

N° d'ordre: 11/2013-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE 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 : M^r RABHI Lyes

Thème

**ANALYSE DE MICROPOLLUANTS
ORGANIQUES DANS L'AIR**

Soutenue publiquement, le 29/01/2013 devant le Jury composé de :

<i>M^r Y. FOUJIL-CHERIF</i>	<i>Professeur</i>	<i>à U.S.T.H.B.</i>	<i>Président</i>
<i>M^r N. YASSAA</i>	<i>Professeur</i>	<i>à U.S.T.H.B.</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>M^r L. HAMMAL</i>	<i>Maître de Conférences A</i>	<i>à U.S.T.H.B.</i>	<i>Examineur</i>
<i>M^r A. KHELIFI</i>	<i>Maître de Conférences A</i>	<i>à U.S.T.H.B.</i>	<i>Examineur</i>

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle de la Faculté des Sciences (Chimie) à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) sous la direction de Monsieur **N. YASSAA**, Professeur à l'USTHB et Directeur du Centre de Développement des Energies Renouvelables C.D.E.R.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur le Professeur **A. BAALIOUAMER** Directeur du Laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle de la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B. de m'avoir accueilli dans son laboratoire, sans oublier son aide précieuse et ses encouragements.

Je prie Monsieur **Y. FOUJIL-CHERIF**, Professeur à l'USTHB, qui me fait l'honneur de présider le jury de thèse, d'accepter mes plus vifs remerciements.

Je tiens à remercier très chaleureusement Messieurs **A. KHLIFI**, Maître de Conférences classe A à l'USTHB et **L. HAMMAL**, Maître de Conférences classe A à l'USTHB d'avoir acceptés de participer au jury.

Toute ma gratitude et mes sincères remerciements à Mr **R. LADJI** Maître de Recherche classe B qui m'a aidé à réaliser une grande partie de mon travail sur l'analyse de quelque filtre par CG/SM.

J'exprime mes remerciements à Mr **K.ASSAMI**, Mr **L. GACEM**, Mr **A. BOUMECHHOUR**, **I. CHEMAT** et à Mr **R. GAROUDJ** 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 associer à ces remerciements l'ensemble de mes amis dont le soutien, les encouragements ont été pour moi d'un grand réconfort. Merci à **ADLANE**, **AMINE**, **BRAHIM**, **SIDALI**, **ABDELKADER**, **MOKHTAR**, **RAFIK**, **ABDELHAK**, **MOHAMED**, **NAZYM**, **KARIM**, **LILA**, **FATMA** et **IMENE**.

Je voudrais remercier du plus profond de mon cœur ma mère, ma sœur et mon frère, pour leur soutien inconditionnel depuis le début de ma scolarité et qui, durant ces trois

dernières années, ont su m'épauler, me conseiller et m'encourager pour mener à bien ce projet.

Les dernières lignes seront pour Mr *N. YASSAA*, que je remercie encore une fois pour sa patience et ses encouragements qui m'ont permis d'avancer et de mener ce projet qui me tenait vraiment à cœur.

La pollution atmosphérique est un sujet de préoccupation majeur au XXI^{ème} siècle, elle correspond à la modification de la concentration moyenne naturelle d'une espèce chimique gazeuse ou particulaire dans l'atmosphère pouvant engendrer un dérèglement des écosystèmes, du climat et/ou un danger pour la santé. En 2002, l'agence Européenne de l'Environnement évalue à 40 millions le nombre de personnes, vivant dans 115 grandes villes, exposées à des concentrations de polluants dépassant les seuils de recommandation de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).

La pollution atmosphérique peut être d'origine biogène ou anthropique. Les principales sources naturelles sont : l'érosion éolienne à la surface de la Terre, des océans, les feux, les émissions de gaz biogéniques des écosystèmes et les éruptions volcaniques.

Les émissions anthropiques sont d'origines plus diverses. Elles sont essentiellement engendrées par les combustions des ressources naturelles fossiles (charbon, gaz, pétrole) ou de la biomasse et à l'évaporation de solvant et autres produits volatils.

L'historique de la pollution troposphérique peut se résumer en deux grandes étapes. Une première phase préindustrielle et une seconde période débutant à la fin du XIX^{ème} siècle associée à l'émergence de l'utilisation massive de combustibles fossiles tels que le charbon dans un premier temps puis du pétrole par la suite.

Durant la période préindustrielle, la pollution atmosphérique était principalement d'origine naturelle. La seconde période a vu une dégradation de la qualité de l'air due aux activités anthropiques.

La principale cause de la pollution atmosphérique en milieu urbain algérien est la densité du réseau routier qui supporte le trafic d'un parc automobile en croissance constante ces dix dernières années, 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 de la fraction organique de l'aérosol atmosphérique afin d'évaluer leurs sources et leurs impacts sur l'environnement. Ainsi les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et les alcanes lourds présents dans l'atmosphère ont été étudiés dans quatre sites représentant un site résidentiel (El-Mouradia),

un site urbain (Bab El Oued) exposé directement aux fumées de l'usine de tabac, et deux autres sites situés à l'intérieur de l'usine de tabac.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres. Le premier chapitre présente un envoi bibliographique sur les aérosols et leurs effets sur le climat, la santé et l'environnement, les composés organiques volatiles (COVs) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). La partie expérimentale est détaillée dans le deuxième chapitre en décrivant les sites d'échantillonnage, les méthodes de collecte d'échantillon ainsi que les méthodes d'extraction, de purification et d'analyse utilisées.

L'analyse qualitative et quantitative par GC/MS des HAPs et des n-alcanes dans l'air à l'intérieur de l'usine de tabac et dans l'air ambiant dans des sites résidentiel et urbain est traité dans le troisième chapitre. La source d'émission et la toxicité des particules seront également discutées dans cette partie de travail.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude des émissions des feuilles d'arbre se trouvant au bord de la route et exposées quotidiennement à la pollution automobile. Les composés organiques contenus dans la fraction volatile ont été extraits par la microextraction en phase solide et analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

LISTE DES ABREVIATIONS

ASE	: Extraction accélérée au solvant.
ASTDR	: Agence for Toxic Substances and Disease Registry.
BTEX	: Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes.
CCN	: Cloud Condensation Nuclei.
CFC	: Chlorofluorocarbures.
COVs	: Composés Organiques Volatiles.
COSV	: Composés Organiques Semi-Volatils.
CPI	: Carbon preference index.
CPG	: Chromatographie en phase gazeuse.
DCM	: Dichlorométhane.
DNAPL	: Dense Non Aqueous Liquid Phase.
ETBE	: Ethyl Tertio Butyl Ether.
EEA	: Agence de l'Environnement Européenne.
FID	: Détecteur à Ionisation de Flamme.
GC/MS	: Chromatographie Gazeuse / Spectroscopie de Masse.
HAPs	: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.
HVS	: Pompe à volume moyen.
IARC	: International agency for research on cancer.
IK	: Indices de Kovats.
IPCC	: Intergovernmental Panel on Climate Change.
IR	: Infra Rouge.
MFC	: Mass Flow Controller.
MVS	: Pompe à volume moyen.
MOF	: Extraction assistée par micro-ondes focalisées.
MTBE	: Méthyl Tertio Butyl Ether.
OMS	: Organisation mondiale de la santé.
PAN	: Peroxy Acétyl Nitrate.
PM 10	: Particules de diamètre inférieur à 10 µm.
PTV	: Température programmée de vaporisation.
Site A	: Site d'el mouradia
Site B	: Site à 50 m de l'usine de tabac de bab el ouad (Gouraya Ali).
Site C	: Site à l'intérieur de l'usine de tabac de Bab El Oued.

SFE	: Extraction en fluide supercritique.
SIM	: Single Ion Monitoring.
SNTA	: Société Nationale de Tabacs et Allumettes.
SPME	: Microextraction en phase solide.
SOA	: Aérosol Organique secondaire.
TR	: Temps de rétention.
TIC	: Total Ion Current.
VLE	: Valeur Limite d'Exposition.
VME	: Valeur Maximale d'Exposition.
UCM	: Unresolved Complex Mixture.
UMA	: Unité masse atomique.
US EPA	: Agence Américaine de Protection de l'Environnement.
UV	: Ultra Violet.
WAX-Cn	: Concentration de l'alcane biogénique.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	: Les principales enveloppes du globe terrestre	15
Figure I.2	: 16 HAPs les plus importants selon US EPA	26
Figure I.3	: Trois groupes de HAPs sont à considérer (Fonction de leurs propriétés physico-chimiques).	29
Figure II.1	: L'extraction par soxhlet.	35
Figure II.2	: Principales étapes nécessaires pour l'analyse des HAPs.	36
Figure II.3	: Site d'échantillonnage d'el mouradia (site 1).	38
Figure II.4	: Site d'échantillonnage de bab el ouad (Site 2).	38
Figure II.5	: Sites d'échantillonnages de la salle des masses.	39
Figure II.6	: filtre avant (en blanc) et après (en noire) l'échantillonnage.	41
Figure II.7	: Chromatogramme en sélection d'ion de l'étalon interne (fluoranthène-d10) et de l'étalon externe (fluoranthène et anthracène).	45
Figure II.8	: Chromatogramme en sélection d'ion de l'étalon interne (chrysène-d10).	46
Figure II.9	: Spectre de masse de l'Octadécane (site 1).	46
Figure II.10	: Mécanisme de fragmentation de l'Octadécane de l'étalon interne (20 ng/m ³).	47
Figure II.11	: Illustration de la fraction non résolue par CG/SM (Unresolved Complex Mixture) du site 3 b et c.	49
Figure III.1	: Variation journalière des teneurs PM ₁₀ mesurée dans les sites étudiés.	54
Figure III.2	: Zones des <i>n</i> -alcanes majoritaires pour divers types de sources.	60
Figure III.3	: Distributions des <i>n</i> -alcanes ng/m ³ .	61
Figure III.4	: Contributions des alcanes d'origine végétale au site 1 et 2.	64
Figure III.5	: Chromatogramme de <i>n</i> -alcane site 3 A sans la bosse UCM.	65
Figure III.6	: Chromatogramme de <i>n</i> -alcane site 3 B avec la bosse UCM.	66
Figure IV.1	: Dispositif commercial de SPME fait par Supelco.	71
Figure IV.2	: Modes de mise en œuvre de la SPME (A) : Espace de tête, (B) : Immersion directe.	73
Figure IV.3	: Détermination de l'indice de kovats et de van de tau à partir d'un chromatogramme quelconque.	76
Figure IV.4	: Chromatogramme d'une gamme d'alcane de C ₁₀ à C ₁₅ .	77
Figure IV.5	: Spectre de masse de l'Undécane C ₁₁ H ₂₄ .	78
Figure IV.6	: Chromatogramme des feuilles du pin.	79
Figure IV.7	: Identification d'un composé (α -Terpinolene) des feuilles du pin.	80
Figure IV.8	: Chromatogramme des feuilles du sapin.	81
Figure IV.9	: Identification d'un composé (Germacrene-d) des feuilles du sapin.	81
Figure IV.10	: Répartition relatif des terpènes des feuilles du pin.	82
Figure IV.11	: Répartition relatif des terpènes des feuilles du sapin.	84

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	: Caractéristiques des principaux constituants chimiques gazeux de l'atmosphère.	14
Tableau I.2	: Les grandes familles des COVs.	22
Tableau I.3	: Propriétés physico-chimiques des 16 HAPs prioritaires.	28
Tableau II.1	: Description de l'usine de tabac de Bab El Oued (site 2).	40
Tableau II.2	: Etalons internes utilisés et leurs temps de rétention.	41
Tableau II.3	: Conditions d'analyse CG/SM pour les sites 1 et 3.	42
Tableau II.4	: Conditions d'analyse CG/SM du site 2.	43
Tableau II.5	: Temps de rétention des HAPs identifié (site 1).	44
Tableau II.6	: Les n-alcanes identifiés sur le site 1.	48
Tableau III.1	: Granulométrie des PM ₁₀ de différents sites étudiés.	52
Tableau III.2	: Concentrations (ng/m ³) des HAPs des différents sites étudiés.	56
Tableau III.3	: Rapports diagnostiques des sources d'émissions des HAPs.	59
Tableau III.4	: Concentrations (ng/m ³) des n-alcanes.	62
Tableau III.5	: Rapport diagnostique des n-alcanes.	66
Tableau IV.1	: Les fibres de la SPME disponibles dans le commerce.	72
Tableau IV.2	: Condition d'analyse des feuilles du pin et du sapin par GC/SM.	74
Tableau IV.3	: Temps de rétention des alcanes injecte sur une colonne capillaire.	78
Tableau IV.4	: Identification des composés des feuilles du pin.	83
Tableau IV.5	: Identification des composés des feuilles du sapin.	84

Table des Matières

REMERCIEMENT	1	
INTRODUCTION GENERALE	3	
Liste des Abréviations	5	
Liste des figures	7	
Liste des tableaux	8	
Sommaire	9	
CHAPITRE I : GENERALITES		
I.1.	L'ATMOSPHERE	13
I.1.1.	Composition chimique de l'atmosphère	13
I.1.2.	Les différentes couches de l'atmosphère	14
I.2.	LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE	16
I.2.1.	Généralités	16
I.2.2.	Principaux phénomènes	17
	• Acidification	17
	• Eutrophisation	17
	• Pollution photochimique	17
	• Effet de serre	18
	• Appariement de l'ozone troposphérique	18
I.3.	LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUE	19
I.3.1.	Généralités	19
I.3.2.	Les sources des aérosols	19
I.3.3.	Composition chimique des aérosols	20
I.3.4.	Répartition des aérosols sur le globe	20
I.3.5.	Impact atmosphérique des aérosols	21
I.4.	LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS	22
I.4.1.	généralités	22
I.4.2.	Principaux sources des COVs	23
	• Des transports	23
	• Du secteur résidentiel et tertiaire	23
	• Des procédés industriels	23
	• Du secteur de l'agriculture et des forêts	24
I.4.3.	Toxicités des COVs	24

I.4.4.	Impact des COVs	24
I.5.	LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAPs)	25
I.5.1.	Généralités	25
I.5.2.	Origine des HAPs	26
I.5.3.	Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures	27
	• Propriétés physiques	27
	• Propriétés chimiques	28
I.5.4.	Formation des HAPs	29
I.5.5.	Toxicité des HAPs	30
	• Toxicité aigue	30
	• Toxicité chronique	30
I.5.6.	Réglementations	31
	Référence	31

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE: ANALYSE DES AEROSOLS

II.	PARTIE EXPERIMENTALE	34
II.1.	GENERALISATION SUR LA METHODE D'ANALYSES	34
II.1.1.	Préparation des échantillons	34
II.1.2.	l'Extraction	34
II.1.3.	La méthode soxhlet	35
	• Concentration	36
	• Purification	36
II.2.	ECHANTILLONNAGE	37
II.2.1	Description des sites d'échantillonnage	37
	• Site 1 : à el mouradia	37
	• Site 2 : à 50 de l'usine de tabac de bab el ouad (site de Gouraya Ali).	38
	• Site 3 : à l'intérieur de l'usine de tabac (site de Gouraya Ali) (niveau du rez de chaussée)	39
	• Site 4 : à l'intérieur de l'usine de tabac (site de Gouraya Ali) (tous les niveaux de l'usine).	39
II.2.2	Principales étapes utilisées pour l'extraction des filtres	40
II.3.	METHODE D'IDENTIFICATION DES HAPs ET DES ALCANES	43
II.3.1.	HAPs	43
II.3.2.	Alcanes	46

Référence	50
-----------	----

CHAPITRE III : ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES AEROSOLS.

	INTRODUCTION	52
III.1.	ANALYSE DES PARTICULES PM₁₀ DANS L'ATMOSPHERE ALGEROISE.	52
III.1.1	TENEUR JOURNALIERE EN PM₁₀.	52
III.2.	ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES N-ALCANES ET HAPs	55
III.2.1.	Les Hydrocarbures aromatiques polycycliques HAPs.	55
III.2.1.1	Outils d'identification des sources des HAPs.	57
	<ul style="list-style-type: none"> • Le benzo (a) pyrène équivalent. • Répartition globale des HAPs. 	58 58
III.2.2.	Analyse qualitative et quantitative des <i>n</i> -alcanes.	60
	<ul style="list-style-type: none"> • Le carbone préférence index CPI • Sources des alcanes biogéniques • Le mélange complexe non résolu (Unresolved Complex Mixture (UCM)) 	63 63 65
	Référence	67

CHAPITRE IV : ANALYSE DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILES BIOGENIQUES PAR SPME

	INTRODUCTION	70
IV.1.	APPLICATION DE LA MICROEXTRACTION EN PHASE SOLIDE (SPME)	70
IV.1.1.	Introduction à la SPME.	70
IV.1.2.	Dispositif de la SPME	71
IV.1.3.	Fibre de la SPME	71
IV.1.4.	Techniques d'utilisation de la SPME	72
IV.1.5.	Types d'extraction de la fibre	72
IV.1.6.	Avantage et inconvénient de la SPME	73
IV.2.	ANALYSE CG ET IDENTIFICATION DES COVB	74
IV.2.1.	Analyse chromatographique	74
IV.2.2.	Choix de la fibre	75
IV.2.3.	Identification	75

IV.3.	PARTIE EXPERIMENTALE	76
IV.3.1.	Analyse par CG/SM d'une gamme d'alcane	77
IV.3.2.	Analyse des feuilles des pins/sapins par la méthode HS/SPME et identification des composés	79
	• Pour les feuilles de pin	79
	• Pour les feuilles du sapin	80
IV.3.3.	Résultats et discussions	82
IV.3.3.1.	Pour les feuilles du pin	82
IV.3.3.2.	Pour les feuilles du sapin	83
	Référence	85
	Conclusion Générale	87

CHAPITRE I

GENERALITES

I.1. L'ATMOSPHERE:

Pour beaucoup de gens, l'atmosphère, c'est seulement l'air que nous respirons. En réalité, c'est beaucoup plus que cela! C'est un mélange de gaz et de particules qui entourent le globe. Malheureusement pollué, encombré d'oxydes de carbone, de dioxyde de soufre, d'oxydes d'azote et de composés organiques volatils (COVs) divers, rejetés par la nature certes (les forêts, les volcans, l'érosion naturelle), mais surtout par les automobiles, les installations de combustion (qu'il s'agisse de chauffage ou d'incinérateur des déchets ménagers), les industries métallurgique, sidérurgique, pétrochimique...

I.1.1. Composition chimique de l'atmosphère :

La composition chimique de l'atmosphère comprend pour l'essentiel, de l'azote (78%), de l'oxygène (21%), des gaz rares (Argon, Néon, Hélium...) et dans les basses couches, de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone.

Les constituants de l'air atmosphérique peuvent être classés en deux catégories :

- les constituants comme l'azote, les gaz rares, dont la concentration est constante, tout au moins dans les basses couches de l'atmosphère.
- les constituants dont la teneur varie dans l'atmosphère, tels que le dioxyde de carbone et surtout la vapeur d'eau.

L'ensemble des gaz, dont les proportions restent constantes, forme l'air sec considéré comme un gaz parfait. La composition de l'air sec ainsi que du temps de résidences sont représentés dans le tableau I.1.

Le dioxyde de carbone et l'ozone sont des constituants pouvant subir quelques variations selon le lieu et l'époque. Cependant leur concentration étant faible dans l'atmosphère, ces variations ne modifient pas notablement la composition chimique de l'air sec, ni sa masse molaire (variations considérées donc comme négligeables).

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

Constituants	Formule chimique	Pourcentage volumique %	Temps de résidence moyen dans l’atmosphère
Diazote	N ₂	78,084	15 10 ⁶ ans
Dioxygène	O ₂	20,948	8 10 ³ ans
Argon	Ar	0,934	Infini
Dioxyde de carbone	CO ₂	0,0370	15 ans
Néon	Ne	1,810 10 ⁻³	Infini
Hélium	He	1,810 10 ⁻³	Infini
Méthane	CH ₄	~1,7 10 ⁻⁴	9 ans
Hydrogène	H ₂	~5,0 10 ⁻⁵	10 ans
Protoxyde d’azote	N ₂ O	~3,1 10 ⁻⁵	150 ans
Monoxyde de carbone	CO	~1,2 10 ⁻⁵	2 mois
Ozone	O ₃	2 - 200 10 ⁻⁶	1 à 2 mois
Ammoniac	NH ₃	~0,1 à 1 10 ⁻⁶	20 jours
Dioxyde d’azote	NO ₂	~1 10 ⁻⁷	1 jour
COV	C _x H _y O _z	~0,1 à 1 10 ⁻⁶	Heures – jours
Dioxyde de soufre	SO ₂	~2 10 ⁻⁶	1 jour
Sulfure d’hydrogène	H ₂ S	~2 10 ⁻⁸	1 jour
Vapeur d’eau	H ₂ O	Variable	6 à 15 jours

L'eau, par contre, joue un rôle particulier dans l'atmosphère où elle existe sous trois états : solide, liquide, gazeux. A l'état gazeux, la vapeur d'eau intervient dans des proportions pouvant atteindre 0,1% en Sibérie à 5% dans les régions maritimes équatoriales. D'un point de vue thermodynamique, l'air atmosphérique peut être considéré comme un mélange de deux gaz : l'air sec et la vapeur d'eau.

I.1.2. Les différentes couches de l’atmosphère :

L'atmosphère est maintenue par gravité autour du globe terrestre en rotation; sa pression et sa densité diminuent avec l'altitude. De 700 à 800 km au dessus du niveau de la mer commence le vide interstellaire: au delà, dans l'exosphère, les molécules ne sont plus maintenues par la gravité et s'échappent à travers la magnétosphère dans l'espace (Figure I.1).

Par commodité, on retiendra:

- 0 à 1000 km: atmosphère
- 1000 à 40000 km: exosphère et magnétosphère

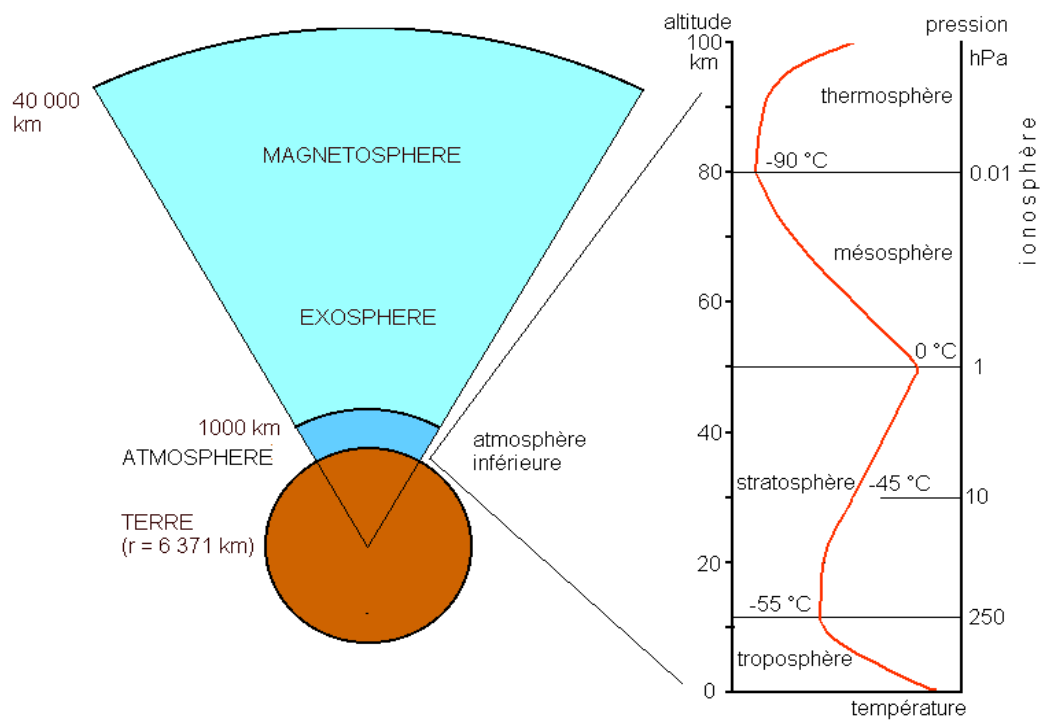


Figure I.1 : Les principales enveloppes du globe terrestre.

Entre 0 et 100 km d'altitude, les variations de température permettent de subdiviser l'atmosphère en plusieurs couches superposées:

- ✓ 0 - 7 km (au pôle) à 16 km (à l'équateur): **la troposphère**, avec des nuages, des précipitations, et des variations notables de pression; la température diminue régulièrement jusqu'à - 55°C; sa limite supérieure est la tropopause. Ses mouvements déterminent les climats.
- ✓ jusqu'à 50 km: **la stratosphère**; la température cesse de diminuer dans la stratosphère inférieure; elle augmente entre 30 et 50 km pour atteindre 0°C au niveau de la stratopause. La vapeur d'eau y est presque absente (pas de nuage), la pression y est très basse (50 hPa à 20 km pour 1013 hPa au niveau de la mer); 95% de la masse de l'atmosphère est située au dessous de 20 km. La couche d'ozone est situées au sommet de la stratosphère inférieure vers 25 à 30 km; les molécules d'oxygène absorbent les ultra-violets courts (au dessous de 0,29 µm) et produisent des atomes libres d'oxygène qui se recombinent aux molécules pour donner l'ozone.

- ✓ 50 à 700 ou 1000 km: **l'ionosphère**: la température y est variable, elle diminue généralement jusqu'à -90°C , mais on a signalé des températures supérieures à 100°C vers 55 km. A partir de 80 km, la température peut atteindre 300°C car les radiations courtes du soleil ne sont pas réémises sous forme de rayonnement de longue longueur d'onde (Infrarouges). Les atomes d'oxygène et d'azote sont ionisés sous l'action des ultra-violetts solaires et des rayons cosmiques et donnent les aurores boréales et australes. Il y a plusieurs zones fortement ionisées qui conduisent l'électricité et réfléchissent les ondes radio vers le sol. L'ionosphère est divisée en mésosphère (50 à 80 km) et thermosphère vers 800 km, on ne compte plus que 10^6 atomes au cm^3 et seulement 1 atome par cm^3 vers 2400 km.

I.2. LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE :

I.2.1. Généralités :

On définit la pollution de l'air comme l'introduction par l'homme, directement ou indirectement dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances présentant des risques pour la santé, les écosystèmes, d'influer sur le climat, de détériorer les biens matériels, de provoquer des nuisances olfactives.

En pratique, il peut s'agir de l'introduction de substances nouvelles ou, cas le plus fréquent, du rejet de composés déjà présents à l'état naturel mais dont nous modifions par nos activités les concentrations dans le milieu aérien. La composition chimique de l'air ambiant résulte en effet essentiellement de processus naturels et ceux-ci peuvent émettre également des substances « polluantes » tels que du dioxyde de soufre et des particules fines (volcanisme, activité biologique des océans et embruns marins, poussières désertiques, etc.), des oxydes d'azote (activité biologique des sols, production lors des orages, etc.), des hydrocarbures (émissions par la végétation, les océans, etc.), de l'ozone (apports d'air en provenance de la stratosphère et réactions photochimiques entre oxydes d'azote et hydrocarbures d'origine naturelle). Les principaux polluants sont le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, les particules, les métaux lourds, les hydrocarbures et les composés organiques volatils, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, le monoxyde de carbone, l'ammoniac, l'ozone et les polluants photochimiques. [2].

I.2.2. Principaux phénomènes :

- **Acidification :**

La pollution acide (ou pluies acides) est liée aux polluants acides (SO_2 , NO_x , NH_3 , HCl , HF) émis par les activités humaines qui retombent en partie à proximité des sources, mais aussi à des centaines, voire à des milliers de kilomètres de leurs sources émettrices. Ces polluants retombent sous forme de retombées sèches ou humides. Pendant le transport, ces polluants se transforment. SO_2 et NO_x se transforment en sulfates (SO_4^{2-}) et en nitrates (NO_3^{2-}) dans le cas où l'atmosphère est sèche, ainsi qu'en acide sulfurique (H_2SO_4) et en acide nitrique (HNO_3) dans le cas où l'atmosphère est humide.

Les retombées acides ont des effets sur les matériaux, les écosystèmes forestiers et les écosystèmes d'eau douce.

