

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

**THESE**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

Presentée par **Nadia KOUTAI**  
Ingénieur d'Etat

Pour l'obtention du  
**GRADE DE MAGISTER**  
Specialité: **Génie de l'Environnement**

**THESE**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA POLLUTION  
ATMOSPHERIQUE PAR LES OXYDES D'AZOTE  
ET L'OZONE DANS LE GRAND-ALGER**

Soutenue le

devant le jury :

<b>N.MAMERI</b>	maître de conférence à l'E.N.P.	Président
<b>R. KERBACHI</b>	Professeur à l'E.N.P.	Rapporteur
<b>N.BELHANACHE</b>	maître de conférence à l'E.N.P.	Examinatrice
<b>J.ARRAR</b>	Chargée de cours à l'E.N.P.	Examinatrice
<b>S.BOUGHTAOUI</b>	Chargée de cours à l'E.N.P.	Examinatrice
<b>R.HAMMOUCHE</b>	Chercheur à l'O.N.météo	Invité
<b>.KIROUANE</b>	Chercheur à l'O.N.météo	Invité
<b>M. BOUGHEDAUI</b>	maître assistant Univ. Blida	Invité

**RESUME:** L'étude présente les niveaux de pollution du photooxydant  $O_3$  et de ses précurseurs, les  $NO_x$  ( $NO$  et  $NO_2$ ). Le suivi simultané de ces polluants a été effectué dans le Grand-Alger auprès de 6 sites de proximité et 3 sites de périphérie.

L'exploitation des résultats a permis d'accéder aux cycles journaliers moyens caractéristiques du type de site considéré. Les cas particuliers des jours de vendredi ou ceux du mois de Ramadhan y sont discutés.

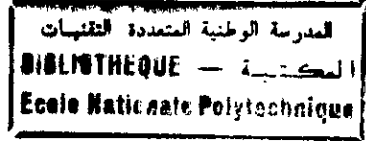
Aux sites de proximité, le trafic routier, par l'importance de ses émissions en  $NO$ , contrôle et limite la production photochimique d'ozone. En périphérie par contre, les faibles teneurs en  $NO$ , permettent à l'ozone de s'accumuler et d'atteindre des teneurs excessives, souvent supérieures à 100 ppb. On enregistre alors de très fréquents dépassements des différentes normes et directives. En ces sites, l'apport d'ozone, par phénomène de transport, semble jouer un important rôle.

Le traitement statistique des données montre que quelque soit le site considéré, les trois polluants se distribuent selon la loi Log-normale. L'étude statistique relative à l'influence de certains facteurs météorologiques sur les teneurs de  $O_3$  max a permis d'établir certaines corrélations et de proposer des équations de régressions multiples qui permettent d'estimer et de prédire les teneurs en  $O_3$ .

**ABSTRACT:** this study presents the different levels of pollution of the photooxydant  $O_3$  and its precursors, the  $NO_x$  ( $NO+NO_2$ ). The simultaneous following study of these pollutants has been done in the Great-Algiers at 6 proximatively sites and 3 sites at clean remote areas. The exploitation of the results allows us to have access to characteristic daily average cycles of the type of the considered site. The particular cases of the Friday days and days of Ramadhan are discussed.

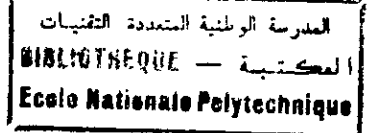
In the sites of proximity, the traffic with its important emissions of  $NO$ , checks and limits the photochemical production of ozon. But in rural and remote area, the low gradients of  $NO$  permits to ozon to accumulate and reach the highest levels, exceeding very often 100 ppb. We records then very frequently the overtaking of air quality standards for ozon. In these sites, the apport of  $O_3$  by the long-range transport phenomena seems to play an important part.

The statistical analysis of the data shows that in any considered site, the three (3) pollutants are distributed according to the Log-normal law. The statistical study relative to the influence of some meteorological factors on  $O_3$  max concentrations allows us to establish certain correlations and to suggest some equations of multiple regressions which permit to predict the grades of  $O_3$