- **Eutrophisation :**

L'eutrophisation correspond à une perturbation de l'équilibre biologique des sols et des eaux due à un excès d'azote notamment d'origine atmosphérique (NO_x et NH_3) par rapport à la capacité d'absorption des écosystèmes.

- **Pollution photochimique :**

La pollution photochimique (ou pollution photo-oxydante) est un ensemble de phénomènes complexes qui conduisent à la formation d'ozone et d'autres composés oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, Peroxy Acétyl Nitrate PAN) à partir de polluants primaires (appelés précurseurs) : oxydes d'azote et composés organiques volatils (COVs) et d'énergie apportée par le rayonnement Ultra Violet (UV) solaire. Ces phénomènes ont lieu dans les couches d'air proche du sol et dans la troposphère libre. L'ozone formé à ce niveau est qualifié de "mauvais ozone" en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine et sur les végétaux. L'ozone de la stratosphère (19-30 km d'altitude), au contraire est qualifié de "bon ozone" puisqu'il nous protège du rayonnement UV solaire. De façon surprenante, les concentrations d'ozone mesurées loin des sources des précurseurs (une agglomération par exemple) sont plus élevées que celles mesurées près des sources. En effet, sur une ville par exemple, les émissions de NO (liées au trafic notamment) sont élevées. L'ozone est détruit par le NO. Le NO agit comme un puits d'ozone puisqu'il le consomme. Si le nuage de polluants formé sur la ville se déplace à la campagne, ou les émissions de NO sont moindres, les concentrations d'ozone augmentent puisque l'ozone n'est plus consommé. La pollution photochimique est un phénomène caractéristique des situations estivales anticycloniques.

L'ozone a des effets sur la santé humaine, les écosystèmes forestiers et agricoles, de plus ce phénomène de pollution photo-oxydante est intimement lié à celui des pluies acides.

- **Effet de serre :**

L'effet de serre est un phénomène naturel lié à l'absorption des rayonnements Infra Rouge (IR) de grande longueur d'onde, renvoyés par la surface terrestre, par des composés présents dans l'atmosphère : CO₂, CH₄, H₂O, O₃, N₂O, CFC. Une partie du rayonnement IR n'est pas renvoyé vers l'espace. Il y a donc absorption d'énergie. Cette énergie est transformée en chaleur. La plupart de ces composés sont présents à l'état naturel ce qui a permis le développement et le maintien de la vie sur Terre. La température moyenne sur terre est de 15°C, si l'effet de serre naturel n'existait pas, la température moyenne serait de - 18°C.

Depuis l'ère industrielle, il y a accroissement des concentrations des gaz à effet de serre :

- ✓ CO₂ lié principalement aux combustions industrielles, domestiques et aux transports.
- ✓ CH₄ lié principalement aux pratiques agricoles : riziculture par exemple, élevage.
- ✓ N₂O lié principalement aux pratiques agricoles.
- ✓ CFC (maintenant bannis), HFC, PFC, SF₆.

- **Appariement de l'ozone troposphérique :**

L'ozone est le composé prépondérant dans la haute atmosphère à une altitude de 25 km. L'ozone stratosphérique est qualifié de bon ozone car il absorbe le rayonnement UV solaire et nous préserve ainsi contre le risque de cancer cutané et autres mutations génétiques. Il préserve également l'activité photosynthétique des plantes.

De nombreux composés peuvent détruire l'ozone (OH, H, NO, Cl, Br, HO₂). Une forte corrélation entre le déficit en ozone et les concentrations en ClO a été mise en évidence. La présence des radicaux Cl et ClO dans la stratosphère est liée à l'émission naturelle de chlorure de méthylène par les océans et aux chlorofluorocarbures (CFC) émis par les activités humaines. Les CFC sont des molécules très stables. Ces molécules sont transportées dans la stratosphère où elles libèrent le chlore et perturbent ainsi l'équilibre naturel régissant la présence d'ozone à cette altitude.

Le phénomène de baisse annuelle des concentrations d'ozone est plus marqué au pôle Sud, qu'au pôle Nord en raison de conditions différentes. Au pôle Sud, un vortex apparaît pendant l'hiver. Les températures sont de l'ordre de - 80° à - 100 °C. Les nuages contiennent alors de fins cristaux de glace qui fixent le chlore sous forme de HCl et de NO₂ClO. Dès que le soleil réapparaît, le rayonnement UV libère les radicaux Cl et ClO qui réagissent avec l'ozone rapidement. Par contre au pôle Nord, il n'y a pas formation de Vortex mais formation d'une multitude de trous.

La baisse des concentrations d'ozone de la stratosphère pourrait avoir des effets climatiques et biologiques.

I.3. LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUE :

I.3.1. Généralités:

Présents naturellement depuis toujours dans l'air, les aérosols interviennent de plus en plus dans les activités liées à nos sociétés industrielles et urbaines [3].

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

La définition du terme aérosol est différente selon les auteurs. Certains définissent par exemple, un aérosol comme étant la suspension dans un milieu gazeux, de particules solides ou liquides, ou bien d'un ensemble liquide-solide, présentant une vitesse de chute négligeable dans l'air. Dans les conditions normales, ceci correspond à des particules de diamètre inférieur à 100 μm [4].

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

Les aérosols atmosphériques jouent un rôle important dans la modification des conditions de vie sur la Terre. D'une part, ils contribuent à l'évolution du climat en intervenant sur le bilan radiatif terrestre. D'autre part ils peuvent être nocifs pour la santé humaine. Ces deux notions sont directement liées aux caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol.

I.3.2. Les sources des aérosols :

On distingue les particules primaires, directement émises dans l'atmosphère, des particules secondaires formées à partir des processus de nucléation et de condensation. Les sources peuvent être d'origine naturelle ou anthropique.

Une part importante des aérosols atmosphériques est d'origine naturelle. A titre d'exemple de sources primaires, on peut citer principalement l'érosion de poussières sous l'action du vent, la formation d'aérosols marins libérées par l'éclatement à la surface de l'océan de bulles d'air formées lors du déferlement des vagues, les éruptions volcaniques ou encore

les aérosols biogéniques de manière générale. La formation des nuages, brouillards ou brumes est liée à la condensation de vapeur d'eau sur les aérosols (les CCN, Cloud Condensation Nuclei en anglais). Les hydrométéores ainsi formées sont donc des particules secondaires.

Les aérosols d'origine anthropique proviennent, quant à eux, principalement du trafic routier et des différentes activités industrielles. Cependant, on pourrait noter également tous les processus de combustion tels que les feux de bois, qui ont eu par le passé des conséquences sanitaires désastreuses, ou encore la fumée de cigarettes.

L'émission de composés organiques volatils (COVs) d'origine anthropique est une source d'aérosols secondaires. En effet, ces COVs peuvent être oxydés dans l'atmosphère pour donner naissance à des composés dont la pression de vapeur saturante est suffisamment faible pour former des aérosols secondaires par des processus de condensation sur des particules existantes [5-6].

I.3.3. Composition chimique des aérosols :

Parmi les espèces primaires, on peut citer le carbone-suie, le sable ou les espèces organiques primaires. Pour les espèces secondaires, on distingue principalement les aérosols inorganiques des aérosols organiques. Les principales espèces inorganiques simulées dans les modèles d'aérosols sont les sulfates, les nitrates, les chlorates, l'ammonium et le sodium. Les aérosols organiques secondaires (SOA) sont essentiellement des aromatiques, mais peuvent aussi comprendre des pinènes, des alcènes ou des alcanes. Les espèces organiques pouvant mener à la formation des SOA sont issues des COVs (COSV, composés organiques semi-volatils), et principalement des monoterpènes, mais de plus en plus d'études tendent à montrer l'importance et à tenir compte des composés issus des isoprènes [7]. Et du benzène [8-10]. Les processus de formation des SOA peuvent suivre des schémas chimiques complexes, dont beaucoup restent encore inconnus. La formation des SOA in situ est surtout mal comprise, les composants des SOA ayant été étudiés principalement dans des expériences en chambre confinée [11-12].

I.3.4. Répartition des aérosols sur le globe :

La composition chimique des aérosols est évidemment différente d'une région du globe à une autre, de par ses sources d'émissions et son climat. Les poussières sont essentiellement émises dans les zones désertiques, le Sahara étant la source la plus forte, vient ensuite le désert de Gobi comprise entre le nord de la Chine et le sud de la Mongolie. Le sulfate se retrouve principalement dans les pays industrialisés de l'hémisphère nord. Les

concentrations d'aérosols carbonés sont les plus élevées en Asie et en Europe de l'Est, tandis que la contribution des régions où les feux de biomasse sont importants est visible en Amérique du Sud, en Afrique et en Asie du Sud. On remarquera que la contribution à l'épaisseur optique la plus forte est globalement celle du sulfate (sauf au-dessus de l'Afrique, où les poussières ont un impact plus fort).

I.3.5. Impact atmosphérique des aérosols :

La participation des aérosols dans les processus physico-chimiques de l'atmosphère est désormais reconnue. Toutefois, les différents rôles qu'ils jouent dans le compartiment atmosphérique sont encore loin d'avoir été complètement élucidés et l'évaluation de leurs effets demeure entourée de grandes incertitudes (IPCC, 2001).

Les particules atmosphériques sont responsables de la majorité de la diffusion de la lumière observée notamment lors des épisodes de pollution urbaine, ayant pour conséquence la réduction de visibilité et la diminution du contraste [4]. Par ailleurs, les particules carbonées, qui constituent la majorité de l'aérosol urbain, absorbent aussi en partie la lumière émise par le soleil.

- ✓ Les aérosols dans l'atmosphère peuvent directement influencer le climat. En effet, les aérosols, selon leur composition chimique absorbent ou réfléchissent les radiations solaires et contribuent à la fois au réchauffement et au refroidissement du climat. Malgré les incertitudes, il semble que les aérosols ont un effet global de refroidissement (IPCC, 2001).
- ✓ Les particules interviennent également indirectement dans les mécanismes climatiques. En jouant le rôle de noyaux de condensation, les particules favorisent la formation des nuages, et modifient ainsi le rapport des intensités lumineuses réfléchies et transmises (phénomène d'albédo) des gouttelettes, et donc les conditions d'irradiation lumineuse.
- ✓ Les particules participent également aux processus physico-chimiques atmosphériques en tant que support pour les réactions chimiques qualifiées alors d' « hétérogènes ». Ces réactions peuvent avoir lieu entre une molécule présente en phase gazeuse et la surface d'une molécule directement, ou entre une molécule en phase gazeuse et une molécule adsorbée à la surface d'une particule.

I.4. LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS :

I.4.1. Généralités :

Selon l'Agence américaine de protection de l'environnement, l'US EPA «on appelle composé organique volatil (COV) tout composé organique qui, une fois libéré dans l'atmosphère, peut y demeurer pendant un temps suffisamment long pour participer à des réactions photochimiques. Bien qu'il n'y ait pas de démarcation nette entre les composés volatils et non volatils, les composés qui s'évaporent rapidement aux températures ambiantes constituent la part principale des COVs. La quasi totalité des composés organiques qui peuvent être considérés comme des COVs ont une tension de vapeur supérieure à 0,1 mm Hg à 20°C sous une atmosphère» [13]. Le tableau I.2 regroupe les principales familles des COVs.

Tableau I.2 : Les grandes familles des COVs.

Familles de composés	Exemples
Hydrocarbures Aliphatiques	Heptane, hexanes, pentane ...
Hydrocarbures aromatiques	Benzène, toluène, éthylbenzène, et xylène (BTEX)
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	Benzo(a)Pyrène
Alcools	Ethanol, méthanol, butanol,
Cétones	Acétone, méthyléthylcétone, cyclohexanone
Ester	Acétate d'éthyles, de butyles, d'isopropyles
Chlorés	Perchloréthylène, trichloréthylène, dichlorométhane
Composés azotés	Amines, nitriles
Composés soufrés	Mercaptans, diméthylsulfure ...
Ethers	1,4-dioxane
Aldéhydes	Formaldéhyde

I.4.2. Principaux sources des COVs :

Il existe différents types de COVs : les composés d'origines anthropique, biogénique, ou mixte et les composés pouvant résulter d'une activité photochimique. Les COV sont des polluants primaires et secondaires.

Les émissions de COVs sont estimées à environ 1 milliard de tonnes par an dans le monde. Les émissions d'origine naturelle représentent environ 90% des émissions totales. Elles proviennent majoritairement de la fermentation, des fuites de gaz naturel et de la végétation.

Le reste des émissions est d'origine anthropique et provient généralement des industries, des solvants et des transports.

Les COVs proviennent essentiellement :

- **Des transports :**

Une des principales sources de pollution est due aux émissions par les véhicules légers et les poids lourds (30% environ). Les COVs émis proviennent des gaz d'échappement et de l'évaporation du carburant. Parmi ces COVs on retrouve :

- les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) qui sont considérés comme des témoins de la pollution automobile car ils sont majoritairement présents dans les carburants et solvants pétroliers [14-16].

- les alcanes qui sont souvent associés à la pollution occasionnée par les véhicules diesels [17-18].

- l'isoprène (composé d'origine mixte) qui est présent également dans les essences,

- les additifs (éthers) tels que le MTBE (Méthyl TertioButhyl Ether) et l'ETBE (Ethyl TertioButhyl Ether) qui sont introduits dans la formulation des essences et qui sont susceptibles de se retrouver dans les gaz d'échappements des véhicules [19].

- **Du secteur résidentiel et tertiaire :**

L'utilisation domestique et artisanale de solvants, de peintures, dégraissants, désinfectants, ... conduit à l'émission massive de COV [20]. Parmi ces composés, on retrouve des composés carbonylés et des composés chlorés, excellents solvants pour un grand nombre de substances synthétiques ou naturelles.

- **Des procédés industriels :**

Les composés chlorés, notamment le dichlorométhane, servent de solvant d'extraction dans les industries alimentaires et pharmaceutiques. Les composés carbonylés sont également

utilisés dans l'industrie des plastiques, des peintures, et aussi au sein des usines d'incinération [21].

- **Du secteur de l'agriculture et des forêts :**

Ce secteur essentiellement composé de sources biogéniques, comprend de nombreux composés organiques volatils : les terpènes, émis principalement par la végétation [22]. L'isoprène qui provient des arbres à feuilles caduques et de certaines plantes [23]. Les aldéhydes émis par les plantes, les insectes, les excréments animales, la combustion de la biomasse; et les alcanes [24].

I.4.3. Toxicités des COVs :

Sur le plan de la santé, les multiples effets aigus (dus à des concentrations élevées) et chroniques (dus à de faibles concentrations, mais à des expositions répétées et/ou de longue durée) affectent des organes cibles divers suivant la nature des produits incriminés et la voie d'exposition (respiratoire, cutanée, oculaire, digestive). Ainsi, certains composés organiques tels que les aromatiques, les oléfines provoquent des irritations des yeux. Les aldéhydes sont de puissants irritants des muqueuses. Certains COVs sont cancérigènes pour l'homme de façon avérée (par exemple le benzène), probable (1,3- butadiène) ou potentielle (styrène) [25].

I.4.4. Impact des COVs:

La pollution due aux émissions de COVs peut être approchée de manière globale suivant ses effets directs ou indirects sur l'homme et le milieu récepteur.

Les effets directs des COVs sur la santé sont divers. Ils possèdent un pouvoir irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires variable selon le composé. Ils peuvent également entraîner différentes pathologies telles que des troubles cardiaques, digestifs et du système nerveux ainsi que des maux de tête. De plus, ils peuvent être cancérigènes, tératogènes et mutagènes par inhalation ou contact avec la peau. Les pathologies observées dépendent de la durée, de la fréquence et des concentrations d'exposition (toxicité chronique ou aiguë). L'impact sur le milieu naturel est également important.

Afin de protéger les individus en contact avec de telles substances, des valeurs guides de concentration dans les ambiances de travail ont été définies :

- ✓ La VLE : Valeur Limite d'Exposition, qui est la teneur maximale ne pouvant être dépassée pendant plus de 15 minutes. Elle vise à prévenir les effets toxiques aigus chez les travailleurs.

- ✓ La VME : Valeur Maximale d'Exposition, qui est la teneur pondérée pour 8h/j et 40h/semaine de travail.

Elle vise essentiellement à protéger les travailleurs des effets de l'exposition chronique en ambiance de travail.

Concernant les effets indirects, les COVs contribuent à l'accroissement de la concentration en ozone dans la basse atmosphère (troposphère) par dérèglement du cycle de Chapman. Bien que la présence d'ozone soit indispensable dans la haute atmosphère, ses conséquences dans la troposphère sont dramatiques. En effet, l'ozone est un gaz à effet de serre notoire et engendre de nombreux effets indésirables sur la santé et l'environnement. Certains COVs ont également une influence directe sur l'effet de serre, notamment les chlorofluorocarbures (CFC) [26].

I.5. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAPs) :

I.5.1. Généralités :

Les HAPs constituent une classe de composés organiques particulière et probablement la plus étudiée en raison de leur caractère cancérigène et mutagène. Ce sont des molécules relativement stables constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène organisés en cycles aromatiques accolés entre eux. Compte tenu de leur stabilité dans l'environnement et de leur toxicité, 16 d'entre eux (figure I.2) ont été déclaré comme polluants prioritaires par l'US-EPA (agence de protection de l'environnement des états unis) et par l'EEA (agence de l'environnement européenne) (IARC, 1987).

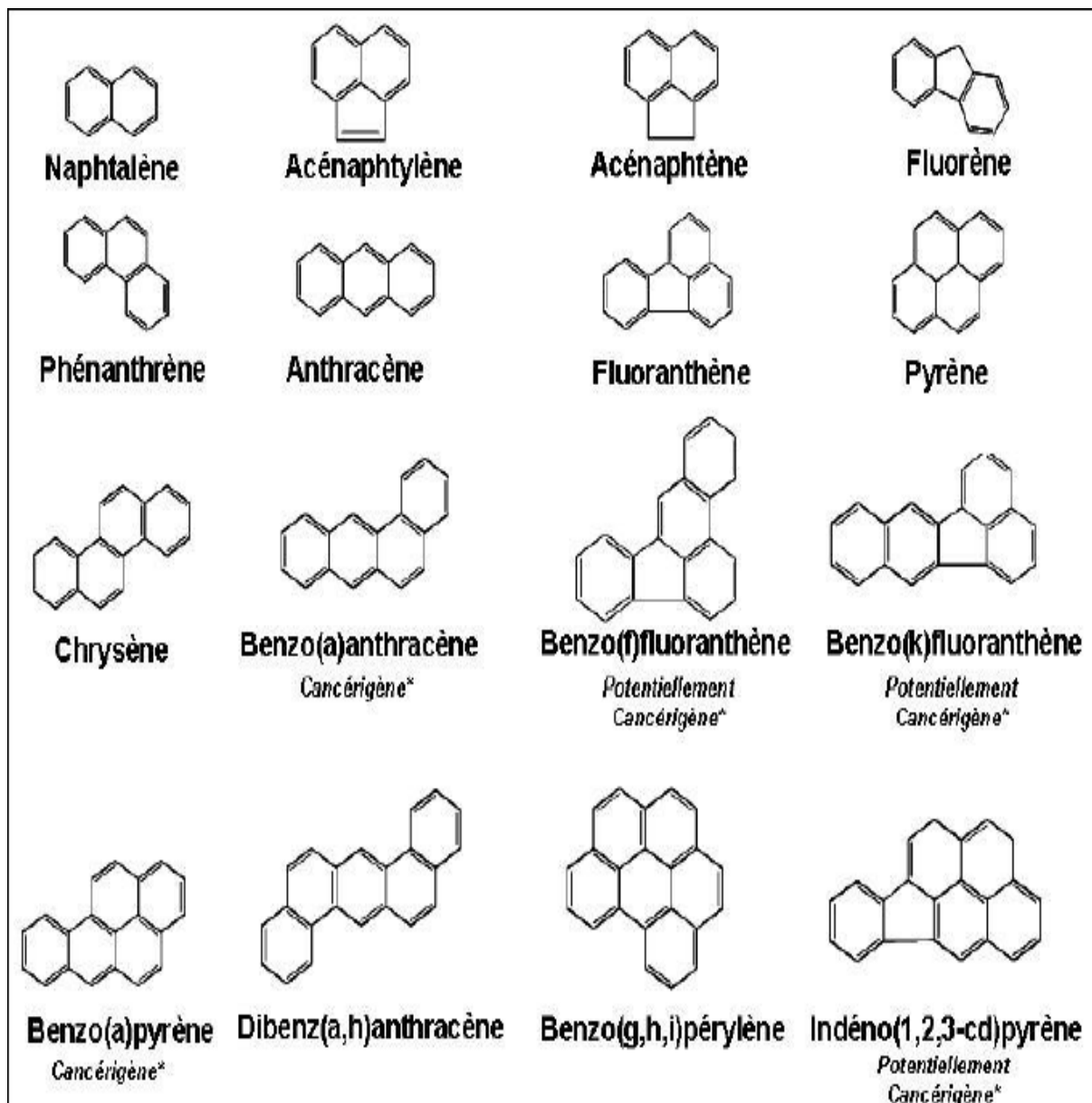


Figure I.2 : 16 HAPs les plus importants selon US EPA.

I.5.2. Origine des HAPs :

Les HAPs sont en général présents dans l'environnement sous forme de mélanges. Ils sont généralement produits lors de la combustion incomplète des matières organiques ou des processus de pyrolyse [27-28].

Ils peuvent être d'origine naturelle et sont notamment produits lors des feux de forêts et des éruptions volcaniques [29]. Mais les principales sources de pollution par les HAPs sont anthropiques: combustion des matières fossiles (Charbon, fuel, pétrole), transport routier et fluvial, certaines activités industrielles, fuites de produits pétroliers, fumée de cigarette, produits alimentaires fumés (Poissons, viandes)... [30-31].

En résumés les principales sources des HAPs dans l'environnement sont:

- ✓ Les moteurs à combustion interne et notamment ceux des véhicules.
- ✓ le chauffage domestique.
- ✓ l'industrie pétrolière et les procédés industriels d'élaboration du charbon (cokeries, liquéfaction du charbon).
- ✓ la combustion en incinérateurs, où la production d'HAPs est favorisée par les températures élevées et les faibles taux d'aération.

I.5.3. Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures :

Le transport et la répartition des HAPs dans l'environnement dépendent notamment de leurs propriétés physico-chimiques, à savoir la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur, la constante de Henry, le coefficient de partage octanol/eau et le coefficient de partage du carbone organique.

- **Propriétés physiques :**

Le tableau I.3 présente les principales caractéristiques des 16 HAPs classés prioritaires par l'US-EPA.

De manière générale, la plupart des HAPs sont peu volatils, très peu solubles dans l'eau, peu mobiles dans le sol car facilement adsorbés. Ces substances sont stables (hydrolyse négligeable) mais leur biodégradabilité varie fortement selon les conditions du milieu.

La tension de vapeur saturante des HAPs diminue au fur et à mesure que la masse molaire moléculaire augmente tandis que la solubilité dans l'eau varie en fonction de la complexité de la structure moléculaire. En général, les HAPs ont une faible solubilité, comprise entre 30 mg/l pour les composés légers et 10^{-4} mg/l pour les plus lourds.

La constante de Henry (KH) est un coefficient qui exprime le ratio de la concentration dans l'air et dans l'eau à l'équilibre. Le coefficient de partage du carbone organique (Koc) indique la propension des HAPs à se lier à la matière organique du sol ou du sédiment. Le coefficient de partage octanol/eau (Kow) permet d'estimer la migration des HAPs vers des lipides. Ces propriétés sont fortement corrélées à la masse molaire moléculaire du HAPs considéré.

La faible hydro solubilité des HAPs et leur masse volumique, supérieure à 1, permet de les classer dans la famille des phases liquides non aqueuses (DNAPL : dense non aqueous liquid phase).

Etant hydrophobes, liposolubles et généralement volatils, les HAPs ont tendance à s'adsorber sur les matrices solides et notamment les matières organiques [32-34].

Tableau I.3: Propriétés physico-chimiques des 16 HAPs prioritaires [35].

NOM	N°CAS	M	D	S	Log K _{ow}	Log K _{oc}
Naphtalène	91-20-3	128,2	1,162	32	3,3	3,15
Acénaphtylène	208-96-8	152,2	1,194	3,93	4,07	1,4
Acénaphène	83-32-9	154,2	1,024	3,42	3,98	3,66
Fluorène	86-73-7	166,2	1,203	1,9	6,58	6,2
Phénanthrène	85-01-8	178,2	1,172	1	4,45	4,15
Anthracène	120-12-7	178,2	1,240	0,07	4,45	4,15
Fluoranthène	206-44-0	202,3	1,236	0,27	4,9	4,58
Pyrène	129-00-0	202,3	1,271	0,16	4,88	4,58
Benzo(a) Anthracène	56-55-3	228,3	1,174	0,0057	5,61	5,3
Chrysène	218-01-9	228,3	1,274	0,06	5,16	5,3
Benzo(b) Fluoranthène	205-99-2	252,3	-	0,001	6,04	5,74
Benzo(k) Fluoranthène	207-08-9	252,3	-	0,0008	6,06	5,74
Benzo(a) Pyrène	50-32-8	252,3	1,282	0,0038	6,06	6,74
Dibenzo(ah)Anthracène	53-70-3	278,3	1,252	0,0005	6,84	6,52
Benzo(ghi)pérylène	191-24-2	276,3	-	Insoluble	6,5	6,2
Indéno(1,2,3,cd)Pyrène	193-39-5	276,3	-	0,0008	6,58	6,2

(M : masse molaire, D : densité, S : solubilité, Log K_{ow} coefficient de partage octanol/eau, Log K_{oc} : coefficient de partage du carbone organique).

• **Propriétés chimiques :**

Les HAPs peuvent être classés en trois groupes (Figure I.3) basés sur le nombre de cycles aromatiques qu'ils contiennent et leurs masses molaires moléculaires :

- ✓ HAPs de faibles masses molaires moléculaires (de l'ordre de 152-178 g/mol, soit 2 à 3 cycles) : Naphtalène, Acénaphtylène, Acénaphène, Fluorène, Anthracène et Phénanthrène – solubilité et volatilité la plus élevée.

- ✓ HAPs de masses molaires moléculaires intermédiaires (de l'ordre de 202 g/mol, 4 cycles) : Fluoranthène, Pyrène.
- ✓ HAPs à masses molaires moléculaires élevées (de l'ordre de 228-278 g/mol, soit 4 à 6 cycles): Benzo (a) Anthracène, Chrysène, Benzo (a) Pyrène.
Benzo(b) Fluoranthène, Dibenzo (ah) Anthracène, Benzo(k) Fluoranthène.
Benzo (ghi) Pérylène, Indéno (1, 2,3, cd) Pyrène – sorption la plus forte.

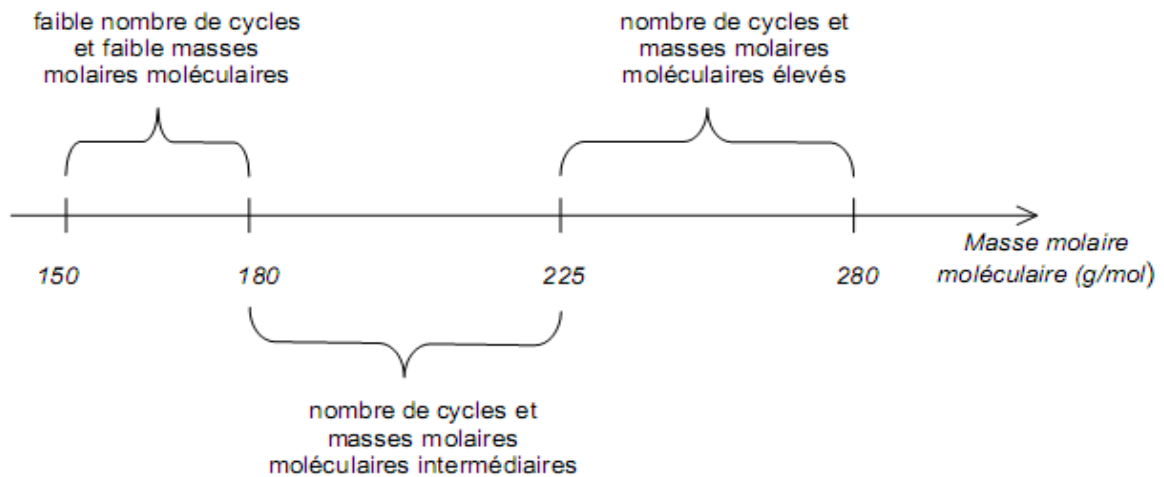


Figure I.3 : Trois groupes de HAPs sont à considérer (Fonction de leurs propriétés physico-chimiques).

I.5.4. Formation des HAPs :

Les HAPs sont formés en grande majorité par la pyrolyse (décomposition thermique) et la pyrosynthèse (recombinaison en produits nouveaux) lors de la combustion incomplète des matières organiques tels que les combustibles fossiles ou plus généralement les matières composées de C et H.

Dans l'atmosphère, les HAPs de 2 ou 3 cycles sont sous forme gazeuse, alors que les HAPs de 4 à 6 cycles sont sous forme particulaire dont 70 % sont adsorbés sur des particules ultrafines (<0,5 μm). Certains HAPs de 3 et 4 cycles (Anthracène, Phénanthrène, Pyrène, Fluoranthène) se retrouvent à la fois dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire. En raison de leur caractère hydrophobe, liposoluble et volatil, les HAPs ont tendance à s'adsorber sur les matrices solides, et en particulier sur les matières organiques.

I.5.5. Toxicité des HAPs :

- **Toxicité aigue :**

Les HAPs contribuent fortement à la réduction du développement de tous les organes et de plus à une pigmentation locale de la peau. L'exposition simultanée aux HAPs et aux UV peut provoquer une dermatite photo-toxique accompagnée de conjonctivite. Cette toxicité est très modérée et aucun cas de décès n'a été rapporté.

Les HAPs peuvent être à l'origine d'irritations pulmonaires et d'eczéma et de troubles de l'immunité avec en particulier une diminution des immunoglobulines G et A sériques qui a été rapportée chez des salariés travaillant dans une fonderie [36].

- **Toxicité chronique :**

Des études épidémiologiques ont montré une association entre des niveaux d'expositions professionnelles élevés aux HAPs chez les salariés de certains secteurs industriels (cokerie, fonderie, utilisation de dérivés de houille...) et une augmentation des risques de cancer du poumon, de la vessie et de la peau [37-40].

Des effets tératogènes et toxiques pour le fœtus ont été mis en évidence chez l'animal. Chez l'homme, des études sont actuellement en cours.

I.5.6. 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 [41]. 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 $40 \mu\text{g.m}^{-3}$ [42].

Référence :

- [1] R. Delmas, G. Mégie, et V.-H Peuch, (2005). Physique et chimie de l'atmosphère, *Edition Belin*, P 640.
- [2] C. Elichegaray, S. Bouallala, A. Maitre, M. Ba, (2010). *ADEME Département Surveillance de la Qualité de l'Air. Revue française d'allergologie*, 50:381–393.
- [3] A. Renoux et D. Bouaud, Les Aérosols, (1998). Physiques et Métrologie. *Edition Technique & Documentations, Lavoisier*, Paris.
- [4] B.J. Finlayson-Pitts et J.N.Jr. Pitts, (1986). *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. A Wiley Interscience Publication, *John Wiley & Sons*, New York.
- [5] J.F. Pankow, (1994). *An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. Atmospheric Environment*, 28(2):189-193.
- [6] J.R. Odum, T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R.C. Flagan, et J.H. Seinfeld, (1996). *Gas / particle partitioning and secondary organic aerosol yields. Environmental Science and Technology*, 30(8):2580-2585.
- [7] M. Martin-Reviejo, K. Wirtz, (2005). *Is benzene a precursor for secondary organic aerosol Environmental Science and Technology*, 39: 1045-1054.
- [8] M. Jang, N.M. Czoschke, S. Lee et R.M. Kamens, (2000). *Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions. Science*, 298:814-817.
- [9] N.M. Czoschke, M. Jang et R.M. Kamens, (2003). *Effect of acidic seed on biogenic secondary organic aerosol growth. Atmospheric Environment*, 37:4287-4299.
- [10] M. Claeys, B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M.O. Andreae, P. Artaxo et W. Maenhaut, (2004). *Formation of secondary organic aerosols through photooxydation of isoprene. Science*, 303:1173-1176.
- [11] J.R. Odum, T.P.W. Jungkamp, R.J. Griffin, H.J.L. Forstner, R.C. Flagan, et J.H. Seinfeld, (1997). *Aromatics reformulated gasoline and atmospheric organic aerosol formation. Environmental Science and Technology*, 31:1890-1897.
- [12] R.J. Griffin, D.R. Cocker III, R.C. Flagan, et J.H. Seinfeld, (1999). *Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. Journal of Geophysical Research*, 104(D3):3555-3568.

- [13] P. Le Cloirec, (1998) *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, Ecole des mines de Nantes, Lavoisier-technique et documentation.*
- [14] A.S.H. Prévôt, J. Dommen, M. Baumle, (2000). *Influence of road traffic on volatile organic compound concentrations in and above a deep Alpine valley. Atmospheric Environment*, 34(27), 4719-4726.
- [15] E. Vega, V. Mugica, R. Carmona, and E. Valencia, (2000). *Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model. Atmospheric Environment*, 34(24), 4121–4129.
- [16] A.G. Clark, and Y.H. Ko, (1996). *The relative significance of vehicular emissions and other emissions of volatile organic compounds in the urban area of Leeds, UK. The Science of Total Environment*, 189/190: 401–407.
- [17] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit, (2002). *Measurement of emissions from air pollution sources. 5. Cl-C₃₂ organic compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. Environmental Science and Technology*, 36, 3806-3814.
- [18] W.O. Siegl, R.H. Hammerle, H.M. Herrmann, B.W. Wenclawiak, and B. Luers-Jongen, (1999). *Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle, Atmospheric Environment*, 33(5), 797-805.
- [19] H. Fontaine, (2000). *Les composés organiques volatils dans les gaz d'échappement des automobiles: établissement de profils d'émission représentatifs de différentes conditions de conduite, Thèse de l'école des mines de Douai 3.*
- [20] P. A. Scheff, R. A. Wadden, (1993). *Receptor modeling of volatile organic compounds: Emission inventory and validation. Environmental Science and Technology*, 27 4, 617–625.
- [21] J. Lehotey, and F. Halmo, (1994). *Determination of aliphatic aldehydes C1-C4 in waste gaz by HPLC. Journal of liquid chromatography*, 17 (4): 847-854.
- [22] F.C. Fehsenfeld, J. Calvert, R. Fall, P. Goldan, A.Guenther, C.N. Hewitt, B. Lamb, L. Shaw, M. Trainer, H.H. Westberg, and P. Zimmerman (1992). *Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. Biogeochemical Cycles*, 6, 389–430.
- [23] C. Geron, P. Harley, and A. Guenther, (2001). *Isoprene emission capacity for US tree species. Atmospheric Environment*, 35, 3341-3352.
- [24] D. Morgan, and R.C. Tyler, (1997). *Microchemical method for the identification of volatile pheromones. Journal of chromatography*, 134: 174-177.

- [25] www.ecologie.gouv.fr, (2004). *Réduction des émissions des composés organiques volatils (COV)*.
- [26] M. Popescu, J.-M. Blanchard, C. Jean, (1998). *Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels -Emissions, fumées, odeurs et poussières, Lavoisier-technique et documentation*, Paris.
- [27] J.M. Costes, and V. Druelle, (1997). *Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement : La réhabilitation des anciens sites industriels. Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 52(4):425-437.
- [28] Ineris, (2000). *Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant: six années d'expérience. INERIS-Rapport Annuel Scientifique*.
- [29] N.T. Edwards, (1983). *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment. Journal Environmental Quality*, 12:427-441.
- [30] S.R. Wild, S.P. McGrath, and K.C. Jones, (1990). *The Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH) Content of Archived Sewage Sludge. Chemosphere*, 20(6):703-716.
- [31] I. Feix, et J. Wiart, (1995). *Les micropolluants organiques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines, ADEME*.
- [32] B. Chefetz, A. Deshmukh, P. Hatcher, (2000). *Pyrene sorption by natural organic matter. Environmental Science and Technology*, 34 (14), 2925-2930.
- [33] A. Accardi-Dey, P.M. Gschwend, (2002). *Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments. Environmental Science & Technology*, 36 (1), 21-29.
- [34] Y.M. Zhou, R.X. Liu, H.X. Tang, (2004). *Kinetics study of aqueous sorption of phenanthrene to humic acids and sediments. Journal of Environmental Sciences*, 16 (3), 408-413.
- [35] ATSDR, (1995) (Agence for Toxic Substances and Disease Registry).
- [36] A. Szczeklik, J. Szczeklik, Z. Galuszka, J. Musial, E. Kolarzyk, D. Targosz, (1994). *Humoral immunosuppression. In men exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons and related carcinogens in polluted environments. Environmental health perspectives*, 102(3):302-304.
- [37] C. Bosetti, P. Boffetta, C. La Vecchia, (2007). *Occupational exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons, and respiratory and urinary tract cancers: a quantitative review to 2005. Annals of Oncology*, 18(3):431-446.

- [38] M.R. Chen, P.J. Tsai, Y.F. Wang. (2008). *Assessing inhalatory and dermal exposures and their resultant health-risks for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contained in oil mists in a fastener manufacturing industry. **Environment international**, 34(7):971-975.*
- [39] R.R. Gaertner, G.P. Theriault, (2002). *Risk of bladder cancer in foundry workers: a meta-analysis. **Occupational and environmental medicine**, 59(10):655-663.*
- [40] G. Mastrangelo, E. Fadda, V. Marzia, (1996). *Polycyclic aromatic hydrocarbons and cancer in man. **Environ Health Perspect**, 104(11):1166-1170.*
- [41] *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.*
- [42] *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.*

CHAPITRE II

**PARTIE EXPERIMENTALE
ANALYSE DES AEROSOLS**

II. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. GENERALITES SUR LA METHODE D'ANALYSES :

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 ultérieures.

La quantification des HAPs atmosphériques nécessite donc des méthodes d'analyses particulièrement sensibles et sélectives. Le présent chapitre décrit les différentes étapes nécessaires à la quantification des HAPs issus des échantillons atmosphériques, de la préparation de l'échantillon à son analyse proprement dite.

II.1.1. Préparation des échantillons :

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: l'extraction, la filtration, la purification et la concentration de l'échantillon. Le but de l'ensemble de ces étapes est de disposer d'un échantillon concentré en HAPs, isolé le plus possible de sa matrice environnementale. De plus, pour être satisfaisante, la procédure d'analyse doit minimiser ou au moins contrôler les pertes induites par les différentes étapes.

II.1.2. l'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 [1]. Les techniques souvent utilisées sont : 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), [2] et l'extraction assistée par micro-ondes focalisées (MOF) [3-4], ou encore l'extraction accélérée au solvant (ASE), [5-6]. La désorption thermique est plus spécifique à l'analyse (GC-MS) et à l'adsorbant utilisé (Tenax TA) [7].

II.1.3. La méthode 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 (Figure II.1.). 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 HAP particulaires piégés sur les filtres [8-9] et des HAPs gazeux piégés sur la cartouche de PUF [8-10] ou sur de la résine XAD-2 [11-12]. 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 [13].

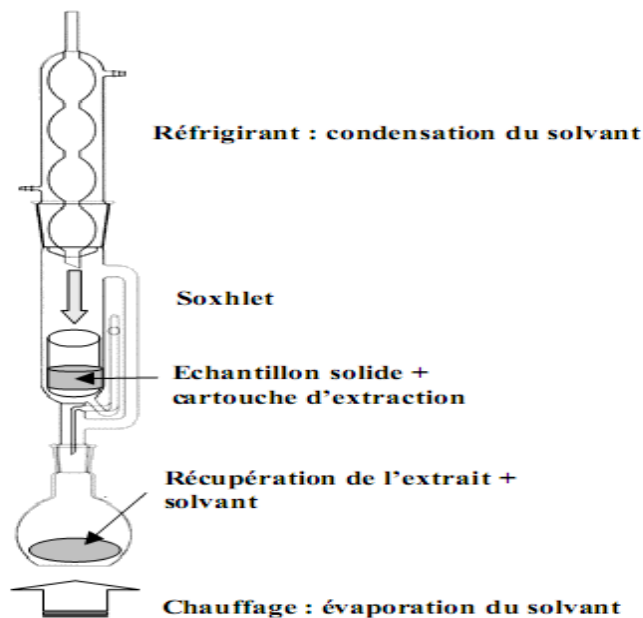


Figure II.1 : L'extraction par soxhlet.

- **Concentration:**

Le produit d'extraction est concentré dans l'évaporateur rotatif 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 [14].

- **Purification:**

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

En résumé sur la Figure II.2, on a regroupé les différentes méthodes d'extraction des HAPs et leur analyse instrumentale.

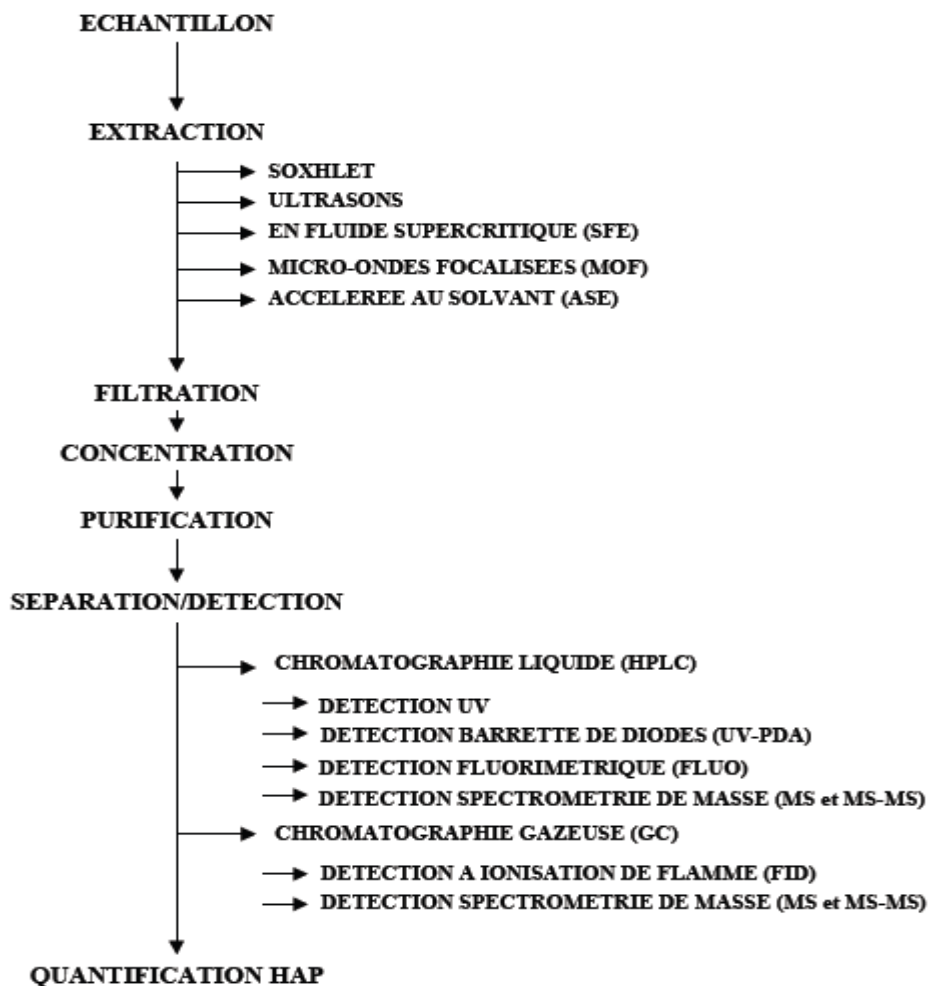


Figure II.2 : Principales étapes nécessaires pour l'analyse des HAPs.

II.2. ECHANTILLONNAGE :

L'échantillonnage dans les sites 1 (El mouradia) et 3 (usine de tabac de Bab El Oued) a été réalisé à l'aide d'une pompe à volume moyen dit MVS, cette pompe de modèle DDA-PLOB-PD avec un débit moyen de 39 L/min. L'échantillonnage pour les sites 2 (à 50 m de l'usine de tabac de Bab El Oued) et 4 (sur tous les niveaux de l'usine de tabac Bab El Oued) en utilisant une pompe à volume moyen (MVS) de type Air Cadet modèle 7059-62, avec un débit moyen de 17 L/min.

Les deux pompes sont équipées d'un sélecteur de taille PM_{10} qui ne laisse passer que les particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 10 μm , et qui seront collectées sur des filtres en fibre de quartz circulaire de 47 mm de diamètre. Le dispositif est relié à un compteur à gaz afin de mesurer le volume d'air absorbé. Les pompes utilisées sont toutes équipées d'un sélecteur de taille PM_{10} , qui ne laisse passer que les particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 10 μm . Le dispositif est relié à un compteur de gaz afin de mesurer le volume d'air échantillonné.

II.2.1 Description des sites d'échantillonnage :

L'échantillonnage a été réalisé dans quatre sites différents :

- Le premier site (que l'on notera par la suite site 1) a été réalisé à El Mouradia qui est située sur les hauteurs d'Alger, à environ 4 km au sud du centre-ville, de coordonnées $36^{\circ} 44' 53''$ Nord $3^{\circ} 03' 04''$ Est. La pompe a été placée dans un quartier résidentiel qui est situé entre une route très fréquentée par les voitures et des maisons toutes au tour (Figure II.3).



Figure II.3 : site d'échantillonnage d'El Mouradia (site 1).

- Le second site (site 2) est à 50 m de l'usine de tabac (Gouraya Ali) de Bab El Oued. Il est situé au nord de la ville d'Alger (Figure II.4), il est caractérisé par un trafic intense et la présence des industries comme la Société Nationale de Tabacs et Allumettes (SNTA). L'équipement du prélèvement des particules a été placé à 10 m de hauteur du niveau de sol.



Figure II.4 : Site d'échantillonnage Bab El Oued (Site 2).

- Le troisième site (site 3) a été réalisé à Bab El Oued à l'intérieur de l'usine de tabac (site de Gouraya Ali). L'échantillonnage a été réalisé dans l'atelier de préparation générale situé au rez-de-chaussée occupant une superficie de 1729 m², avec un régime de travail de 2x8 avec 2 équipes : 06h-14h et 14h-22h, 5 jours sur 7. L'atelier comporte : une machine trancheuse, un tapis roulant, un cylindre de conditionnement, un box mélangeur, un hachoir et une pompe à sauce.

L'échantillonnage a été réalisé dans quatre endroits de la salle de préparation générale comme le montre la Figure II.5, à une hauteur de 2 m du sol :

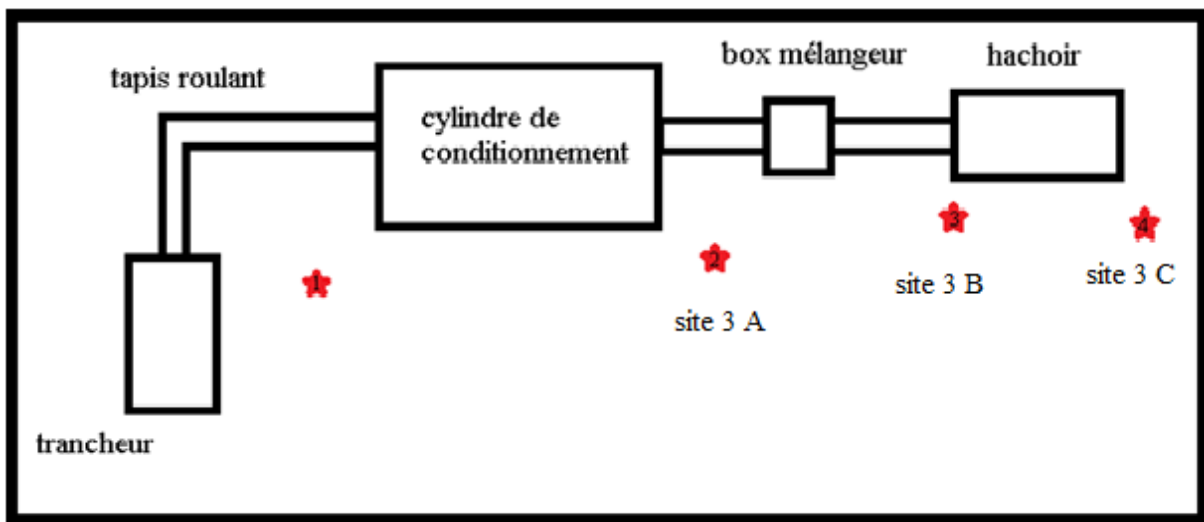


Figure II.5 : Sites d'échantillonnage de la salle des masses.

- Le quatrième site (site 4) a été réalisé dans les cinq niveaux de l'usine de tabac de Bab El Oued allant du rez-de-chaussée à la terrasse :

Le processus de travail :

La préparation générale : Les feuilles de tabac sont un mélange de trois variétés de tabac (Burley, virginie et orient), les feuilles de tabac sont placées dans le trancheur pour une décompression puis dans le cylindre de conditionnement pour mouillage « saucée », la sauce comprend : l'eau, sorbitol, casing, après mouillage, le mélange est transféré dans les boîtes de repos. 24 heures plus tard les feuilles de tabac ainsi mouillées et mélangées sont hachées au niveau du hachoir pour obtenir le scaferlati (le taux d'humidité est ici de 19 – 21 %).

La torréfaction : après contrôle du taux d'humidité et repos, le scaferlati subit une torréfaction à 180°C qui a pour but de ramener le taux d'humidité du tabac haché à 13-14 %.

Salle de "flavoring" : le scaferlati passe dans le cylindre de "flavoring" ou d'aromatisation. La sauce des arômes est soit directement versée par les travailleurs dans le cylindre ou arrive par tuyaux à partir de l'atelier de torréfaction ou elle est préparée. La sauce d'aromatisation (flavoring) est composée de: Eau, Alcool, Top flavor, Sorbitol.

Salle des masses : le scaferlati aromatisé et envoyé à la salle des masses où il sera déposé dans des bacs en bois servant au contrôle d'humidité.

Salle GD-SOFT : confection des cigarettes et conditionnement.

Tableau II.1 : Description de l'usine de tabac de Bab El Oued (site 2).

Identification des salles	Superficie (m ²)	Horaire de travail	Effectif	Machine
préparation générale	1729	2x8 06h-14h et 14h-22h, 5j/7j	38	Machine trancheuse, tapis roulant, cylindre de conditionnement, box mélangeur, hachoir et une pompe à sauce
Salle de torréfaction	425	3x8 continue 6h-14h, 14h-22h, 22h-06h, 7j/7j	20	Comporte deux boxes mélangeurs et deux torréfacteurs disposés sur deux lignes parallèles, Chaque ligne est composée d'un box puis d'un torréfacteur
Salle de flavoring	250	3x8 6h-14h, 14h-22h, 22h-06h, 7j/7j	17	elle comporte un cylindre d'aromatisation et deux tapis roulants permettant le transfert du tabac
salle des masses	1083	3x8 6h-14h, 14h-22h, 22h-06h, 7j/7j	26	Le tabac est transféré du cylindre de flavoring par un système pneumatique puis les bacs sont remplis par deux tapis roulants suspendus parallèlement
gd soft	1060	2 lignes de fabrication 3x8, 6h-14h, 14h- 22h, 22h-06h, 7j/7j et 1 ligne en horaire 07h30-15h30	128	3 confectionneuses, 3 assembleuses, 3 ramasseuses, 3 empaqueteuses, 3 cellophaneuses, 3 cartouchières

II.2.2 Principales étapes utilisées pour l'extraction des filtres :

Avant d'entamer l'échantillonnage, les filtres doivent être séchés et pesés par le biais d'une microbalance. Cette opération doit être effectuée sur chaque filtre avant et après le

prélèvement (Figure II.6). La différence de masse correspond à la quantité de matière particulaire collectée lors de l'échantillonnage.



Figure II.6: Filtre avant (en blanc) et après (en noire) l'échantillonnage.

Une fois l'échantillonnage terminé, le filtre est placé dans une cartouche puis on administrera un volume connu d'une solution mère de composés deutérés (dans notre cas nous avons les composants deutérés suivants : naphthalène-d8, acénaphène-d10, phénanthrène-d10, chrysène-d12 et pérylène-d12, du type Supelco, qui sont représentés dans le tableau II.2). Le filtre échantillonné contenant l'étalon interne est alors soumis à une extraction par soxhlet pendant une durée de 16 h avec un mélange de solvant (4-1) dichlorométhane-acétone.

Tableau II.2 : Etalons internes utilisés et leurs temps de rétention.

Composé	Formule brut	Masse (g/mole)	Ions caractéristiques	Tr (min)
Naphtalène d-8	$C_{10}D_8$	136	134, 138	5.897
Acénaphène d-10	$C_{12}D_{10}$	164	162, 166	8.542
Phénanthrène d-10	$C_{14}D_{10}$	188	186, 189	13.077
Chrysène d-12	$C_{18}D_{12}$	240	238, 242	26.233
Pérylène d-12	$C_{20}D_{12}$	264	262, 266	33.713

Le produit d'extraction est concentré dans le rota-vapeur jusqu'à l'obtention d'un volume moyen de 1 mL. Le produit ainsi obtenu est introduit dans une colonne du type

Brockman I. La colonne est remplie d'oxyde d'aluminium neutre (Al_2O_3) partiellement désactivée au laboratoire avec 1,5% d'eau ultra pure pour séparer les composés polaires des espèces aliphatiques apolaires et les HAPs. Les alcanes sont élués avec le solvant isooctane et les HAPs avec le mélange dichlorométhane-acétone. Les extraits obtenus sont soumis à une concentration avec un faible jet d'azote avant l'analyse par CG/SM.

Les tableaux II.3 et II.4 représentent les différentes conditions utilisées pour le site 1,2 et 3.

Tableau II.3 : Conditions d'analyse CG/SM pour les sites 1 et 3.

	n-alcane	HAPs
Chromatogramme	Chromatographie gazeuse de marque AGILENT HP 6890.	
Injecteur	Injecteur automatique auto sampler de marque ALS HP 7683 B.	
Mode d'injection	mode courant ionique total (TIC, Total Ion Current).	mode de sélection d'ions (SIM, Selected Ion Mass).
Colonne	Colonne capillaire : en silice fondue HP5-MS (5 % phenyl et 95% méthyl polysiloxane ; 30m x 0,32mm DI x 0,25 µm).	
Température de la colonne	80°C (2min), 20°C /min, 170°C (2min), 4°C/min, 280°C (15min).	
Température de la source	280°C	
Gaz vecteur	Hélium de débit 0,5 ml/min.	
Spectre de masse	Spectromètre de masse quadripolaire (MSD HP 5973) en mode impact électronique	
Potential d'ionisation	70 eV	
Balayage	40-550 uma.	
Traitement des données	Logiciel d'acquisition et de traitement MSD ChemStation (Agilent).	

Tableau II.4 : Conditions d'analyse CG/SM du site 2.

GC/SM	n-alcane	HAPs
Chromatogramme	Chromatographe en phase gazeuse, Trace GC ultra (Thermo, Rodano, Milan, Italie).	
Injecteur	injecteur à température programmée de vaporisation (PTV) 80 °C (0 Sec), 12.5°C/Sec, 280°C (1 min).	Injecteur mode Splitless. Température de l'injecteur : 250°C.
Mode d'injection	mode courant ionique total (TIC, Total Ion Current).	mode de sélection d'ions (SIM, Selected Ion Mass).
Colonne	Colonne capillaire en silice fondue (Rtx [®] 5-MS (5% di-phényl et 95% di-méthyl polysiloxane) : 30m x 0,25mm DI x 0,25µm.)	
Température de la colonne	70 °C (1,5 min), 15°C/min, 170°C (2 min), 4°C/min, 280°C (25min), 5° C /min, 290°C (5.5 min).	90 °C (1,2 min), 18°C/min, 180 (2 min), 5°C/min, 280°C (10,8min), 10° C /min, 290°C (25 min).
Température de la source	250°C	240°C
Gaz vecteur	Hélium ultra pur (1,0 ml/min).	
Spectre de masse	SM à trappe d'ions Thermo Polaris Q (Thermo, Rodano, Milan, Italie).	SM Q Mass Spectrometer (Thermo, Rodano, Milan, Italie).
Potential d'ionisation	70 eV	
Balayage	50-550 uma	-----
Traitement des données	Logiciel d'acquisition des données chromatographiques: Xcalibur	

II.3. METHODE D'IDENTIFICATION DES HAPs ET DES ALCANES:

II.3.1. HAPs :

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 [15] ces étalons sont fournis par SUPELCO Analytical (Bellefonte, PA 16823-0048 USA).

Le temps de rétentions des HAPs dépend de la colonne choisie et du programme de température du four. Dans le cas de la colonne utilisée pour notre analyse, la durée totale de l'analyse est de 39,2 min, les différents temps de rétention des HAPs sont consignés dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Temps de rétention des HAPs identifié (site 1).

Composés	Symbole	Formule	Masse (g/mole)	Ions caractéristiques	Tr (min)
Naphtalène	NAP	C ₁₀ H ₈	128	127	5.896
Acénaphthylène	ACY	C ₁₂ H ₈	152	151, 153	8.227
Acénaphène	ACE	C ₁₂ H ₁₀	154	153, 155	8.633
Fluorène	FL	C ₁₃ H ₁₀	166	165, 167	9.900
Phénanthrène	PHE	C ₁₄ H ₁₀	178	177, 179	13.115
Anthracène	ANT	C ₁₄ H ₁₀	178	177, 179	13.285
Σméthyl- Phénanthrène /Anthracène	M-P/A	C ₁₅ H ₁₂	192	177, 193	13.5-16
Fluoranthène	FLU	C ₁₆ H ₁₀	202	201, 203	18.531
Pyrène	PYR	C ₁₆ H ₁₀	202	201, 203	19.591
ΣMéthyl- Fluoranthène/ Pyrène	M-F/P	C ₁₇ H ₁₂	216	201, 217	20-25
Benzo (a) anthracène	BaA	C ₁₈ H ₁₂	226	225, 227	26.220
Chrysène	CHR	C ₁₈ H ₁₂	228	227, 229	26.438
Benzo (b) Fluoranthène	BbF	C ₂₀ H ₁₂	252	251, 253	31.968
Benzo (k+j) Fluoranthène	BkjF	C ₂₀ H ₁₂	252	251, 253	32.098
Benzo(e)pyrène	BeP	C ₂₀ H ₁₂	252	251, 253	33.473
Benzo(a)pyrène	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252	251, 253	33.493
Indéno (1, 2,3-cd) Fluoranthène	IF	C ₂₂ H ₁₂	276	275, 277	38.917
Dibenzo (ah) anthracène	DBah	C ₂₂ H ₁₄	278	277, 279	39.213

Les deux pics chromatographiques représentés dans la Figure II.7 correspondants aux HAPs sont obtenus en analysant les échantillons d'aérosol en mode de sélection d'ions (SIM, Selected Ion Mass) aux sites 1 et 3 par CG/SM. Le Figure II.8 montre le chromatogramme en SIM de l'étalon interne chrysène-d10.

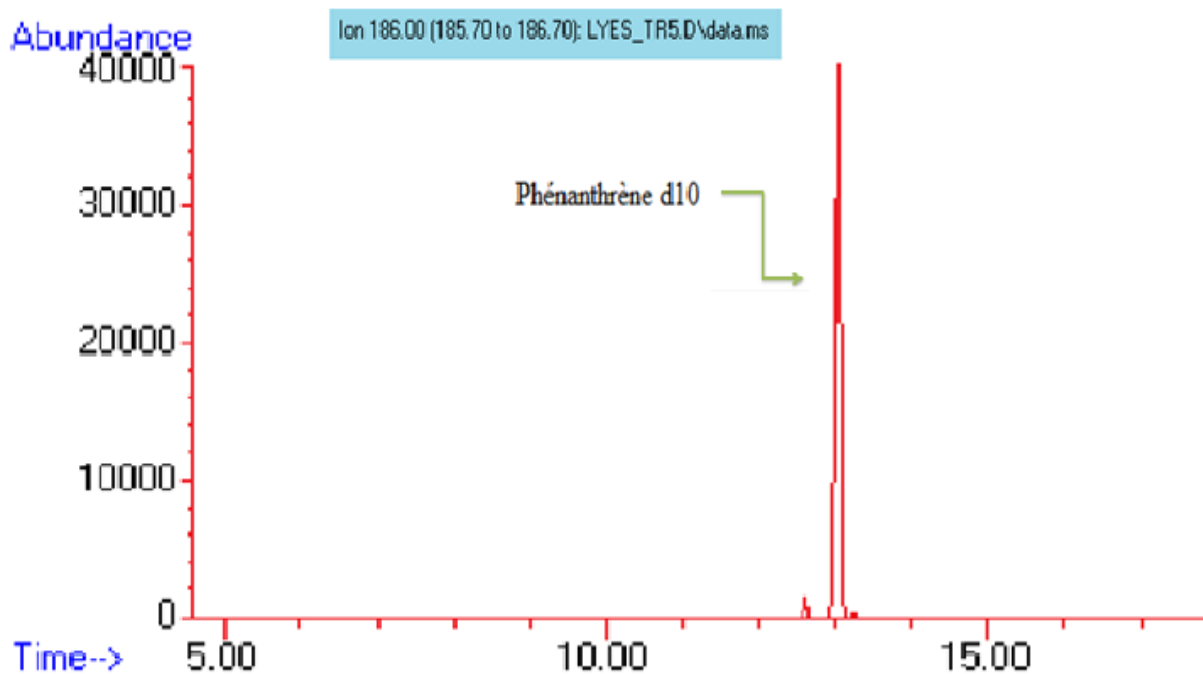
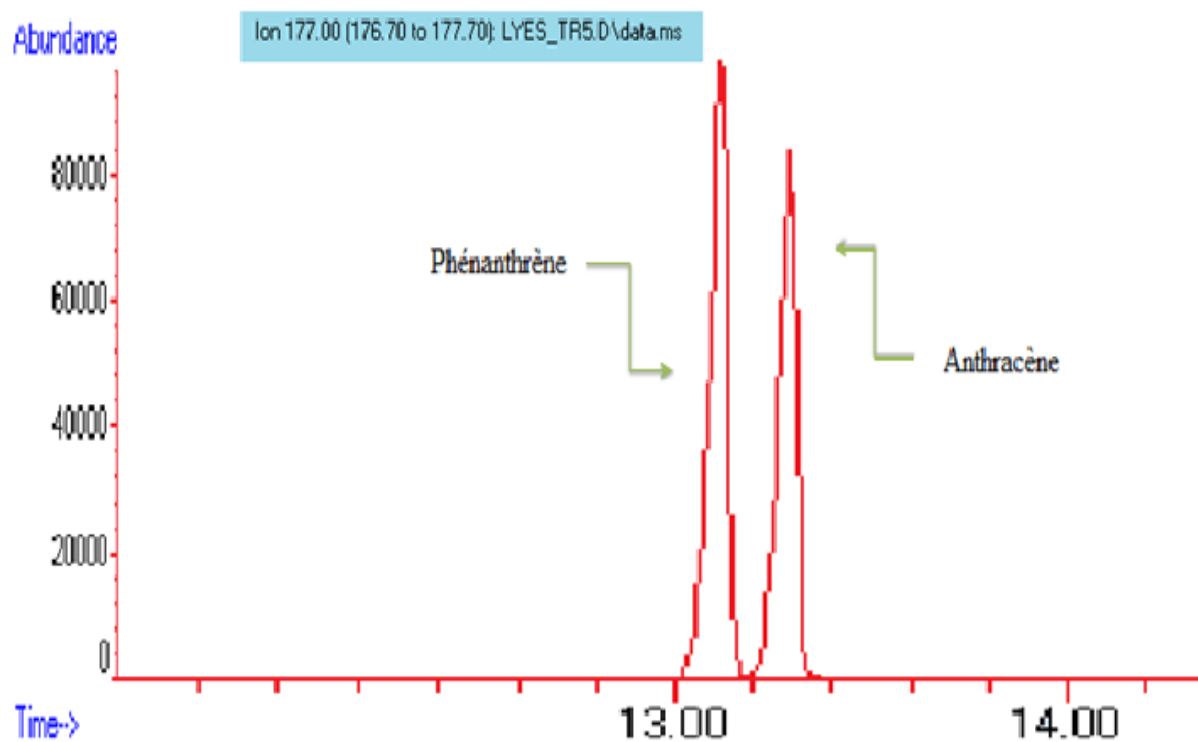


Figure II.7 : Chromatogramme en sélection d'ion de l'étalon interne

(fluoranthène-d10) et de l'étalon externe (fluoranthène et anthracène).

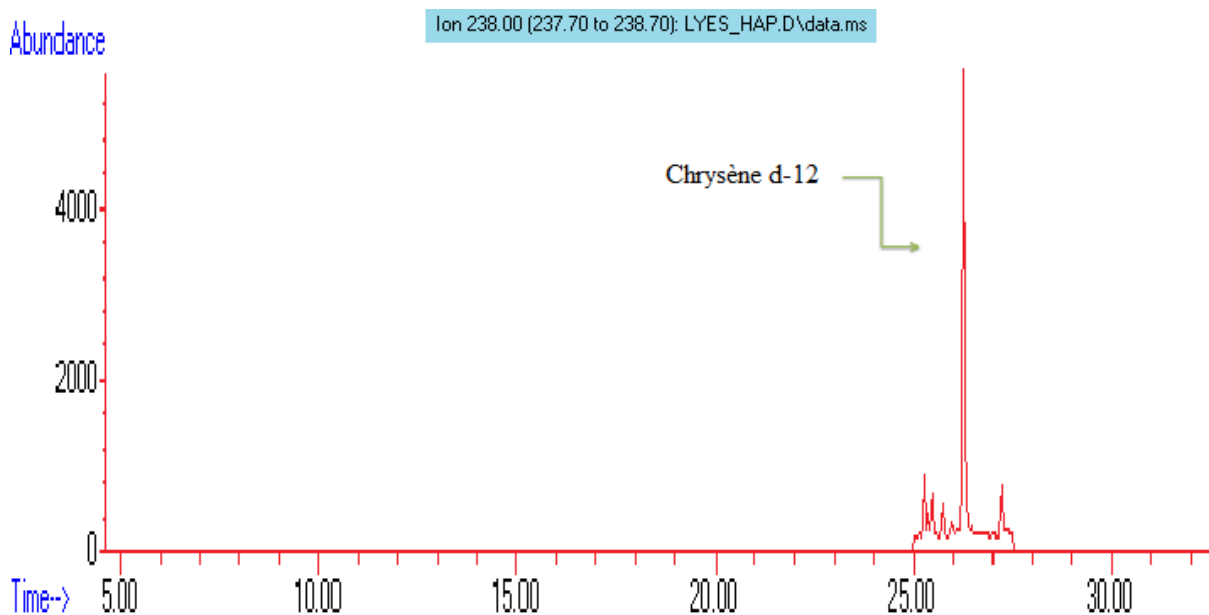


Figure II.8 : Chromatogramme en sélection d'ion de l'étalon interne (chrysène-d10).

II.3.2. Alcanes :

Les alcanes sont identifiés à partir de leurs ions fragments caractéristiques. Le pic de base est à m/z 57. Les autres fragments diffèrent de 14 unités (CH_2) (exemple: 43, 57, 71, 85,.....) comme le montre la Figure II.9 pour l'Octadécane.

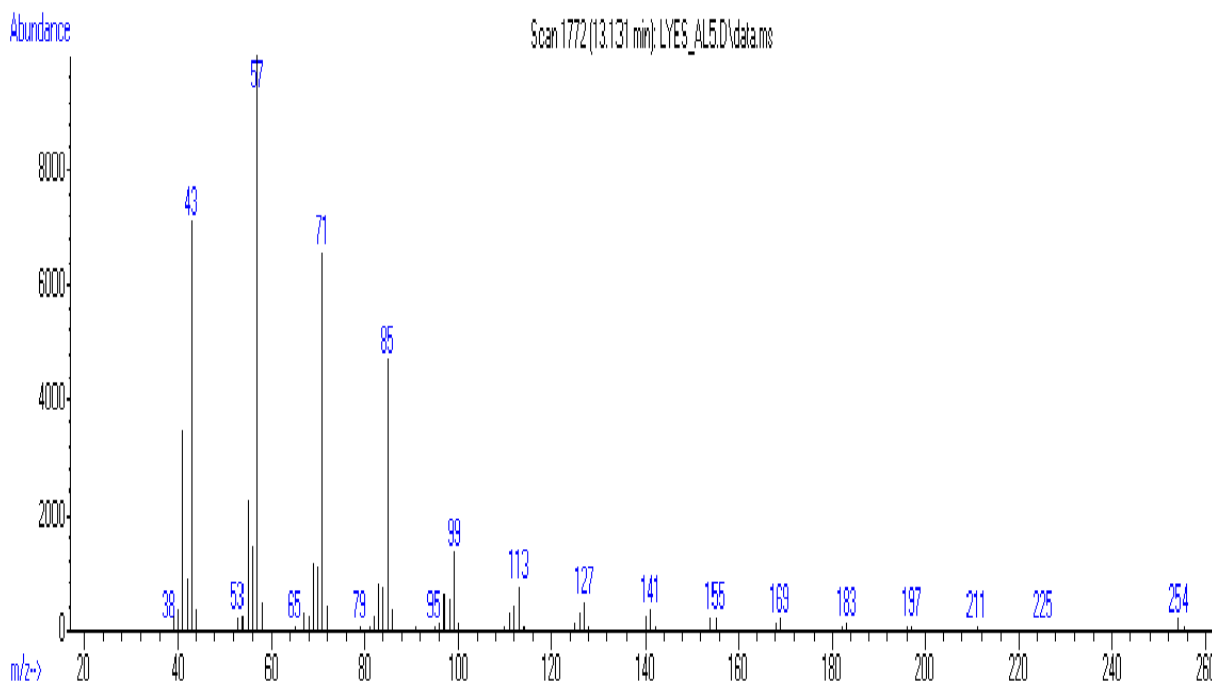


Figure II.9: Spectre de masse de l'Octadécane (site 1).

La Figure II.10 illustre les mécanismes de fragmentation de l'Octadécane comme exemple de la famille des *n*-alcane.

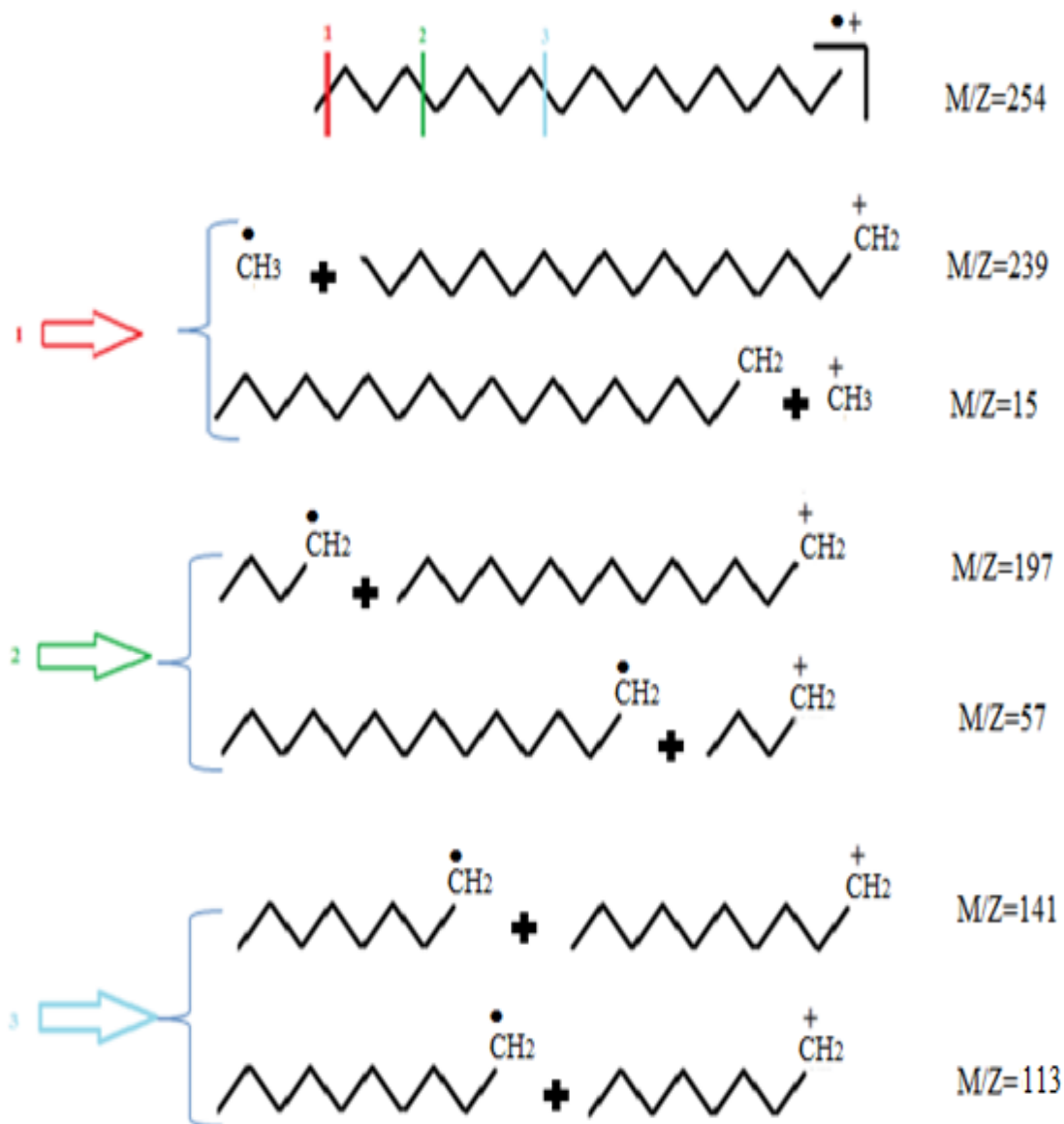


Figure II.10 : Mécanisme de fragmentation de l'Octadécane.

Dix-sept alcanes à chaîne linéaire allant de C₁₆ à C₃₂ ont pu être identifiés dans les sites 1 et 3 (Tableau II.6).

Tableau II.6 : Les n-alcanes identifiés sur le site 1.

Composés	Symbole	Formule	Tr (min)
Hexadécane	C ₁₆	C ₁₆ H ₃₄	9,790
heptadécane	C ₁₇	C ₁₇ H ₃₆	11,461
Octadécane	C ₁₈	C ₁₈ H ₃₈	13,131
Nonadécane	C ₁₉	C ₁₉ H ₄₀	15,124
Eicosane	C ₂₀	C ₂₀ H ₄₂	17,116
Héniacosane	C ₂₁	C ₂₁ H ₄₄	19,185
Docosane	C ₂₂	C ₂₂ H ₄₆	21,253
Tricosane	C ₂₃	C ₂₃ H ₄₈	23,263
Tétracosane	C ₂₄	C ₂₄ H ₅₀	25,272
Pentacosane	C ₂₅	C ₂₅ H ₅₂	25,176
Héxacosane	C ₂₆	C ₂₆ H ₅₄	29,079
Heptacosane	C ₂₇	C ₂₇ H ₅₆	30,862
Octacosane	C ₂₈	C ₂₈ H ₅₈	32,644
Nonacosane	C ₂₉	C ₂₉ H ₆₀	34,314
Triacontane	C ₃₀	C ₃₀ H ₆₂	35,983
Hentriacontane	C ₃₁	C ₃₁ H ₆₄	37,894
Dotriacontane	C ₃₂	C ₃₂ H ₆₆	39,804

La Figure II.11 montre les chromatogrammes des n-alcanes obtenus en analysant les échantillons d'aérosol en mode courant ionique total (TIC, Total Ion Current) du site 3 par CG/SM. L'ensemble des chromatogrammes du site 3 révèle la présence d'un mélange complexe non résolu (« UCM », Unresolved Complex Mixture) caractéristique de l'émission véhiculaire et à la combustion des corps pétroliers.

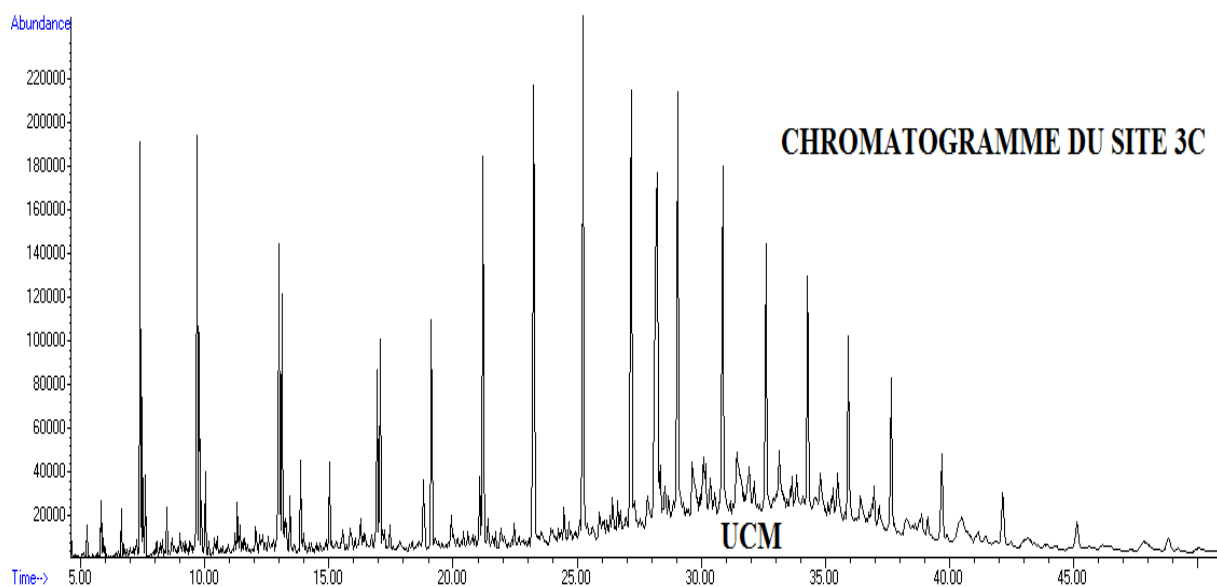
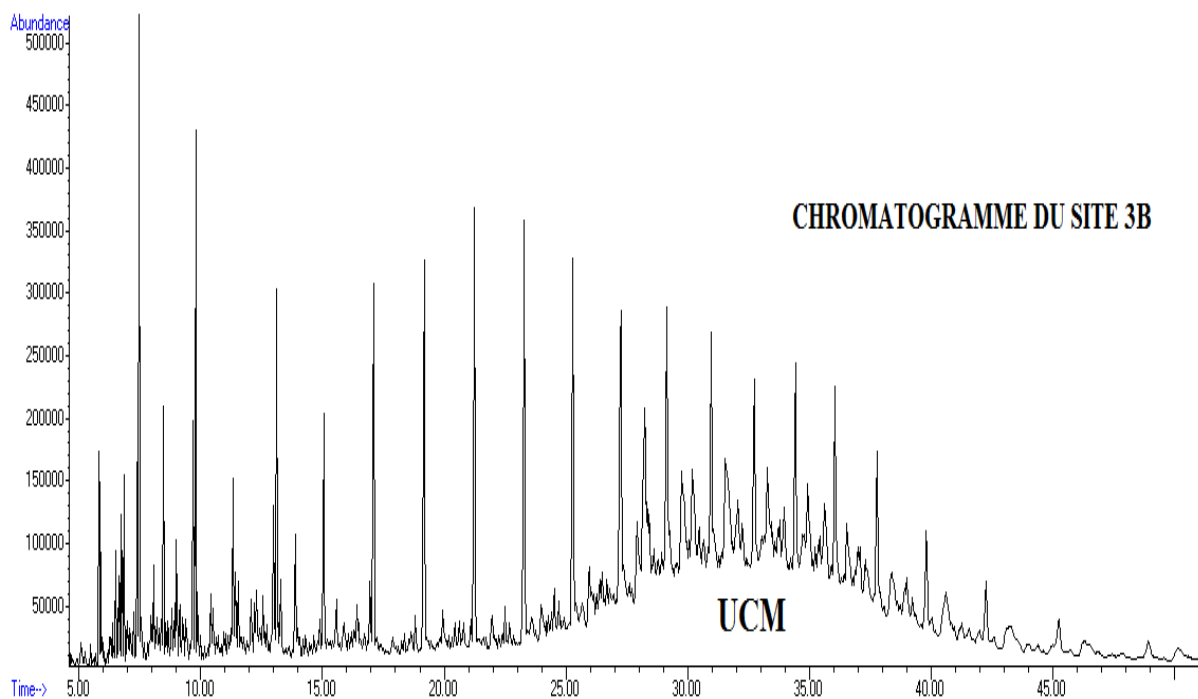


Figure II.11 : Illustration de la fraction non résolue par CG/SM (Unresolved Complex Mixture) des sites 3 b et c.

Référence :

- [1] L.A. Gundel, K.R.R. Mahanama, J.M. Daisey, (1995). *Semivolatile and particulate PAH's in environmental tobacco smoke: cleanup, speciation and emission factors. Environmental Science & Technology*, 29, 1607-1614.
- [2] S.B. Hawthorne, D.G. Poppendieck, C.D. Grabanski, R.C. Loehr. (2001). *PAH Release during Water Desorption, Supercritical Carbon Dioxide Extraction, and Field Bioremediation. Environmental Science & Technology*, 35, 4577-4583.
- [3] M. Letellier, H. Budzinski. (1999). *Microwave assisted extraction of organic compounds. Analisis*, 27, 259-271.
- [4] M. Pineiro-Iglesias, P. Lopez-Mahia, E. Vasquez-Blanco, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernandez-Fernandez, (2000). *Microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate samples. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 367, 29-34.
- [5] F. Collin. (2000). *Détermination des signatures granulométriques et chimiques de particules prélevées à l'échappement de moteurs diesel et en atmosphère urbaine. Thèse, Université Paris VI, Paris*.
- [6] M.M. Schantz, J.J. Nichols, S.A. Wise, (1997). *Evaluation of pressurized fluid extraction for the extraction of environmental matrix reference material. Analytical Chemistry*, 69, 4210-4219.
- [7] C. Brussol (1999). *Etude de la photo dégradation troposphérique de quelques HAP en phases gazeuse et particulaire. Thèse, Université Paris VII, Paris*.
- [8] J. Dachs, S.J. Eisenreich, (2000). *Adsorption onto Aerosol Soot Carbon Dominates Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environmental Science & Technology*, 34, 3690-3697.
- [9] A.J. Peters, D.A. Lane, L.A. Gundel, G.L. Northcott, K.C. Jones (2000). *A Comparison of High Volume and Diffusion Denuder Samplers for Measuring Semi volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Environmental Science & Technology*, 34, 5001-5006.
- [10] K.E.C. Smith, G.O. Thomas, K.C. Jones (2001). *Seasonal and Species Differences in the Air-Pasture Transfer of PAHs. Environmental Science & Technology*, 35, 2156-2165.
- [11] S.S. Buehler, I. Basu, R.A. Hites, (2001). *A Comparison of PAH, PCB, and Pesticide Concentrations in Air at Two Rural Sites on Lake Superior. Environmental Science & Technology*, 35, 2417-2422.
- [12] D.R. Cortes, I. Basu, C.W. Sweet, R.A. Hites, (2000). *Temporal Trends in and Influence of Wind on PAH Concentrations Measured near the Great Lakes. Environmental Science & Technology*, 34, 356-360.

- [13] M. Shimmo, H. Adler, T. Hyötyläinen, K. Hartonen, M. Kulmala, M.L Riekkola, (2002). *Analysis of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons by on-line coupled supercritical fluid extraction liquid chromatography gas chromatography mass spectrometry. Atmospheric Environmental*, 36, 2985-2995.
- [14] R. Ladj, *Analyse qualitative et quantitative de la fraction organique et inorganique de l'aérosol atmosphérique issue de la décharge municipale d'Oued-Smar, Alger. Etude saisonnière, Mémoire de Magistère*, USTHB-Alger, (2004).
- [15] N. Yassaa, B.Y. Meklati, A. Cecinato, and F. Marino, (2001). *Organic aerosols in urban and waste landfill of Algiers metropolitan area: occurrence and sources. Environmental Science & Technology*, 35: 306-311.

CHAPITRE III

ANALYSE DE COMPOSES ORGANIQUES PARTICULAIRES

Introduction:

Les composés organiques particuliers ont été étudiés dans différents sites résidentiel, urbain et à l'intérieur de l'usine de tabac. Nous focalisons notre travail sur l'identification et la quantification des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et les alcanes à chaîne linéaire. L'identification des sources est réalisée en se basant sur les profils de distribution des alcanes et sur les rapports diagnostiques des HAPs.

III.1. ANALYSE DES PARTICULES PM₁₀ DANS L'ATMOSPHERE ALGEROISE.

III.1.1. TENEUR JOURNALIERE EN PM₁₀ :

La variation journalière des concentrations en PM₁₀ obtenue dans les différents sites étudiés est représentée dans le tableau III.1 :

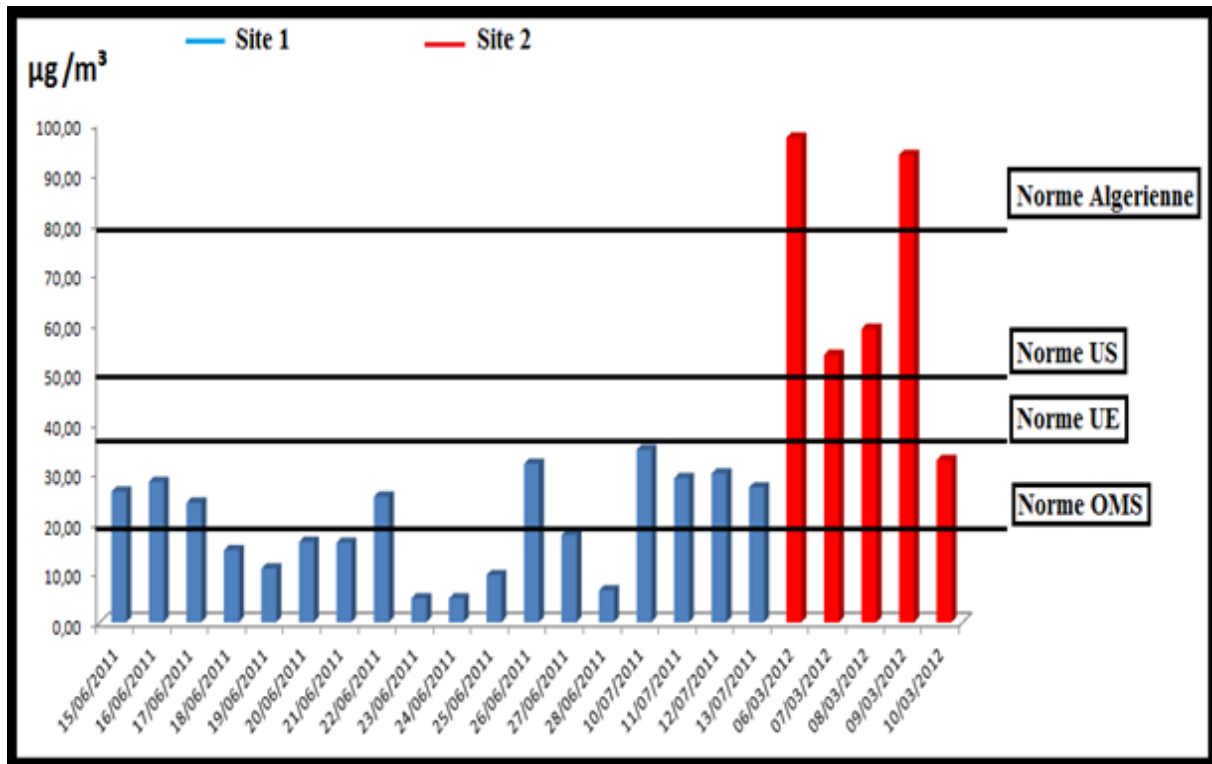
Tableau III.1 : Granulométrie des PM₁₀ de différents sites étudiés.

SITE 1		SITE 4	
Date	Concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Date	Concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Mercredi 15 juin 2011	26,12	Mardi 19 juin 2012	127,72
Jeudi 16 juin 2011	28,13	Mercredi 20 juin 2012	520,54
Vendredi 17 juin 2011	23,91	Dimanche 24 juin 2012	85,41
Samedi 18 juin 2011	14,40	Lundi 25 juin 2012	68,30
Dimanche 19 juin 2011	10,75	Mardi 26 juin 2012	82,22
Lundi 20 juin 2011	16,07	Mercredi 27 juin 2012	107,36
mardi 21 juin 2011	15,91	Dimanche 01 juillet 2012	86,94
Mercredi 22 juin 2011	25,17	Lundi 02 juillet 2012	83,99
Jeudi 23 juin 2011	4,81	Mardi 03 juillet 2012	65,00
Vendredi 24 juin 2011	4,75	Dimanche 08 juillet 2012	83,68
Samedi 25 juin 2011	9,44	Lundi 09 juillet 2012	63,28
Dimanche 26 juin 2011	31,70	Mardi 10 juillet 2012	73,80
Lundi 27 juin 2011	17,46	Mercredi 11 juillet 2012	75,39
Mardi 28 juin 2011	6,35	Lundi 16 juillet 2012	71,40
-	-	Mardi 17 juillet 2012	119,65

Suite du tableau III.1

SITE 2		SITE 3	
Date	Concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Date	Concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Mardi 06 mars 2012	97,06	Dimanche 10 juillet 2011	34,51
Mercredi 07 mars 2012	53,54	A Lundi 11 juillet 2011	28,82
Jeudi 08 mars 2012	58,77	B Mardi 12 juillet 2011	29,75
Vendredi 09 mars 2012	93,57	C Mercredi 13 juillet 2011	26,99
Samedi 10 mars 2012	32,46	-	-

La comparaison des teneurs atmosphériques par rapport aux normes algériennes [1] américaines [2] européennes [3] et OMS [4] est donnée dans les figures suivantes :



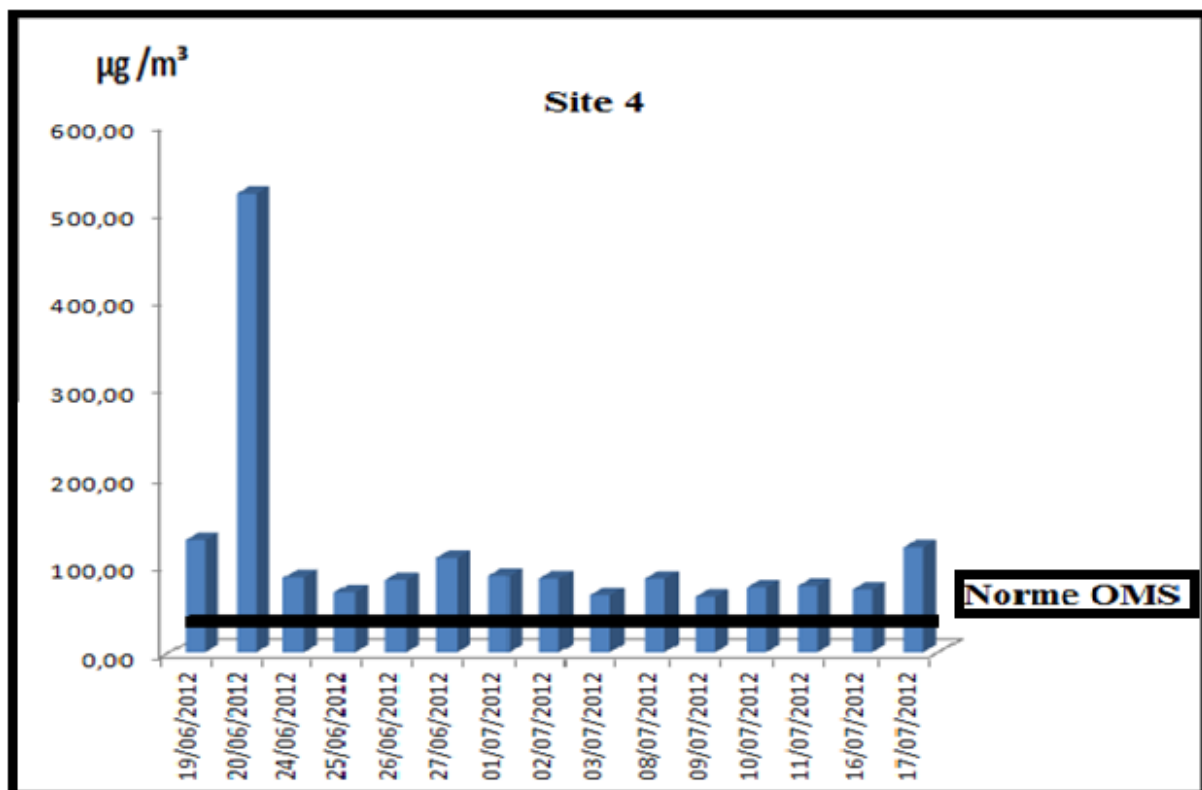
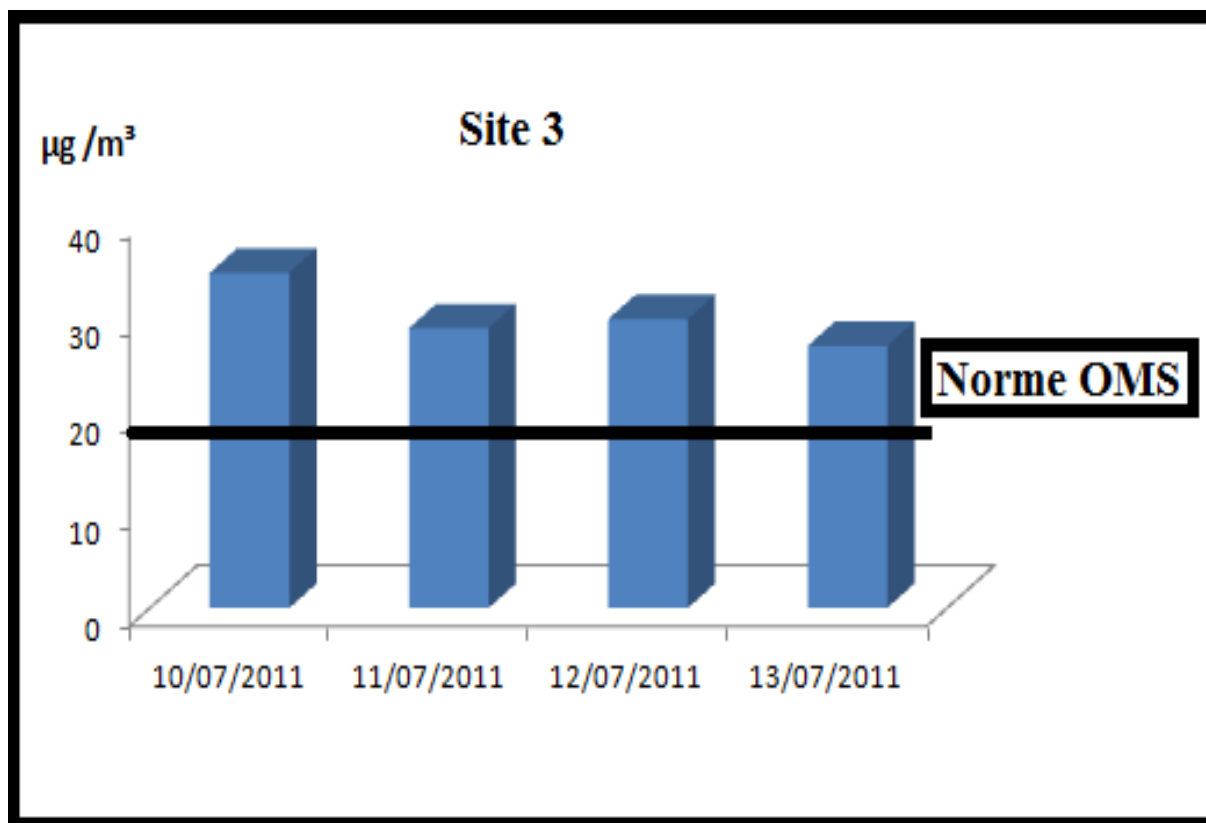


Figure III.1 : Variation journalière des teneurs PM₁₀ mesurée dans les sites étudiés.

Ces comparaisons montrent que, par rapport aux valeurs-guides de protection de la santé les plus sévères données par l'OMS, la teneur moyenne annuelle en PM₁₀ est largement dépassée dans tous types de sites. Les normes européennes et américaines ne sont respectées que dans le site 3. La norme algérienne qui ne précise pas le type de particules et qui est très peu contraignante n'est respectée que sur les sites 1 et 3. Pour le site 4, la forte concentration (520 µg/m³) est due tout simplement à l'échantillonnage dans une salle de 25 m² qui récupère toute la poussière des 4 niveaux de l'usine de tabac de bab el ouad (SNTA).

Cette pollution est inquiétante de par son ampleur, mais aussi de part la forte présence de particules très fines qui accentuent la nuisance potentielle des particules atmosphériques. Une comparaison avec d'autres villes montre également qu'Alger accuse un taux élevé de pollution. Les teneurs en PM₁₀ mesurées à Alger sont en effet très supérieures à celles observées dans les villes européennes telles que Paris, Lyon et Marseille (22 à 40 µg/m³) [5], mais inférieures à celles des villes de certains pays connues pour leur forte pollution comme Pékin (135,9 µg/m³) et Le Caire (130 à 250 µg/m³) [6].

III.2. ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES N-ALCANES ET HAPs:

Plus de 39 hydrocarbures (22 HAPs et 17 Alcanes) ont pu être identifiés et quantifiés à El Mouradia (site 1), 35 hydrocarbures (18 HAPs et 17 Alcanes) identifiés à 50 mètre de l'usine de tabac (site 2) et enfin 36 (19 HAPs et 17 Alcanes), 37 (20 HAPs et 17 Alcanes) et 35 (18 HAPs et 17 Alcanes) ont été identifiés à l'intérieur de l'usine de tabac de Bab El Oued (la salle préparation générale site 3 a, b et c).

III.2.1. Les Hydrocarbures aromatiques polycycliques HAPs :

Notre objectif ici est de mettre par écrit la spécificité de composés à une source particulière ou à un type de source. Certaines molécules, peu répandues, pouvant être considérées comme la particularité de sources identifiées, nous renseignent précisément sur la provenance des hydrocarbures. Cependant, la plupart des composés ne permettent pas une identification aussi fine de la source.

Les hydrocarbures aromatiques sont des composés toxiques, de par leur caractère mutagène, carcinogène et récalcitrant [7]. Leur stabilité (fortement dépendante de l'agencement des cycles), leur faible solubilité et volatilité font que ces hydrocarbures

aromatiques sont persistants dans l'environnement et entraînent des pollutions des écosystèmes [8]. Les HAP retrouvés dans l'environnement sont essentiellement d'origine pyrolytiques et pétrogéniques. On estime par exemple que 2,3 Mt/an de pétrole ont été rejetés dans l'ensemble des océans du globe, regroupant les contaminations liées aux activités anthropiques, mais également les suintements naturels de gisements [9].

L'émission atmosphérique de HAP (gaz automobiles, émissions domestiques et industrielles par exemple) est également une source et un facteur de dispersion dans l'environnement [10].

Les concentrations moyennes de HAPs enregistrées dans les trois sites ainsi que leurs valeurs sont consolidées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Concentrations (ng/m³) des HAPs des différents sites étudiés.

Composés	Site 1	Site 2	Site 3a	Site 3b	Site 3c
NAP	18,87	-	N-I	N-I	N-I
Me-NAP	33,31	-	N-I	N-I	N-I
ACY	1,16	-	67,70	75,81	N-I
ACE	2,02	-	50,20	56,53	37,74
FL	4,66	-	42,98	41,46	46,34
PHE	17,85	0,26	51,23	51,99	50,18
ANT	2,81	0,07	43,31	39,60	35,05
Me- PHE/ANT	8,00	0,20	39,00	44,43	44,44
FLUO	1,28	0,23	52,25	55,04	50,55
PYR	0,95	0,55	43,09	43,38	31,22
Me- FLUO/PYR	-	0,14	-	-	-
Cyclopenta (c,d) PYR	-	0,06	-	-	-
BI PHE	0,01	0,05	11,31	40,11	22,44
Me-FLUO/PYR	0,35	-	0,46	4,62	N-I
B (a) ANT	0,99	-	60,12	38,83	27,62
CHRY	1,34	0,13	85,37	61,62	39,16
Me-(B(a) ANT/CHR)	-	0,09	-	-	-
B (b) FLUO	0,36	0,27	39,76	36,05	32,95
B (k,j) FLUO	1,17	0,09	48,02	40,62	36,00
B (e) PYR	0,51	0,24	39,02	33,54	28,66
B (a) PYR	0,26	0,12	3,24	8,26	2,68
PERY	0,26	0,01	N-I	10,87	11,06
I (c,d) PERY	3,09	0,27	52,53	36,60	43,86
DB (a,h) ANT	1,84	0,00	41,54	30,78	35,85
B (g,h,i) PERY	4,30	0,35	41,65	34,10	37,29

Suite du tableau III.2

Σ LMW	47,37	0,33	255,41	265,39	169,31
Σ HMW	6,36	1,43	331,85	283,80	220,18
Σ LMW/ Σ HMW	7,46	0,23	0,77	0,94	0,77
C HAP	29,97	2,12	468,03	409,49	342,70
Σ HAP	105,38	3,13	812,75	784,22	613,09
C PAH / Σ PAH	0,28	0,68	0,58	0,52	0,56
FLUO/ (FLUO+PYR)	0,57	0,29	0,55	0,56	0,62
BaAN/(BaAN+CHR)	0,42	0,27	0,41	0,39	0,41
BAPy/ (BAPy+BEpy)	0,34	0,33	0,08	0,20	0,09
IPY/ (IPY+BPEY)	0,42	0,43	1,26	1,07	1,18
BaPY équivalent	1,78	0,17	42,11	37,35	34,18

(N-I : Non Identifier).

III.2.1.1. Outils d'identification des sources des HAPs :

Le profil d'émission des HAPs pour une source donnée dépend de leur processus [11]. Pendant les processus de basse température (par exemple chauffage du bois), les HAPs de faible poids moléculaire sont habituellement formés, tandis que les processus à hautes températures, comme la combustion des carburants dans des moteurs, émettent des HAPs de haut poids moléculaire [12]. À températures élevées des composés organiques sont décomposés aux radicaux réactifs, qui réagissent avec les HAPs pendant le pyrosynthèse [13].

Le ratio CPAH/ Σ PAH : Les échappements de moteur diésel sont caractérisés par le rapport suivant :

CPAH/ Σ PAH où le CPAH = [PHE] + [ANT] + [FL] + [PY] + [BaAN] + [CHR] + [B (b+k) FA] + [BaPY] + [BghiPE]) et le Σ PAH est la somme de tous les HAPs et de leurs dérivés méthyles [14] est utilisé comme rapport caractéristique de la combustion.

Le ratio est proche de 0,3, très similaire à celle mesuré dans l'émission des camions et engins utilisant le diesel.

Le ratio [FLUO]/ ([FLUO] + [PYR]) : est supérieur à 0,5 pour les sites 1 et 3 et inférieur à 0,4 pour le site 2. La valeur de ce ratio des sites 1 et 3 est très similaire à celle

mesurée dans l'émission d'herbe, de bois et de combustion de charbon. La valeur de ce ratio pour le site 2 est proche de celui caractéristique de l'émission pétrogénique.

Le ratio BaPY/ (BaPY+BePY) : Le benzo[e]pyrène (BePY) et le benzo[a]pyrène (BaPY) sont deux HAP non indicateurs spécifiques de sources et sont émis dans l'air en même pourcentage (1:1) pour plusieurs types de combustion. Le BePY est très stable alors que le BaPY est l'un des polluants les plus réactifs en phase particulaire. Par la suite, ce rapport peut être pris comme indice de vieillissement des particules en suspension dans l'air si le ratio est inférieur à 0,5 ce qui est le cas de toutes les particules étudiées.

Par ailleurs, les niveaux moyens de benzo[a]pyrène, utilisés comme indicateur des HAPs sont considérés par l'OMS [15] comme un bon indicateur du pouvoir cancérigène des HAPs, et ne devant dépassés le seuil des 1 ng/m^3 , cette réglementation n'est respectée que dans les sites 1 et 2 ($0,26$ et $0,12 \text{ ng/m}^3$).

- **Le benzo (a) pyrène équivalent :**

Le BaPY éq "Benzo[a]pyrène-équivalent carcinogenic power" (le pouvoir cancérigène équivalent au benzo[a]pyrène) est un indicateur de choix pour mieux évaluer le pouvoir cancérigène des aérosols en tenant compte de toute la fraction des HAPs au lieu de considérer le benzo[a]pyrène seul. En effet, ce dernier, quand le smog photochimique a lieu, est facilement décomposé dans des sections d'air réactives sous l'action de la lumière et des agents oxydants. Sa concentration ne reflète pas le profil des HAPs.

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

- **Répartition globale des HAPs :**

L'identification des sources est complétée par l'étude de la répartition globale des HAP, c'est-à-dire la répartition entre les composés de haut poids moléculaire et ceux de bas poids moléculaire. La distinction est basée sur le nombre de cycles benzéniques. Il n'est ainsi admis que les composés de 4 à 6 cycles correspondant aux HAPs lourds (Chrysène, Pyrène, Fluoranthène, Benzo (a) Anthracène, Benzo (f) fluoranthène, Benzo (k, j) fluoranthène, Benzo (a) pyrène, Dibenzo (a, h) anthracène, Benzo (g, h, i) pérylène, Indéno (1,2,a, b, c) pyrène), alors que les HAPs légers sont formés de 2 à 3 cycles (Naphtalène, Acénaphtylène, Acénaphène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène.). Selon la littérature, les échantillons

d'origine pétrolière sont caractérisés par la prédominance des HAPs de bas poids moléculaire, tandis qu'une contamination pyrolytique se différencie par une proportion plus importante de HAPs lourds [16-18].

En conclusion, le tableau III.3 regroupe tous les ratios calculés et leurs sources de contamination des différents sites étudiés.

Tableau III.3 : Rapports diagnostiques des sources d'émissions des HAPs.

Rapport diagnostique	gamme de valeur	Sources	Site 1	Site 2	Site 3a	Site 3b	Site 3c	Réf
$\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$	<1	Pyrogénique		⊗	⊗	⊗	⊗	[19]
	>1	Pétrogénique	⊗					
$\text{CHAP}_s/\Sigma\text{HAP}_s$	0,30	Camions et engins utilisant le diesel	⊗					[20]
	0,41	Véhicules sans pot catalytique						
	0,51	Véhicules avec pot catalytique		⊗	⊗	⊗	⊗	
	0,8-0,9	Combustion de charbon						
$\text{FLUO} / (\text{FLUO}+\text{PYR})$	<0,4	Pétrogénique		⊗				[21]
	0,4-0,5	Combustion de combustible fossile						
	>0,5	Herbe, bois, combustion de charbon	⊗		⊗	⊗	⊗	
$\text{BaAN} / (\text{BaAN}+\text{CHR})$	0,2-0,3	Combustion de charbon		⊗				[22]
	>0,35	Émissions véhiculaires	⊗		⊗	⊗	⊗	
$\text{BApy} / (\text{BApy}+\text{BEpy})$	~0,5	Particules fraîches						[23]
	<0,5	Photo décomposition (vieillissement des particules)	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	
$\text{IPY} / (\text{IPY}+\text{BPEY})$	<0,2	Pétrogénique						[24]
	0,2-0,5	Combustion de pétrole	⊗	⊗				
	>0,5	Herbe, bois et combustion de charbon			⊗	⊗	⊗	

III.2.2. Analyse qualitative et quantitative des *n*-alcane :

Dix-sept alcanes à chaîne linéaire allant de C₁₆ à C₃₂ pour le site 1 et 3 et de C₂₀ à C₃₆ pour le site 2 ont pu être identifiés et quantifiés. Leurs concentrations totales sont de 36,71 ng/m³ dans le site 1 et de 17,40 ng/m³ dans le site 2. Pour le site 1, l'Héxacosane (C₁₆) est le plus abondant avec 4,18 ng/m³. L'abondance du *n*-C₁₆ dans l'atmosphère montre l'apport important de la source anthropogénique générée essentiellement par les émissions véhiculaires, tous les concentrations des *n*-alcane sont représentés dans le Tableau III.4.

Ces polluants primaires ne sont pas spécifiques à une source unique. Ils sont émis par toutes les sources, qu'elles soient naturelles ou anthropogéniques.

Les *n*-alcane issus de processus biogéniques présentent généralement une prédominance des *n*-C possédant un nombre impair de carbone (Figure III.2). Ainsi, les *n*-alcane n-C₂₃, n-C₂₅, n-C₂₇, n-C₂₉ et n-C₃₁ sont des constituants majeurs des cires des végétaux supérieurs terrestres tandis que les *n*-alcane les plus abondants dans le phytoplancton sont généralement les n-C₁₅, n-C₁₇, n-C₁₉ et n-C₂₁ [25].

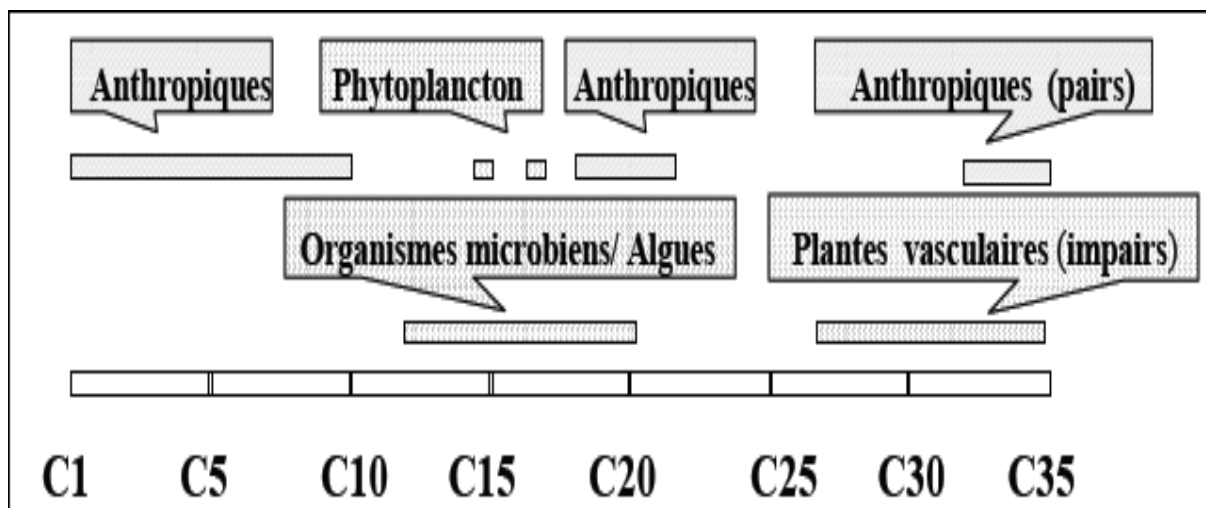


Figure III.2 : Zones des *n*-alcane majoritaires pour divers types de sources.

Le nombre de carbones contenu dans les *n*-alcane détectés dans cette étude s'est principalement étendu de C₁₆ à C₃₂ pour le site 1 et 3, et de C₂₀ à C₃₆ pour le site 2 (on montre certaines des distributions représentatives dans la figure III.3). Il a été rapporté qu'un C_{max} dans la gamme de 27 à 33 est caractéristique de sources de biogénique (la cire d'usine de plante) tandis qu'un C_{max} aux nombres de carbones inférieurs peut indiquer un rapport majeur de la source pétrogénique [26].

Dans cette étude, le Cmax pour le site 1, 2 et 3 (A et B) est inférieur à C₂₇ ce qui implique une source de pollution pétrogénique.

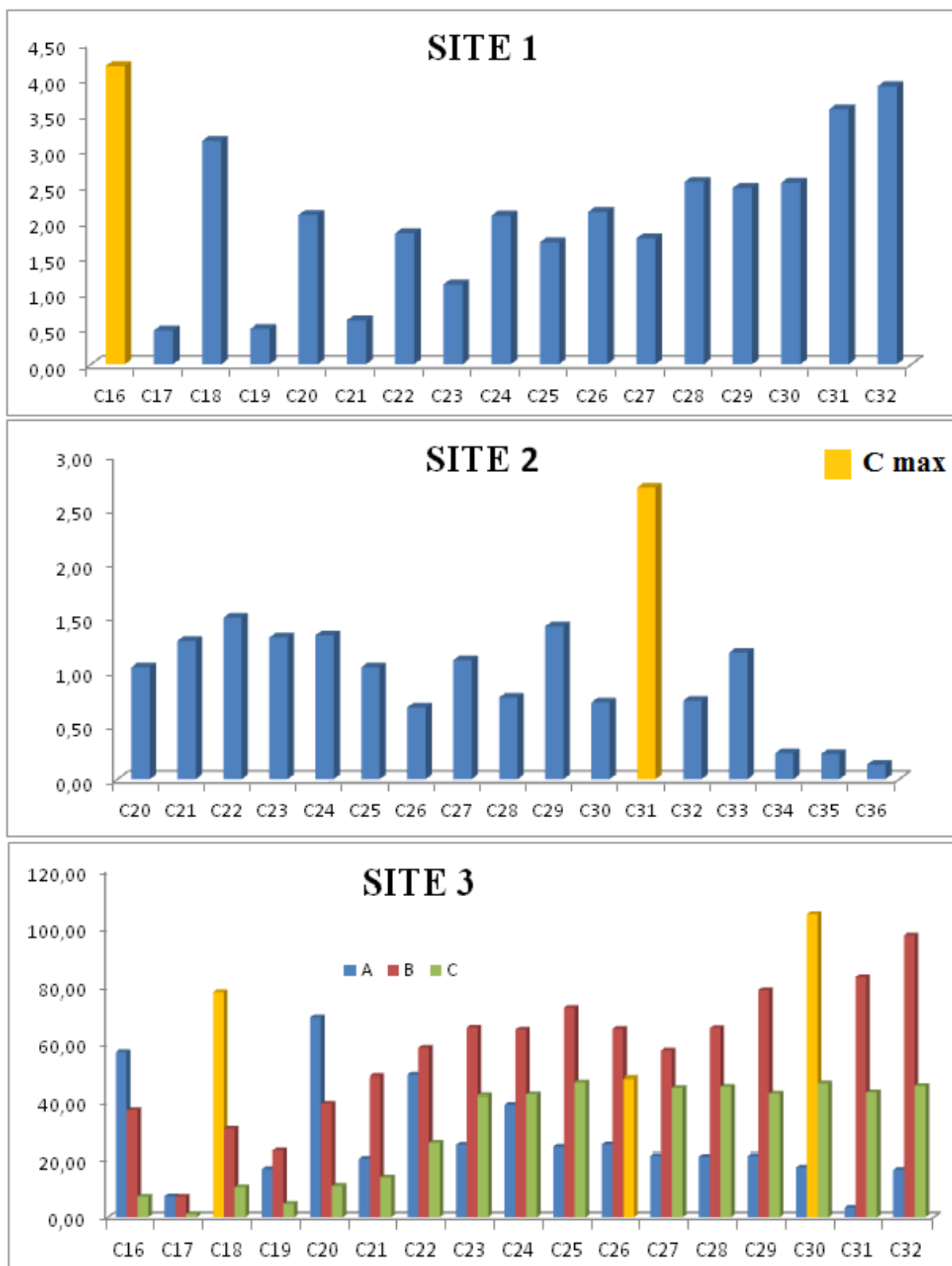


Figure III. 3 : Distributions des n-alcane ng/m³.

Tableau III.4 : Concentrations (ng/m³) des n-alcane.

Composés	Site 1	Site 2	Site 3a	Site 3b	Site 3c
C ₁₆ H ₃₄	4,18	-	56,97	36,83	7,21
C ₁₇ H ₃₆	0,47	-	7,30	7,22	1,23
C ₁₈ H ₃₈	3,13	-	77,80	30,44	10,16
C ₁₉ H ₄₀	0,50	-	16,36	22,88	4,44
C ₂₀ H ₄₂	2,10	1,04	68,86	39,25	10,66
C ₂₁ H ₄₄	0,62	1,28	20,23	48,57	13,85
C ₂₂ H ₄₆	1,84	1,50	49,03	58,59	25,72
C ₂₃ H ₄₈	1,12	1,32	24,97	65,55	41,94
C ₂₄ H ₅₀	2,09	1,33	38,76	64,79	42,18
C ₂₅ H ₅₂	1,71	1,04	24,22	72,47	46,76
C ₂₆ H ₅₄	2,14	0,67	25,15	65,11	47,84
C ₂₇ H ₅₆	1,76	1,11	21,34	57,61	44,64
C ₂₈ H ₅₈	2,56	0,76	20,99	65,37	45,06
C ₂₉ H ₆₀	2,47	1,42	21,25	78,51	42,47
C ₃₀ H ₆₂	2,54	0,71	17,02	104,83	46,33
C ₃₁ H ₆₄	3,58	2,71	2,97	82,84	42,92
C ₃₂ H ₆₆	3,90	0,73	16,10	97,46	45,42
C ₃₃ H ₆₈	-	1,18	-	-	-
C ₃₄ H ₇₀	-	0,24	-	-	-
C ₃₅ H ₇₂	-	0,23	-	-	-
C ₃₆ H ₇₄	-	0,14	-	-	-
Σ n- alcanes	36,71	17,40	509,35	998,31	518,83
Cmax	C ₁₆	C ₂₂	C ₁₈	C ₃₀	C ₂₆
CPI 1	0,59	1,47	0,39	0,94	1,01
CPI 2	0,33	0,94	0,32	0,94	1,13
CPI 3	1,02	1,73	0,68	0,97	0,97
ΣLMW	17,75	7,51	384,52	446,59	204,14
ΣHMW	18,96	9,88	124,83	551,72	314,69
ΣLMW/ΣHMW	0,94	0,76	3,08	0,81	0,65
WAN%	25,71	18,69	28,35	14,66	15,82

L'Outils d'identification des sources d'Alcanes est comme suite :

- **Le carbone préférence index CPI :**

Le « Carbon Preference Index » (CPI), peut être employé pour identifier la distribution de la matière organique biogénique récente et des matériaux anthropogènes [27-28], selon l'équation générale suivante :

$$\text{CPI 1} = \frac{\Sigma \text{ Alcanes de nombre de carbone impairs}}{\Sigma \text{ Alcanes de nombre de carbone pairs}}$$

Pour les équations 1 et 2 qui représentent les n-alcanes pétrogéniques et biogéniques respectivement [29] :

$$\text{CPI 2} = \frac{\Sigma(\text{C13}-\text{C25})}{\Sigma(\text{C12}-\text{C24})} \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{CPI 3} = \frac{\Sigma(\text{C25}-\text{C35})}{\Sigma(\text{C24}-\text{C34})} \dots\dots\dots(2)$$

En général, les valeurs de CPI >2 indiquent des sources biogéniques prédominantes comme les cires des usines de plantes alors que les valeurs de CPI près de l'unité signifient que la source de carburants de fossiles ou la combustion incomplète de produits de pétrole [30-31].

Les valeurs de CPI pour la gamme entière (CPI 1), pétrogénique (CPI 2) et biogénique (CPI 3) pour ces échantillons sont représentées dans le tableau III.4.

Pour une source de pollution biogénique, le CPI doit être supérieurs à deux ce qui n'est pas notre cas pour les différents sites.

- **Sources des alcanes biogéniques :**

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-Cn) (1) [32]. Les valeurs de wax Cn négatives sont considérées comme des valeurs nulles.

$$\text{WAX-Cn} = [\text{Cn}] - [(\text{C}_{n+1}) - (\text{C}_{n-1})] / 2 \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{WNA} = \text{WAX-Cn} / \Sigma (\text{C}_{12} - \text{C}_{35}) * 100 \dots\dots\dots(2)$$

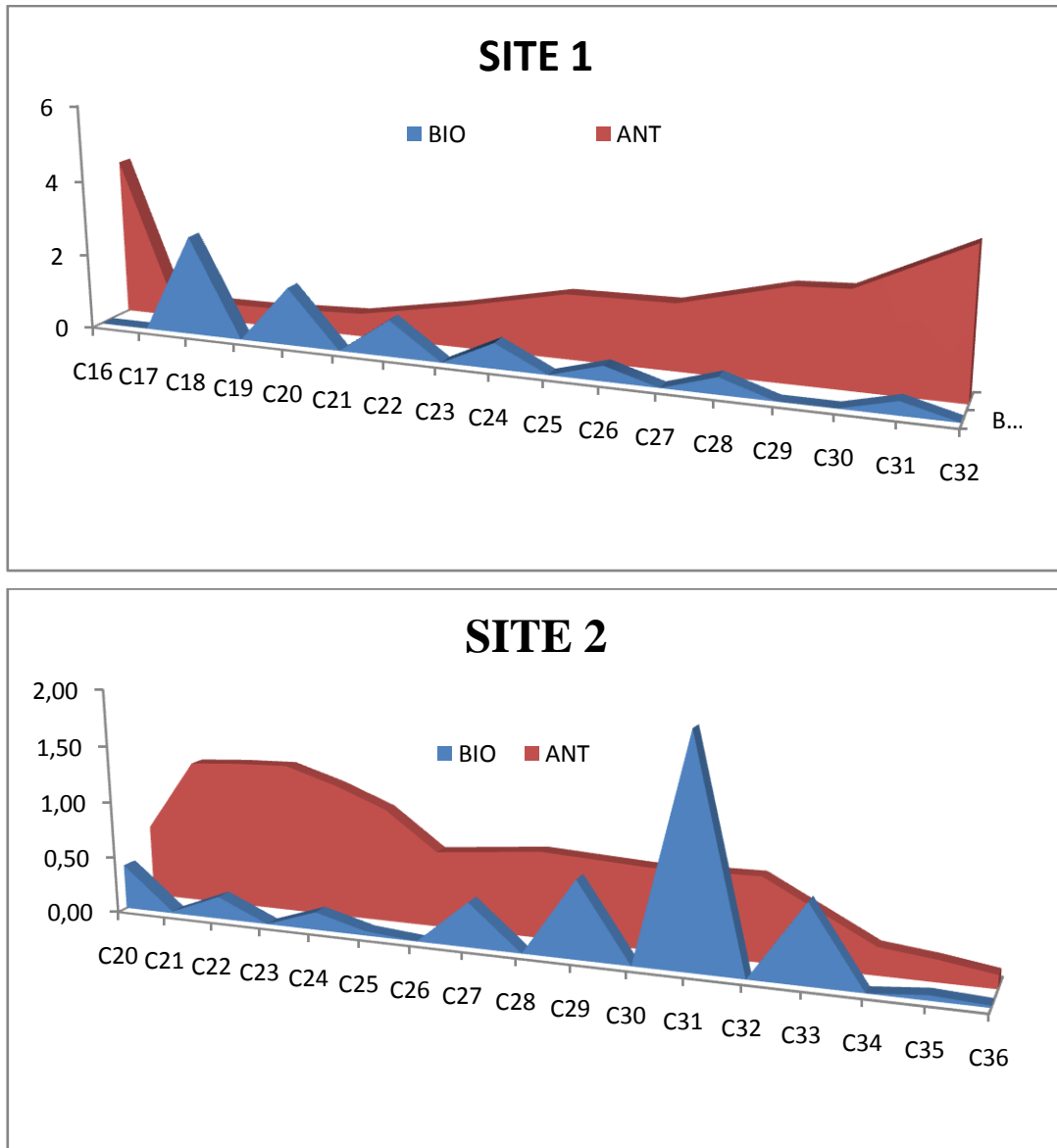


Figure III. 4 : Contributions des alcanes d'origine végétale au site 1 et 2.

Le rapport entre les n-alcanes légers et les n-alcanes lourds peut être utilisé pour identifier les contaminations biologiques, puisque les sources biologiques sont majoritaires, constituées de n-alcanes lourds et les sources anthropiques de n-alcanes légers. Il est défini comme le rapport de la masse moléculaire totale inférieure (du C₁₆ au C₂₆) par rapport à la masse moléculaire totale supérieure du (C₂₇ au C₃₆) des alcanes [33].

- **Le mélange complexe non résolu (Unresolved Complex Mixture (UCM)):**

La chromatographie gazeuse couplée au spectrophotomètre de masse ne résoud pas et n'identifie donc pas une proportion substantielle des hydrocarbures présents dans les échantillons. On fait référence à l'ensemble de ces composés sous le nom un mélange complexe non résolu ou bien Unresolved Complex Mixture (UCM) [34]. L'UCM est un moyen de distinction des échantillons biologiques et pétroliers. En effet, les chromatogrammes des hydrocarbures biologiques sont caractérisés par l'absence de bosse (Figure III.5), alors que, pour les échantillons d'origine pétrolière, on note la présence d'une bosse [35] (Figure III.6). La bosse peut avoir une aire variable en fonction de l'origine de l'échantillon.

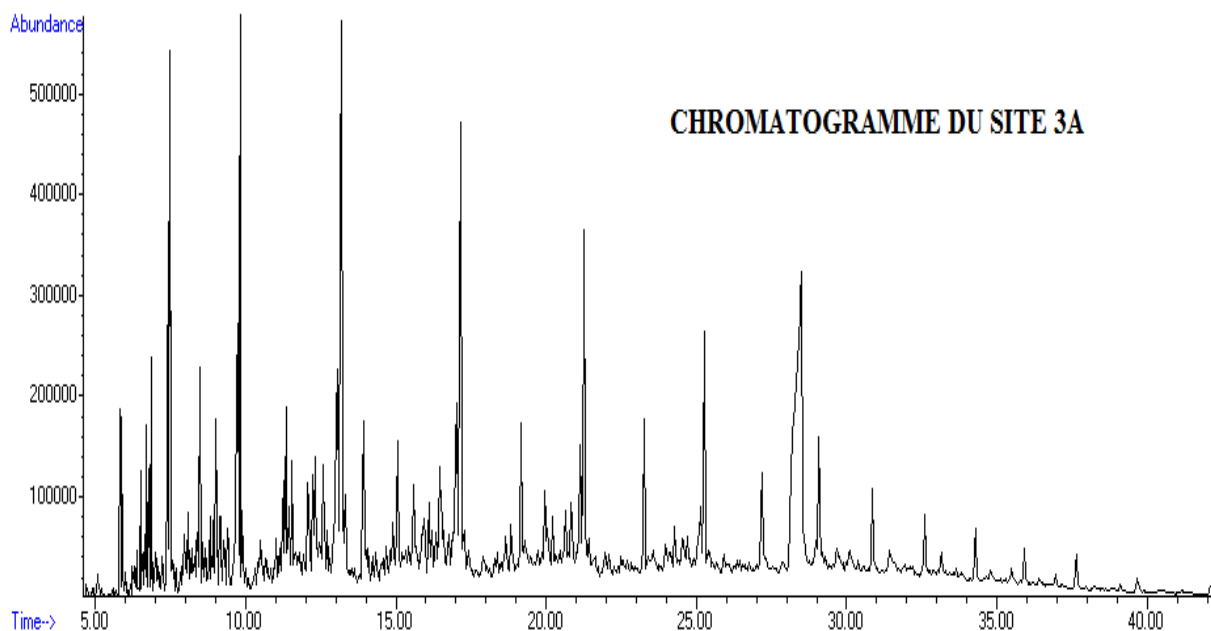


Figure III.5 : Chromatogramme de n-alcane site 3 A sans la bosse UCM.

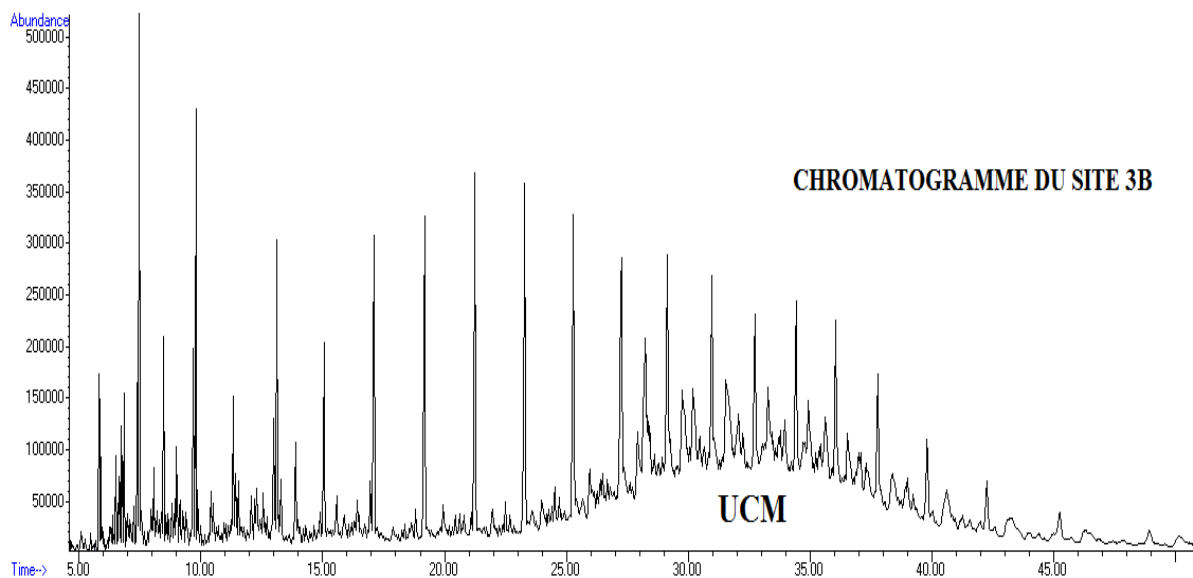


Figure III.6 : Chromatogramme de n-alcane site 3 B avec la bosse UCM.

En conclusion, le tableau III.5 regroupe tous les ratios et leurs sources de contamination des sites étudiés.

Tableau III.5 : Rapport diagnostique des n-alcane.

Rapport diagnostique	gamme de valeur	Sources	Site 1	Site 2	Site 3a	Site 3b	Site 3c	Références
C _{max}	C ₂₇ <C<C ₃₃	biogénique				⊗		[26]
	C<C ₂₇	pétrogénique	⊗	⊗	⊗		⊗	
CPI	< 1	pétrogénique	⊗		⊗	⊗		[36]
	> 1	biogénique		⊗			⊗	
ΣLMW/ΣHMW	< 1	biologique	⊗	⊗		⊗	⊗	
	> 1	Pétrolière			⊗			

Reference:

- [1] *Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire (2006), Décret 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.*
- [2] U.S. Environmental Protection Agency (1997): *National ambient air quality standards (NAAQS) for particulate matter, Federal Register*, vol.62, N° 138.
- [3] Journal officiel des Communautés européennes (1999) : *L 163/41, directive 1999/30/CE du 27 avril 1999, Bruxelles.*
- [4] WHO, Air quality guide line, Global update (2005), *particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide, Genova.*
- [5] Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire, (2007), Bilan de la qualité de l'air 2006, rapport du 7 mars 2007
- [6] A.W. Gertler, M. Abu-Allaban and D.H. Lowenthal (2006), *The mobile source contribution to observed PM-10, PM-2,5 and VOCs in The greater Cairo area, 15^e Colloque international « Transport et pollution de l'air », proceedings N°107, Vol. 1, Inrets Edition, Arcueil, France : 263-269.*
- [7] P.S. Phale, A. Basu, P.D. Majhi, J. Deveryshetty, C. Vamsee-Krishna and R. Shrivastava (2007). « *Metabolic Diversity in Bacterial Degradation of Aromatic Compounds.* » *OMICS : A Journal of Integrative Biology* 11(3): 252-279],
- [8] A.K. Haritash, and C.P. Kaushik (2009). "Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review." *Journal of Hazardous Materials* 169 (1-3): 1-15.
- [9] J.P. Vandecasteele, (2005). *Microbiologie pétrolière. Concepts, Implications environnementales, Applications industrielles. Paris, IFP Publications.*
- [10] J.S. Seo, Y.S. Keum and Q.X. Li, (2009). "Bacterial Degradation of Aromatic Compounds". *International Journal of Environmental Research and Public Health* 6(1) : 278-309.
- [11] E. Manoli, A. Kouras, C. Samara, (2004). *Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. Chemosphere: 56: 867-878.*
- [12] M.M. .R. Mostert, G.A. Ayoko, S. Kokot, (2010). *Application of chemo metrics to analysis of soil pollutants. Trends in Analytical Chemistry: 29: 430-435.*
- [13] H.-M. Hwang, T.L. Wade, J.L. Sericano, (2003). *Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States. Atmospheric Environment, 37: 2259-2267.*
- [14] W. F Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass, B. R. T. Simoneit, (1993). *Sources of fine organic aerosol. 2. Non-catalyst and catalyst equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. Environment Science Technology, 27: 636-651.*

- [15] WHO, Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH). Dans: *Air Quality Guidelines for Europe*. WHO Regional Publications, European Series N° 23. **World Health Organization**, Geneva, (1987), 105-117.
- [16] A.E. Bence et W.A. Burns, (1995). "Fingerprinting hydrocarbons in the biological resources of Exxon Valdez spill area." *Exxon Valdez oil spill: fate and effects in Alaska waters*: 1219-1226.
- [17] P. Garrigues, H. Budzinski, M.P. Manitz et S.A. Wise, (1995). "Pyrolytic and petrogenic inputs in recent sediments: a definitive signature through phenanthrene and chrysene compound distribution." *Polycyclic Aromatic Compounds* 7: 275-284.
- [18] H. Budzinski, I. Jones, C. Bellocq, P. Piérard et P. Garrigues, (1997). "Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary." *Marine Chemistry*, 58: 85-97.
- [19] W. Zhang, S. Zhang, C. Wan, D. Yue, Y. Ye, X. Wang, (2008). Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution*, 153: 594-601.
- [20] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass and B.R.T. Simoneit, (1993). Sources of fine organic aerosol: 2. Ncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science & Technology*, 27, 636-651.
- [21] R.J. De La Torre-Roche, W.-Y. Lee, S.I. Campos-Díaz. (2009). Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States / Mexico border region. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 946-958.
- [22] M. Akyüz, H. Çabuk, (2010). Gaseparticle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the Total Environment*, 408: 5550-5558.
- [23] C. Oliveira, N. Martins, J. Tavares, C. Pio, M. Cerqueira, M. Matos, H. Silva, C. Oliveira, F. Camoes. (2011). Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere*. 83(11):1588-1596.
- [24] M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, R.H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33: 489-515.
- J.C. Colombo, E. Pelletier, C. Brochu et M. Khalil. (1989). Determination of hydrocarbon sources using *n*-alcane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology*, 23: 888-894.
- [26] A. Gogou, N. tratigakis, M. Kanakidou and E.G. Stephanou. (1996). Organic aerosols in Eastern mediterranean: components source reconciliation by sing molecular markers and atmospheric back trajectories, *Organic Geochemistry*, 25: 79-96.

- [27] N. Yassaa, B.Y. Meklati, A. Cecinato, F. Marino. (2001). *Organic aerosols in urban and waste landfill of Algiers metropolitan area: occurrence and sources*. ***Environmental Science and Technology***, 35: 306–311.
- [28] A. Cincinelli, S. Mandorlo, R.M. Dickhut, L. Lepri. (2003). *Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an 69 Industrialized area of Prato (Italy)*. ***Atmospheric Environment***, 37: 3125–3133.
- [29] I.G. Kavouras, J. Lawrence, P. Koutrakis, E.G. Stephanou, P. Oyola, (1999), *Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts*, ***Atmospheric Environment***, 33: 4977-4986.
- [30] B.R.T. Simoneit, (1984). *Application of molecular markers analysis to reconcile sources of carbonaceous particulates in tropospheric aerosols*, ***The Science of the Total Environment***, 36: 61–72.
- [31] S.P. Wu, S. Tao, Z.H. Zhang, T. Lan and Q. Zuo (2005). *Distribution of particle-phase hydrocarbons, PAHs and OCPs in Tianjin, China*, ***Atmospheric Environment***, 39: 7420–7432.
- [32] B.R.T. Simoneit, G.Y. Sheng, X. Chen, J.M. Fu, J. Zhan and Y. Xu. (1991). *Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China*, ***Atmospheric Environment***, 25 a: 2111–2129.
- [33] M. Sakari, M. P. Zakari, N. H. Lajis, C. A. Mohamed, M. H. Abdullah, (2012), *Reconstruction of aliphatic hydrocarbons history and sources from sedimentary record of the johor strait, Malaysia*, ***Coastal Marine Science***, 35(1) : 142-152.
- [34] M. A. Gough et S. Rowland. (1990). *Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum*. ***Letters to Nature***, 344, 648-650.
- [35] Z. Wang, M. Fingas et D.S. Page. (1999). *Oil spill identification*. ***Journal of Chromatography A***, 843: 369-411.
- [36] T. Aboukassim et B. Simoneit (1995). *Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt: sources and applications*. ***Environmental Science and Technology***, 29: 2473-2483.

CHAPITRE IV

**ANALYSE DE COMPOSES
ORGANIKUES VOLATILES
BIOGENIQUES PAR SPME**

INTRODUCTION :

À l'échelle globale, les composés organiques volatils (COVs) présents dans l'atmosphère sont d'origines anthropiques (environ 10% du total) et naturelles (environ 90%). Les plantes terrestres constituent la plus grande source de COVs biogéniques. En effet, 71% proviennent de l'émission des arbres, 17% des arbustes, 10% des cultures et 0,4% sont d'origines océaniques [1].

Les COVs anthropiques peuvent provenir des émissions des moteurs des véhicules routiers, de la combustion des énergies fossiles (en faible quantité), de l'utilisation de la biomasse et des phénomènes d'évaporation qui ont lieu lors de la fabrication et de la mise en œuvre de produits contenant des solvants [2].

Les Composés Organiques Volatils Biogéniques (COVB) émis par la végétation jouent un rôle important dans la chimie de l'atmosphère aux échelles locales, régionales et globales.

L'émission de ces composés dépend de la température, de l'intensité du rayonnement solaire, de l'humidité et d'autres paramètres physiques et météorologiques [3].

Plus de 30 000 structures sont aujourd'hui connues mais probablement moins de 40 sont émises à des taux influençant significativement la composition chimique de l'atmosphère [4]. En plus des émissions de l'isoprène et des monoterpènes, les sesquiterpènes sont une famille importante, pouvant représenter jusqu'à 9% des émissions de COVB non-méthaniques [5].

IV.1. Application de la microextraction en phase solide (SPME) :

IV.1.1. Introduction à la SPME:

La micro-extraction en phase solide (SPME) a été développée pour la première fois par Pawliszyn et ses collaborateurs de l'université de Waterloo en 1993 [6-8]. Elle est le plus souvent couplée à la chromatographie en phase gazeuse (CPG) en vue de l'analyse des composés extraits. Par définition la micro-extraction en phase solide (SPME) est une technique d'extraction rapide et sans solvant utilisant des fibres revêtus de polymère pour l'extraction de composés organiques à partir d'un échantillon en phase aqueuse ou gazeuse suivis d'une désorption thermique dans l'orifice d'injection d'un chromatographe en phase gazeuse pour la détection et la quantification ultérieures. La technique est connue pour sa rapidité et sa sensibilité qui permet la détection dans la gamme $\mu\text{g l}^{-1}$ [9].

IV.1.2. Dispositif de la SPME:

Le dispositif se compose de fibres SPME, support de fibre et assemblage de fibres (Figure IV.1). Le support de fibre est constitué d'un piston à ressort, un cylindre en acier inoxydable et une jauge de profondeur réglable avec une aiguille, et conçu pour être utilisé avec des ensembles de fibres réutilisables et remplaçables. La fibre de silice fondue est revêtue d'un film relativement mince de plusieurs polymères des phases stationnaires. Ce film agit comme une "éponge", concentrant les analytes organiques sur sa surface pendant l'absorption ou l'adsorption de la matrice de l'échantillon [10].

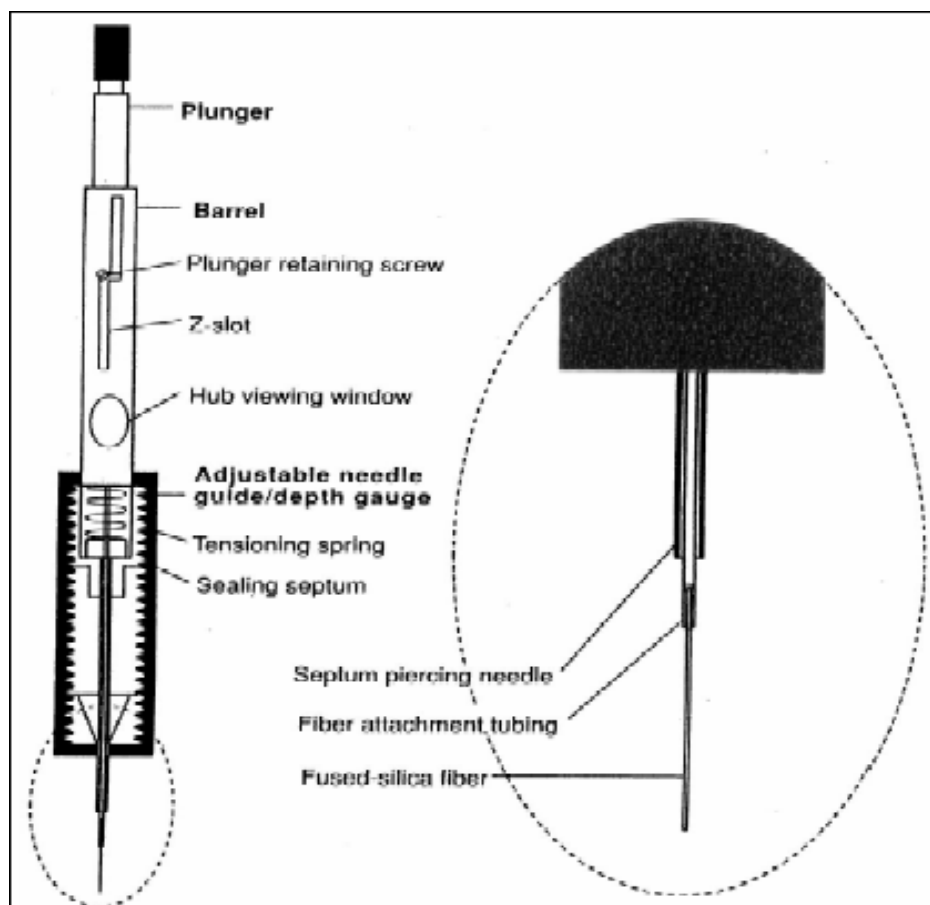


Figure IV.1: Dispositif commercial de SPME fait par Supelco [10].

IV.1.3. Fibre de la SPME :

En dépit de la poursuite du développement de revêtements de fibres SPME, leur sélection présente des difficultés pour les analystes dans le choix de la fibre appropriée pour une application donnée. Il existe deux types distincts de revêtements SPME disponibles dans le commerce. Les plus largement utilisés sont le poly (diméthylsiloxane) (PDMS) et le poly (acrylate) (PA). Supelco a développé de nouvelles phases mixtes constituées de particules de

polymère poreuses, soit de poly (divinylbenzène) (DVB) ou Carboxen en suspension dans une matrice de PDMS ou Carbowax pour extraire les analytes par adsorption. En plus de la nature de la phase d'extraction, l'épaisseur du film polymère doit être prise en compte. Le tableau IV.1 regroupe quelques fibres de la SPME et leurs particularités.

Tableau IV.1 : Les fibres de la SPME disponibles dans le commerce [12].

Revêtement de la fibre	Epaisseur de film μm	Polarité	Température opératoire maximale °C	Technique	Composé à analyser
PDMS	100	Apolaire	280	GC/HPLC	Volatil
PDMS	30	Apolaire	280	GC/HPLC	Non-polaire semi-volatil
PDMS	7	Apolaire	340	GC/HPLC	Non-polaire semi-volatil
DVB-PDMS	65	Bipolaire	270	GC	Polaire Volatil
PDMS- DVB	60	Bipolaire	270	HPLC	Usage général
PA	85	Polaire	320	GC/HPLC	Polaire semi-volatil (phénols)
Car-PDMS	75	Bipolaire	320	GC	Gaz et volatil
Car- DVB	65	Polaire	265	GC	Analytes polaires (alcools)
Car-DVB-PDMS	50/30	Bipolaire	270	GC	Odeurs et flaveurs

(PDMS : Polydimethylsiloxane, DVB : divinylbenzene, PA : Polyacrylate, Car : Carboxen).

IV.1.4. Techniques d'utilisation de la SPME :

La technique dite SPME a été développée pour l'analyse des composés organiques dans une matrice aqueuse [13-14] et aujourd'hui elle est employée pour l'analyse de l'air [15-16] et plus particulièrement pour le prélèvement des Composés Organiques Volatils (COVs) et semi-volatils, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) et les composés odorants [17-18].

IV.1.5. Types d'extraction de la fibre:

L'échantillon est placé dans un flacon, qui est scellé avec un bouchon de type septum ou avec une soupape. La fibre doit être nettoyée (et si nécessaire) conditionnée avant d'analyser un échantillon afin d'éliminer les contaminants qui donnent un bruit de fond élevé dans le chromatogramme. Le nettoyage peut être effectué en insérant la fibre dans un port d'injection auxiliaire ou d'une détergente seringue.

Lorsque l'aiguille perce le septum SPME, la fibre est prolongée à travers l'aiguille dans l'échantillon, de séparation entre la matrice et la phase stationnaire à place. Cela peut se produire de deux manières différentes (Figure IV.2) : l'espace de tête (HS-SPME) ou immersion directe (DI-SPME). En HS-SPME, la fibre est exposée à la phase vapeur au-dessus d'un état gazeux, liquide ou de l'échantillon solide. En DI-SPME, la fibre est directement immergée dans des échantillons liquides [12].

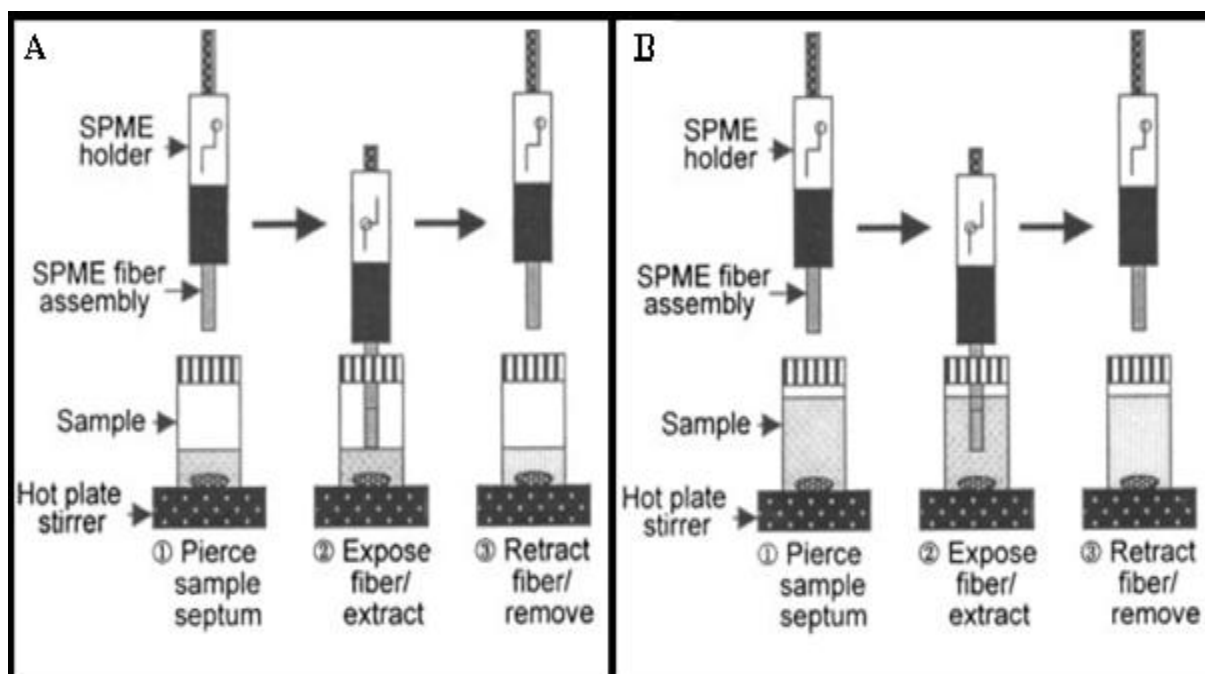


Figure IV.2: Modes de mise en œuvre de la SPME (A) : Espace de tête, (B) : Immersion directe. [12].

En général, les molécules polaires et non volatiles sont extraites par un mode en immersion directe (DI-SPME) et les molécules volatiles et apolaires sont extraites par un mode Head-space (HS-SPME). Ce dernier mode est utilisé pour l'extraction des mono-et des sesquiterpènes.

IV.1.6. Avantage et inconvénient de la SPME :

Cette technique possède de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles souvent lourdes à mettre en œuvre et aussi des inconvénients [19].

Parmi les avantages on retrouve principalement :

- ✓ l'absence d'utilisation de solvants et de matériel sophistiqué,
- ✓ une sélectivité liée au choix de la fibre (polymère).
- ✓ une durée de la fibre relativement longue, utilisable une centaine de fois (50 fois pour les autres adsorbants).

- ✓ l'absence d'étapes de désorption ou d'extraction puisque la fibre est introduite directement dans l'injecteur du GC.
- ✓ un temps d'exposition relativement court.
- ✓ une facilité d'utilisation.
- ✓ une technique de prélèvement applicable a des échantillons gazeux ou aqueux.

En ce qui concerne les inconvénients on retrouve :

- ✓ une fragilité de la fibre.
- ✓ des problèmes de détection pour les produits lourds.
- ✓ une difficulté du choix de la fibre pour l'étude concernée.

IV.2. Analyse CG et identification des COVB

IV.2.1. Analyse chromatographique :

Les conditions opératoires utilisées pour les analyses HS- SPME associée à la chromatographie en phase couplée à la spectrométrie de masse sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 : Condition d'analyse des feuilles du pin et du sapin par GC/SM.

Chromatogramme	chromatographe en phase gazeuse (Agilent HP 6890).
Injecteur	Injecteur automatiques auto sampler de marque ALS HP 7683 B.
Mode d'injection	splitless
Colonne	colonne apolaire HP5-MS (5 % phenyl et 95% méthyl polysiloxane de référence suivante 0,32mm DI×250µm×30m).
Température de la colonne	40°C pendant 5 min puis 1,5°C/min, 200°C pendant 2 min et enfin 20°C/min à 240°C
Température de la source	250°C
Gaz vecteur	l'hélium de débit 1 ml/min.
Spectre de masse	détecteur sélectif de masse (MSD HP 5973).
Potential d'ionisation	70 eV
Balayage	40-250 uma
Traitement des données	L'appareil est piloté par un système informatique du type « HP ChemStation »

IV.2.2. Choix de la fibre :

Les analyses en espace de tête (HS-SPME) ont été effectuées par l'intermédiaire d'une fibre SPME à trois phases CAR/DVB/PDMS (Divinylbenzène /Carboxen /Polydiméthylsiloxane) fournis par Supelco (Taufkirchen, Allemagne) possédant un revêtement de 50/30 µm. Cette fibre s'est avérée présenter une forte affinité envers les composés volatils et semi-volatils [20].

IV.2.3. Identification :

L'identification des constituants a été réalisée en se basant sur leur indice de Kováts (IK) [21] et Van Den Tau sur leurs spectres de masse obtenu par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) [22].

En effet, le système d'indice est fondé sur une notion de rétention relative. Il compare la rétention d'un produit quelconque à celle d'un alcane linéaire. Ce système est applicable en chromatographie en phase gazeuse à tous les composés sur toute colonne. Par définition, il attribue un indice de 800 à l'alcane linéaire en C₈ (n-octane), de 1000 à l'alcane linéaire en C₁₀ (n-décane), et ce, quelque soit la phase stationnaire, la longueur de la colonne, la température ou le débit [23].

Les d'indices de kovats et de van den tau sont déterminés en injectant un mélange des alcanes dans les mêmes conditions opératoires [21] et ils sont calculés à partir de la relation suivante :

$$KI = 100 * \left[n + \frac{(TRx - TRn)}{(TR(n+1) - TRn)} \right]$$

Où TR_x est le temps de rétention du soluté x, TR_n et TR_{n+1} sont les temps de rétention des alcanes linéaires à n et à n+1 atome de carbone et qui encadrent le pic du soluté (Figure II.3), soit TR_n < TR_{n+1} < TR_x. L'indice de rétention où l'IK d'un composé A est indépendant du débit, de la longueur de la colonne et de la quantité injectée (dans une certaine limite). L'indice de rétention d'un composé A dépend de la phase stationnaire et de la température.

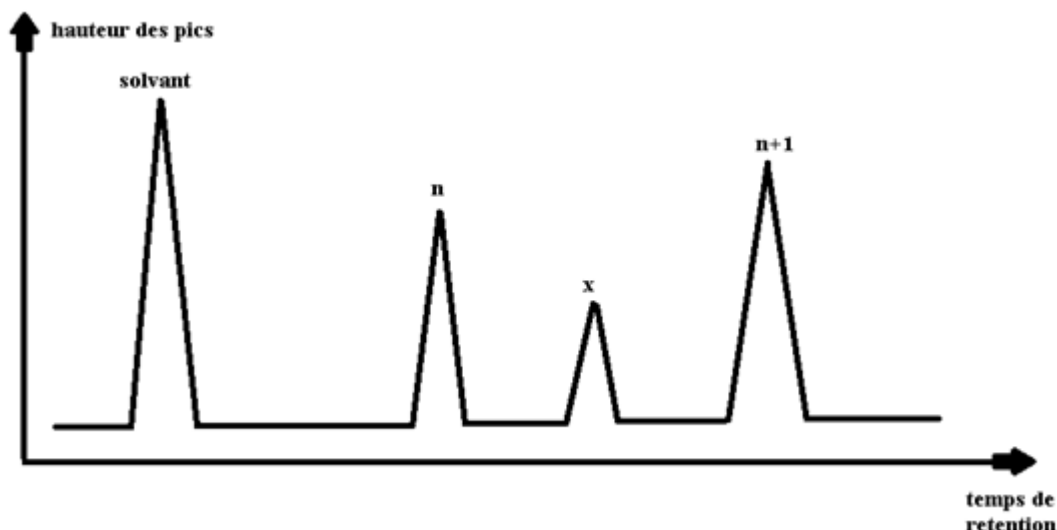


Figure IV.3: Détermination de l'indice de Kovats et de van den tau à partir d'un chromatogramme quelconque.

En général, la technique des indices de Kovats et de van den tau est largement employée pour identifier les composés habituels des feuilles d'arbres (pin, sapin), mais elle est insuffisante pour déterminer la composition chimique totale. Des tables d'indice de Kovats et de van den tau spécifiques à chaque produit sont proposées dans la littérature. Elles ont été élaborées en utilisant des analyses sur différents types de colonnes. Ces indices de références sont comparés à ceux calculés à partir de nos échantillons.

Les tables d'indices de Kovats et de van den tau disponibles au sein de notre laboratoire sont :

- « Identification of essential oil components by gas chromatography mass spectroscopy, 4th edition 2007 » de Robert P. Adams.
- « MassFinder 3: GC/MS Visualisation, Interpretation and Library Administration Mass Spectral Library "Terpenoids and Related Constituents of Essential Oils" » Dr. D. Hochmuth 1999 - 2006.
- « Retention Indices for Frequently Reported Compounds of Plant Essential Oils, 2011 ». V. I. Babushok, P. J. Linstrom, and I. G. Zenkevich.

IV.3. Partie expérimentale :

Les feuilles d'arbres étudiées (le pin ou le sapin), ont été cueillies de leurs arbres (le 20 Mai 2011) se trouvant au bord d'une route très fréquentée par les voitures. Les échantillons de ces feuilles ont été placés dans un flacon de 20 ml doté d'un bouchon et d'un septum en Téflon/silicone. Ce système hermétique est conçu pour l'échantillonnage en espace de tête

avec la SPME. Les extractions avec la fibre SPME ont eu lieu à température ambiante (25 °C). Immédiatement après l'extraction, la désorption des composés collectés a été réalisée en introduisant l'aiguille de la SPME dans l'injecteur split/splitless (Supelco) du chromatographe en phase gazeuse couplé au spectromètre de masse. Un liner en verre avec un diamètre interne réduit (0,75 mm D.I Supelco) a été utilisé pour améliorer la résolution des pics chromatographiques. La désorption a été réalisée en mode splitless (sans division) à 250°C pendant 2 min.

IV.3.1 Analyse par CG/SM d'une gamme d'alcane :

Dans le premier temps, l'efficacité de collection et d'extraction de la fibre carboxen/divinylbenzène/carboxen (CAR/DVB/CAR) a été testée en étudiant un mélange d'alcane. Le chromatogramme représenté dans la Figure IV.4 montre un profil obtenu en exposant la fibre CAR/DVB/CAR à l'espace de tête du mélange d'alcane pendant une minute. Les alcanes identifiés sont portés dans le Tableau IV.3.

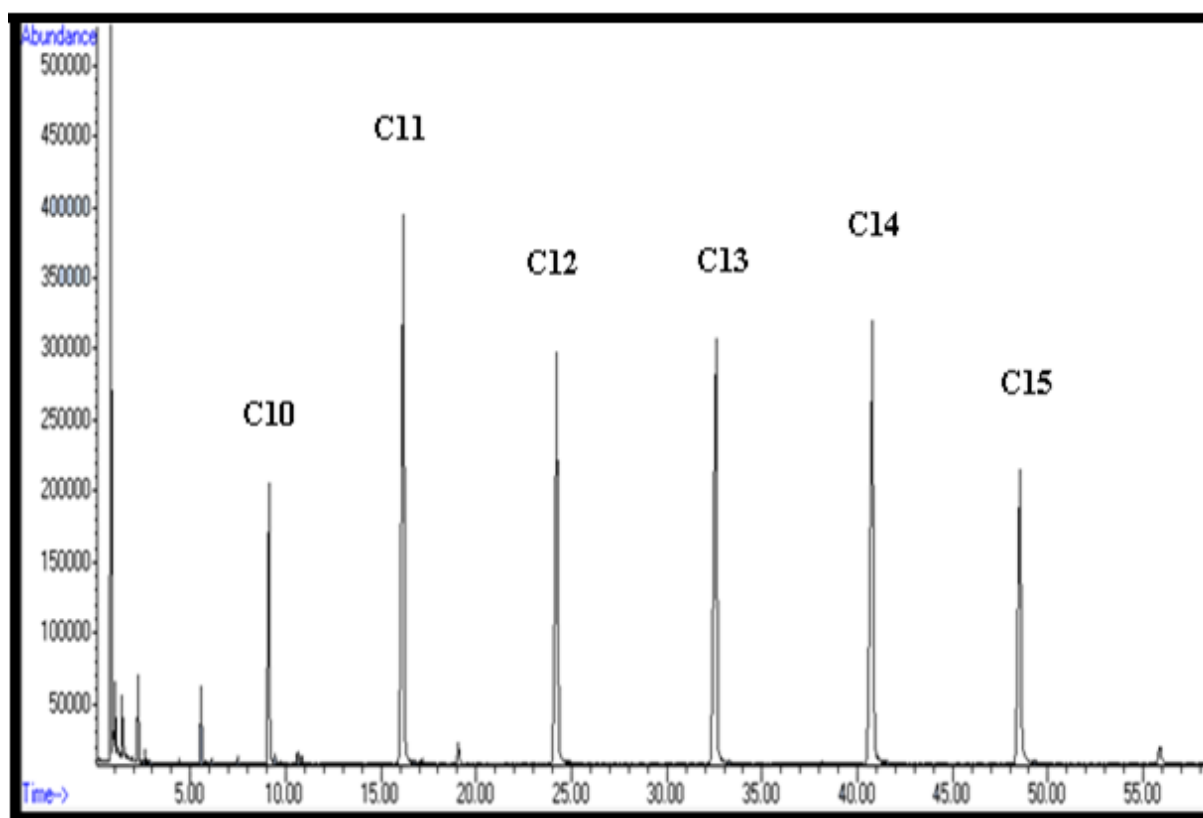


Figure IV.4: Chromatogramme d'une gamme d'alcane de C₁₀ à C₁₅.

Tableau IV.3 : Temps de rétention des alcanes injectés sur une colonne capillaire.

Nom	Formule	TR (min)
Décane	C ₁₀ H ₂₂	9,121
Undécane	C ₁₁ H ₂₄	16,163
Dodécane	C ₁₂ H ₂₆	24,236
Tridécane	C ₁₃ H ₂₈	32,606
Tétradécane	C ₁₄ H ₃₀	40,773
Péntadécane	C ₁₅ H ₃₂	48,519

Les alcanes sont identifiés à partir de leurs ions fragments caractéristiques. Le pic de base est à m/z 57. Les autres fragments différents de 14 unités (CH₂) (exemple: 43, 57, 71, 85, 99, 113, 127,.....) comme le montre la figure suivante :

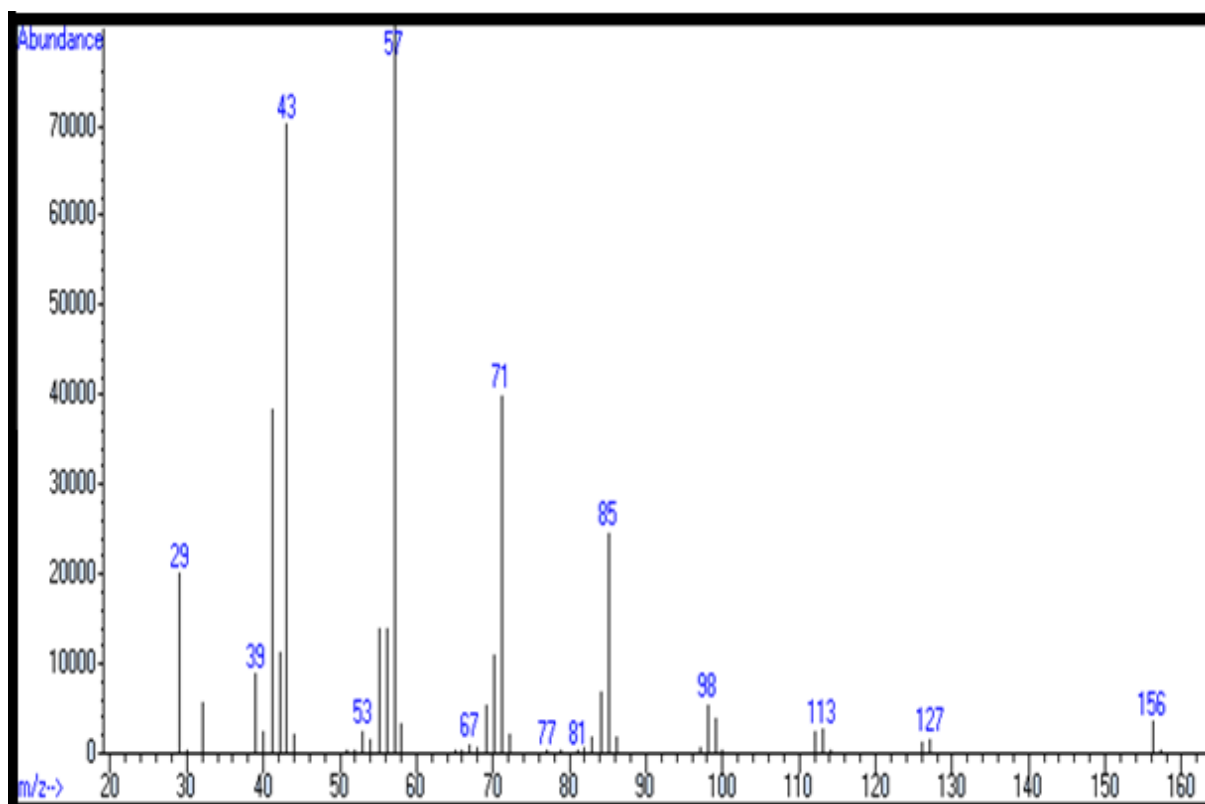


Figure IV.5: Spectre de masse de l'Undécane C₁₁H₂₄.

IV.3.2. Analyse des feuilles des pins/sapins par la méthode HS/SPME et identification des composés :

- Pour les feuilles de pin :

L'utilisation de la SPME avec la fibre CAR/DVB/PDMS en mode espace de tête (HS-SPME) et une durée d'exposition de 30 min en mode espace de tête associée à la CG/SM a permis d'identifier plus de 11 composés organiques volatiles majoritaires dans l'émission biogénique des feuilles du pin (Figure IV.6).

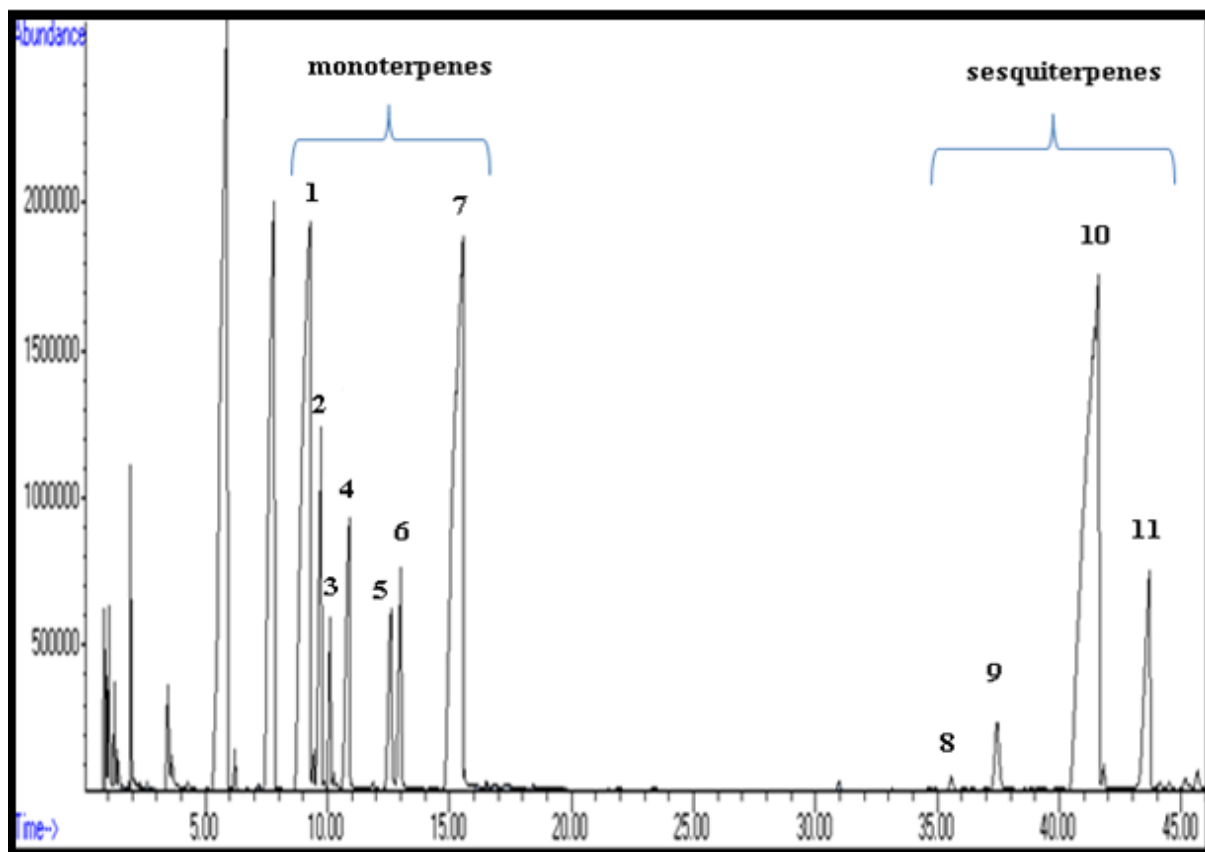


Figure IV.6: Chromatogramme des feuilles du pin.

L'analyse par le couplage CG/SM permet d'accéder aux spectres de masse des différents constituants qui sont ensuite comparés aux spectres de masse répertoriés dans la bibliothèque WILEY. La Figure IV.7 montre deux spectres de masse de l' α -Terpinolène, obtenus à partir de l'analyse des feuilles du pin et de la base de données WILEY (une qualité de 98%).

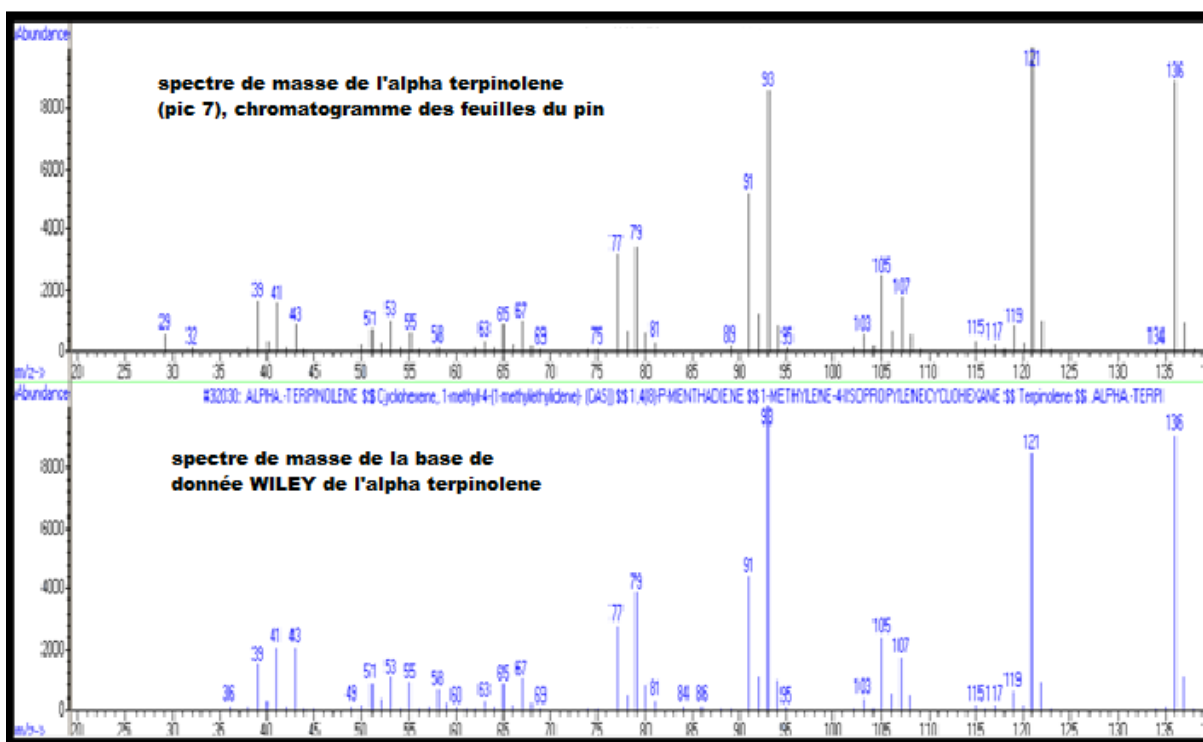


Figure IV.7: Identification d'un composé (α -Terpinolene) des feuilles du pin.

Pour les feuilles du sapin :

Les mêmes techniques d'extraction et d'analyse ont été employées pour déterminer la composition chimique de la fraction volatile des feuilles du sapin. Plus de 15 composés terpéniques (5 monoterpènes, 10 sesquiterpènes) ont pu être identifiés (Figure IV.8).

La Figure IV.9 montre deux spectres de masse du Germacrene d, obtenus à partir de l'analyse des feuilles du sapin et de la base de données WILEY (une qualité de 98%).

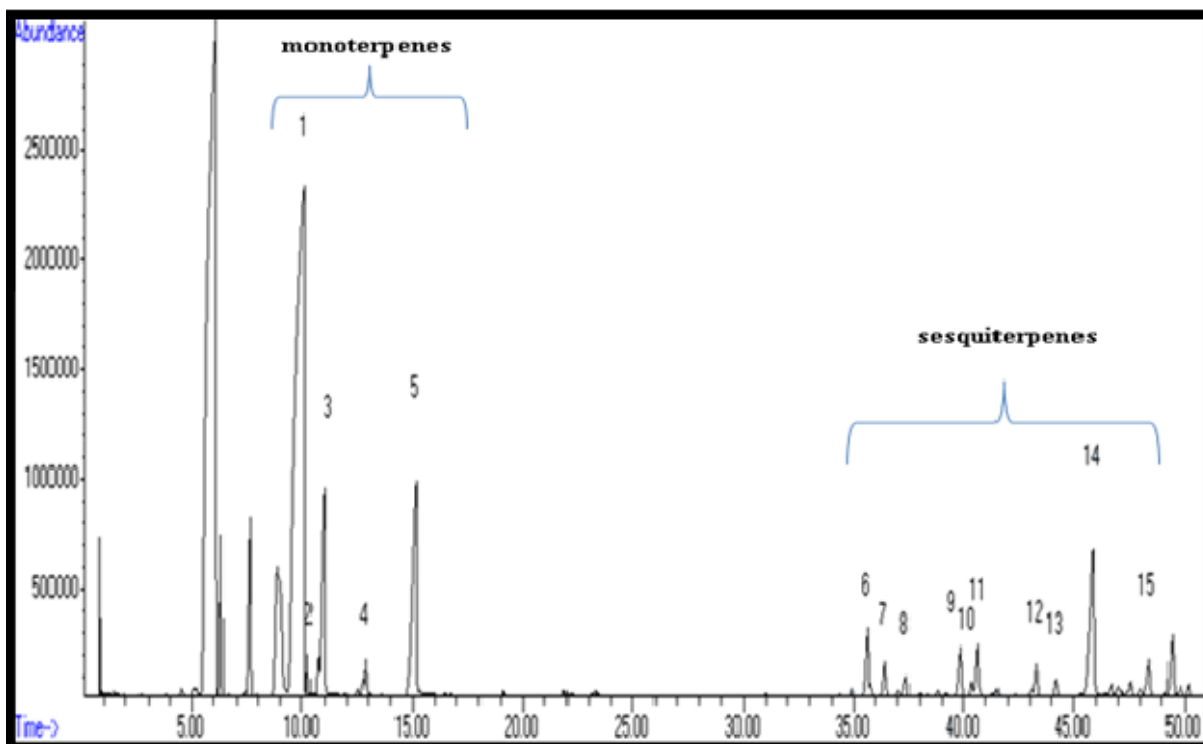


Figure IV.8: Chromatogramme des feuilles du sapin.

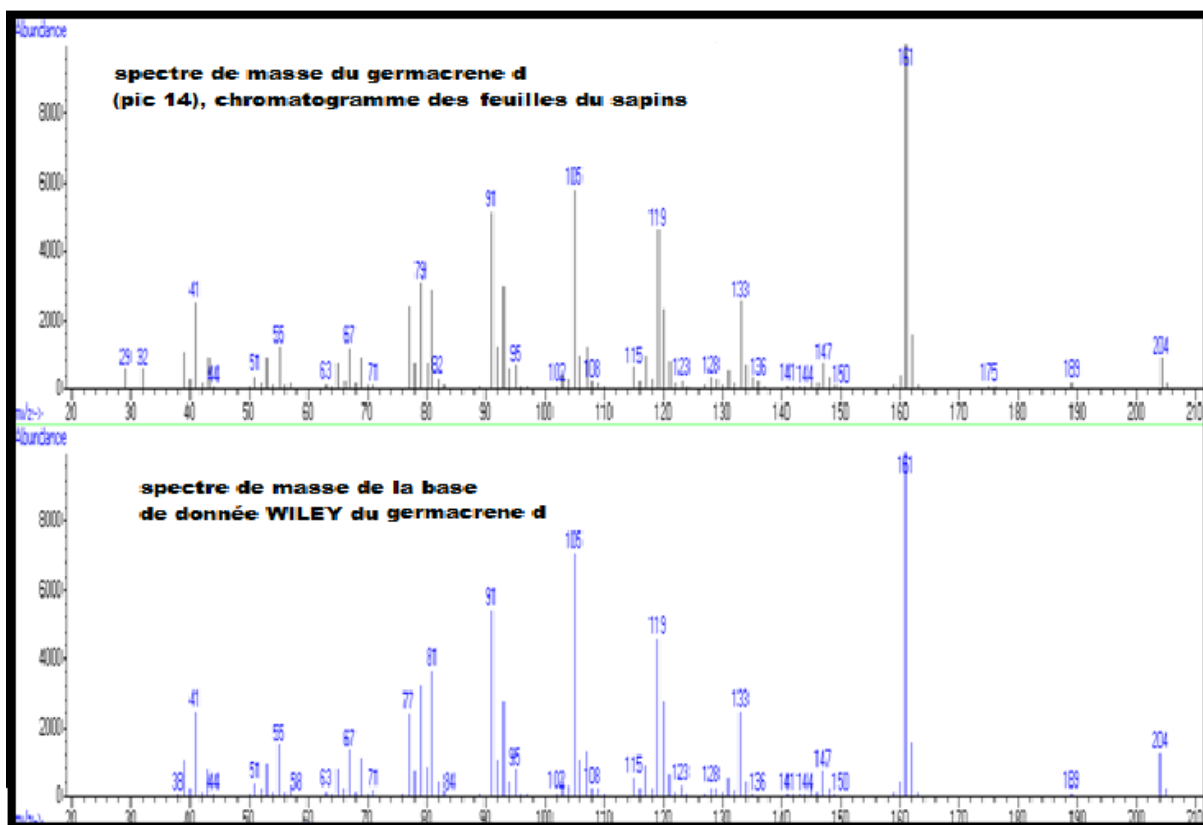


Figure IV.9: Identification d'un composé (Germacrene-d) des feuilles du sapin.

IV.3.3. Résultats et discussions :

IV.3.3.1. Pour les feuilles du pin :

Deux grandes familles de terpènes ont été identifiées, les monoterpènes et les sesquiterpènes qui représentent respectivement 41,56% et 24,97% de la fraction volatile des feuilles du pin. Pour la famille des monoterpènes, les composés prédominants sont le α -terpinolène avec 16,43% et le β -pinène 14,25%. Le α -terpinène étant présent avec seulement 0,97%. Pour les sesquiterpènes, le trans-caryophyllène est le composé majoritaire avec 23,69%, le α -cubebene et le α -humulène ne représentent que 0,14% et 0,16%, respectivement (Figure IV.10).

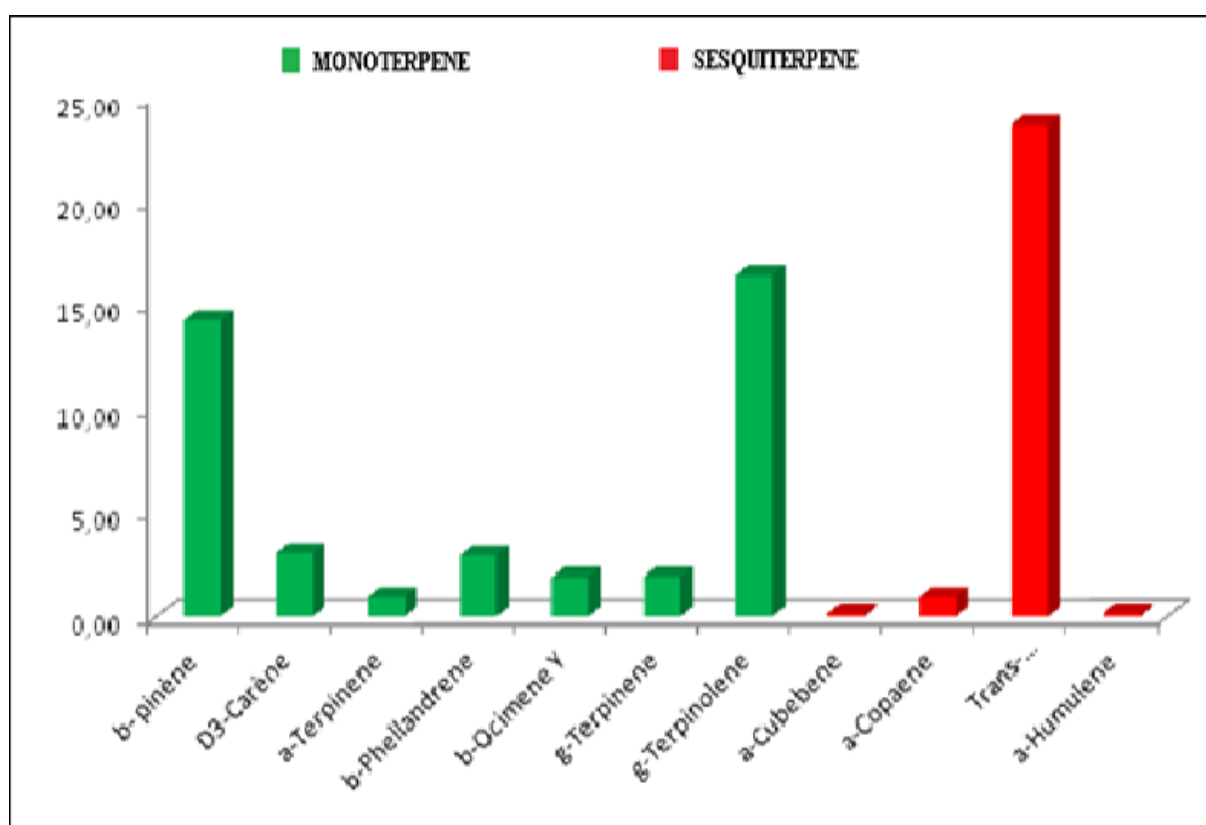


Figure IV.10: Répartition relatif des terpènes des feuilles du pin.

Dans le Tableau IV.4 sont regroupé tous les composés identifiés, leurs indices de Kovats calculés, les indices de Kovats de la littérature (Adams, Hochmuth, Babushok), et leurs pourcentages relatifs.

Tableau IV.4 : Identification des composés des feuilles du pin.

Famille	Composés identifiés		IK ^C	IK ^A	IK ^H	IK ^B	% relatif
Monoterpènes (C ₁₀ H ₁₆)	1	β- pinène	1002,49	979	978	977,7	14,25
	2	Δ3-Carène	1009,10	1011	1010	1011,3	3,07
	3	α-Terpinene	1014,23	1017	1013	1017,1	0,97
	4	β-Phellandrene	1025,19	1029	1023	1030	2,97
	5	β-Ocimene Y	1049,69	1037	1041	1047,7	1,93
	6	γ-Terpinene	1055,54	1059	1051	1059,7	1,95
	7	α-Terpinolene	1091,35	N-I	1082	1086,9	16,43
Sesquiterpènes (C ₁₅ H ₂₄)	8	α-Cubebene	1338,61	1348	1355	1351,4	0,14
	9	α-Copaene	1359,47	1376	1379	1376,2	0,97
	10	Trans-caryophyllène	1410,73	1408	1409	1406,5	23,69
	11	α-Humulene	1437,62	N-I	1455	1453,1	0,16

Avec IK : indice de kovats, C : calculer, A : Adams, H : Hochmuth, B : Babushok.

IV.3.3.2. Pour les feuilles du sapin :

L'analyse chimique des feuilles du sapin a eu comme conséquence l'identification de deux grandes familles de terpènes qui représentent 61,75% (monoterpènes 50,19% et sesquiterpènes 10,56%). Le Δ3-Carène avec 30,01% est le composé majoritaire de la famille des monoterpènes. En se qui concerne les sesquiterpènes, le Germacrene d est le composé le plus important avec 4,40%. Les α-Terpinene, γ-Terpinene, Camphène, β-Cedrene, α-Humulene, Bicyclosesquiterpene et γ-Cadinene ont été identifiés en très faible quantité (Figure IV.11).

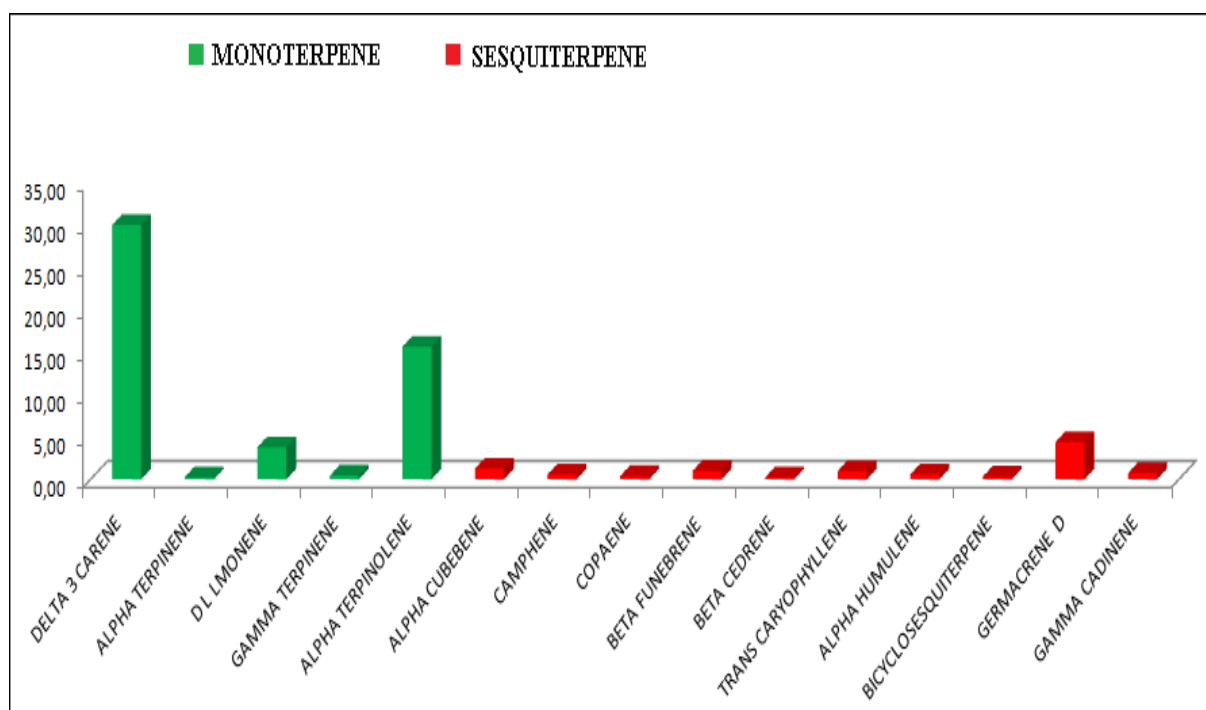


Figure IV.11 : Répartition relative des terpènes des feuilles du sapin.

Tableau IV.5 : Identification des composés des feuilles du sapin.

Famille	Composés identifié	IK ^C	IK ^A	IK ^H	IK ^B	% relatif
Monoterpènes (C ₁₀ H ₁₆)	1 Δ3-Carène	1014,19	1011	1010	1011,3	30,01
	2 α-Terpinene	1016,19	1017	1013	1017,1	0,27
	3 D-L Limonène	1026,43	1029	1025	1029,5	3,79
	4 γ-Terpinene	1053,66	1059	1051	1059,7	0,46
	5 α-Terpinolene	1085,66	N-I	1082	1086,9	15,66
Sesquiterpènes (C ₁₅ H ₂₄)	6 α-Cubebene	1337,19	1348	1355	1351,4	1,27
	7 Camphène	1346,79	N-I	N-I	N-I	0,57
	8 Copaene	1358,54	1376	1379	1376,2	0,39
	9 β- Funebrene	1388,92	1414	1418	N-I	1,02
	10 β- Cedrene	1395,15	1420	1424	1422,7	0,24
	11 Trans-caryophyllène	1398,51	1408	N-I	1406,5	1,00
	12 α- humulene	1432,69	N-I	1455	1453,1	0,59
	13 Bicyclosesquiterpene	1444,53	N-I	N-I	N-I	0,34
	14 Germacrene d	1465,36	1485	1479	1480,6	4,40
	15 γ- Cadinene	1499,03	1513	1507	1513,1	0,74

Avec IK : indice de kovats, C : calculer, A : Adams, H : Hochmuth, B : Babushok.

Reference:

- [1] A. Guenther, N.C. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor et P. Zimmerman, (1995), *A global model of natural volatile organic compound emissions*, ***Journal of Geophysical Research***, 100(D5): 8873-8892.
- [2] R. Atkinson, J. Arey, (2003). *Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds*. ***Atmospheric environment***, 37, (2), 197-219.
- [3] J. D. Fuentes, M. Lerdau, R. Atkinson, D. Baldocchi, J.W. Bottenheim, P. Ciccioli, B. Lamb, C. Geron, L. Gu, A. Guenther, T.D. Sharkey et W. Stockwell, (2000). *Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer*, ***Bulletin of the American Meteorological Society***, 81(7): 1537-1575.
- [4] A. Guenther, T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer and C. Geron (2006), *Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)*, ***Atmospheric Chemistry and Physics***, 6(11): 3181-3210.
- [5] D. Helmig, L. F. Klinger, A. Guenther, L. Vierling, C. Geron et P. Zimmerman (1999). *Biogenic volatile organic compound emissions (BVOCs): Identifications from three continental sites in the U.S.* ***Chemosphere***, 38: 2163-2187.
- [6] D. Louch, S. Motlagh, and J. Pawliszyn. (1992). *Extraction dynamics of organic compounds from water using liquid-coated fused silica fibers*. ***Analysis Chemistry***. 64: 1187-1199.
- [7] C. Author, D. Potter, K. Buchholz, S. Motlagh, and J. Pawliszyn. (1992). *Theory and practice of solid phase microextraction for the direct analysis of water*. ***Journal of Liquid Chromatography-Gas Chromatography***. 10: 656-661.
- [8] W.M. Coleman, (1996). *Une étude sur le comportement des produits de réaction de Maillard Analysés par microextraction en phase solide-gaz Chromatographie détection sélective de masse*. ***Journal of Chromatographic Science***, Volume 34.
- [9] C. Rhofir, J. Hawari, (2000) *Application of solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry to characterize intermediates in a joint solar– microbial process for total mineralization of Aroclor 1254*, ***Journal of Chromatography A***, 873, 53–61.
- [10] H. Kataoka, H.L. Lord, J. Pawliszyn, (2000), *Applications of Solid-phase microextraction in food analysis*, ***Journal of Chromatography A***, 880, 35-62.
- [11] C. Gonçalves, M.F Alpendurada, (2002), *Comparison of three different poly (dimethylsiloxane) – divinylbenzenefibres for the analysis of pesticide multiresidues in water samples: structure and efficiency*. ***Journal of chromatography A***, 963 (1&2): 19-26.
- [12] G. Vas, K. Vekey, (2004). *Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis*, ***Journal of mass spectrometry***, 39: 233–254.

- [13] R.P. Belardi and J. Pawliszyn, (1989). The application of chemically modified fused silica fibres in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns, *Water Pollution. Research Journal of Canada*, 24, p. 179.
- [14] C.L. Arthur and J. Pawliszyn, (1990). *Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers*, *Analytic Chemistry*, 62: 2145–2148.
- [15] M. Chai, C.L. Arthur, J. Pawliszyn, R.P. Belardi and K.F. Pratt, (1993). *Determination of volatile chlorinated hydrocarbons in air and water with solid-phase microextraction* *Analyst*. 118, 1501–1505.
- [16] J. Chai and J. Pawliszyn, (1995). *Analysis of environmental air samples by solid-phase microextraction and gas chromatography/ion trap mass spectrometry*. *Environmental Science and Technology*, 29, 693–701.
- [17] A.T. Nielsen and S. Jonsson, (2002). *Quantification of volatile sulfur compounds in complex gaseous matrices by solid-phase microextraction*, *Journal of Chromatography A*, 963: 57–64.
- [18] E. Davoli, M.L. Gangai, L. Morselli and D. Tonelli, (2003). *Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS*, *Chemosphere*, 51: 357–368.
- [19] J. Namiesnik, B. Zygmunt and A. Jastrzebska, (2000). *Application of solid-phase microextraction for determination of organic vapours in gaseous matrices*, *Journal of Chromatography A*, 885, 405–418.
- [20] S. Ducki, J. Miralles-Garcia, A. Zumbé, A. Tornero, D. M. Storey, (2008). *Evaluation of solid-phase micro-extraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry for the headspace analysis of volatile compounds in cocoa products*. *Talanta*, 74, 1166–1174.
- [21] E. Kováts, (1965). *Gas chromatographic characterization of organic substances in the retention index system*. *Advances in Chromatography*, 7: 229–247.
- [22] H. M. Jalali, H. Sereshti, (2007). *Determination of essential oil components of Artemisia haussknechtii Boiss. using simultaneous hydrodistillation- static headspace liquid phase microextraction-gas chromatographie mass spectrometry*. *Journal of chromatography A*, 1160 (1 & 2): 81–89.
- [23] F. Amarti, M. El Ajjouri, M. Ghanmi, B. Satrani, A. Aafi, A. Farah, A. Khia, A. Guedira, M. Rahouti, A. Chaouch, (2011). *Composition chimique, activité antimicrobienne et antioxydante de l'huile essentielle de Thymus zygis du Maroc*, *Phytothérapie*, 9:149–157

CONCLUSION GENERALE

Ce travail constitue une suite des recherches entamées par notre laboratoire sur l'analyse qualitative et quantitative des principaux polluants atmosphériques en Algérie. Dans cette étude nous avons focalisé notre recherche sur l'analyse des composés organiques absorbés sur les particules en suspension dans l'air dans quatre sites affectés par différents types de pollution d'une part et l'analyse des composés organiques volatils biogéniques en utilisant la SPME associée à la GC/MS, d'autre part.

L'analyse qualitative et quantitative par CG/SM de l'aérosol organique collecté dans les différents sites situés à l'intérieur de l'usine de tabac et dans l'air ambiant dans des sites résidentiel et urbain a mis en évidence la présence de plusieurs composés (HAPs et Alcanes). Cette étude a montré que la teneur en HAPs était importante dans l'air à l'intérieur de l'usine de tabac situé à Bab El Oued. Les valeurs des concentrations du benzo(a)pyrène enregistrées dans ce site (3,24 ; 8,26 et 2,68 ng/m³) ont dépassé la valeur fixée par l'OMS. Ainsi, l'étude des hydrocarbures a bien illustré, d'une part, les méthodes d'identification des principales sources de polluants et, d'autre part, l'utilité de ce type d'approche dans un but de gestion environnementale. Le principal penchant des hydrocarbures réside d'une part, dans la possibilité de distinction des apports biologiques et pétroliers grâce aux alcanes et, d'autre part, de la possibilité de différenciation des apports pétroliers et pyrolytiques grâce aux HAPs. Ainsi, l'association de ces deux familles de polluants organiques permet une bonne distinction générale des origines de la pollution. Le calcul de quelque rapport nous a permis de déduire que la principale source de pollution est une source anthropogénique.

Enfin, nous avons fait un tour d'horizon sur l'application de la **Micro Extraction en Phase Solide SPME** au domaine des feuilles d'arbre (le pin et le sapin). La suppression de l'utilisation de solvants et la réduction du temps de préparation des échantillons constituent des avantages considérables sur les techniques classiques. Dans ce travail, nous avons caractérisé la composition chimique de feuilles du pin et du sapin d'Algérie et l'identification des constituants a été réalisée en se basant sur leurs indices de Kovats (IK calculés sont proches des valeurs théoriques) et sur leurs spectres de masses obtenus par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, Ces analyses chromatographiques ont permis d'identifier 11 constituants avec une prédominance du Trans-caryophyllène avec 23,69 % pour les feuilles du pin, et du delta 3-Carène avec 30,01% pour les feuilles du sapin.