ملخص : تقدم هذه الدراسة مستويات التلوث للمؤكسد الضوئي  $O_3$  و مخلفاته  $NO_x$  ( $NO+NO_2$ ) حيث تمت المتابعة الآنية لهذه الملوثات في الجزائر الكبرى لدى 6 عينات بيئية قريبة و 3 عينات بيئية جوارية. وقد سمح استثمار النتائج بالوصول إلى الدورات اليومية الوسطية المميزة لنوع العينة البيئية المعتبرة. كما تم استعراض الحالات الإستثنائية المتعلقة بأيام الجمعة أو أيام شهر رمضان. بالنسبة للعينات البيئية القريبة فإن الكثافة المرورية تراقب و تحد من التكون الكيمائي الضوئي للأوزون نظرا لأهمية كثافة التلوث الصادر عنها. أما بالنسبة للعينات البيئية الجوارية فإن المنخفض من  $NO$  يسمح للأوزون بالتراكم و بلوغ محتويات مفرطة غالبا ما تفوق 100 ppb مما يترتب عنه تسجيل تجاوزات جد معتبرة لمختلف المواصفات م التعليمات. و يبدو أن مقدار الأوزون المطلوب عن طريق ظاهرة النقل يلعب دورا مهما. إن المعالجة الإحصائية للمعطيات تظهر أن الملوثات الثلاث تتوزع وفق القانون لغ نضامي. كما أن الدراسة الإحصائية المتعلقة بتأثير بعض العوامل المناخية على محتويات  $O_3$  سمحت لنا بإعداد بعض التناسقات و اقتراح معادلات التناقصات المتعددة التي تسمح بتقدير و توقع محتويات الملوث  $O_3$ .

## REMERCIEMENTS



Ce travail a été effectué au laboratoire de pollution atmosphérique du département Génie de l'Environnement, à l'école nationale polytechnique, E.N.P d'El Harrach.

J'exprime mes chaleureux remerciements et ma profonde gratitude à monsieur R. KERBACHI, professeur à l'E.N.P qui a été l'inspirateur et le directeur de ce travail et dont la connaissance scientifique, la constante disponibilité et les encouragements permanents m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je prie Mr N.MAMERI, maître de conférence à l'E.N.P d'accepter mes plus vifs remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie très sincèrement:

- \* Mme N.BELHANACHE, maître de conférence à l'E.N.P,
- \* Melle J.ARRAR et Mme S.BOUCHTAOUI, chargées de cours à l'E.N.P,
- \* Mr M.BOUGHEDAOU, maître assistant à l'Université de Blida,
- \* Mrs R.HAMMOUCHE et .KIROUANE, chercheurs à l'O.N.Météo,

de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer à ce jury et d'examiner mon travail.

Les expériences ont été effectuées dans différents postes de mesure. A cette occasion, je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères aux directeurs et personnels des organismes: G.E.M.A, C.N.D.P.I, E.N.H.Y.D, S.I.D.A.L, Interlux et Service des Oeuvres Universitaires pour m'avoir accueillie et autorisée à installer les postes de prélèvement au sein de leurs lieux de travail.

Je remercie plus particulièrement madame SAIDANI, Dalila et Noel.

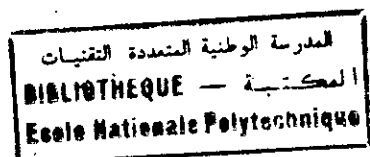
Mes remerciements les plus vifs, vont également au directeur de l'office national de la météo O.N.M, ainsi qu'à monsieur KIROUANE directeur de recherche et monsieur HAMMOUCHE de m'avoir autorisée à effectuer mes expériences au sein de l'O.N.M et

d'avoir contribuer à cette étude en fournissant les données météorologiques avec les explications les plus enrichissantes.

Que mademoiselle BEN RAISS, responsable du laboratoire de surveillance de la qualité de l'eau de l'E.P.E.A.L de Kouba ainsi que les personnes de ce laboratoire, trouvent ici l'expression de ma profonde sympathie et mes chaleureux remerciements pour toute l'aide qui m'a été fournie dans l'analyse des échantillons.

Je tiens à remercier particulièrement Salah et Leïla pour l'attention soignée qu'ils ont apporté pour mettre en forme ce manuscrit.

En fin, je remercie tous mes amis(es) du département Génie de l'Environnement, de l'E.N.P., particulièrement Taous et Doudja ainsi que tous ceux qui de façon ou d'une autre ont oeuvré pour la réalisation de ce travail.



	Page
Introduction Générale	
Chapitre I: Généralités sur la Pollution Atmosphérique.....	4
I-1: Atmosphère non contaminée - composition naturelle de l'air pur.....	5
I-2: Atmosphère contaminée.....	5
I-3: Pollution par les oxydes d'azote - contribution du trafic routier.....	9
I-3-1: Les sources naturelles.....	11
I-3-2: Les sources anthropogéniques.....	11
I-3-2-1: Les procédés industriels.....	12
I-3-2-2: Les installations de combustion.....	12
I-3-2-3: Le trafic routier.....	13
I-3-3: Niveaux de pollution.....	17
I-3-3-1: Pollution de fond.....	17
I-3-3-2: Pollution urbaine.....	17
I-4: Pollution par l'ozone.....	19
I-4-1: L'ozone troposphérique naturel.....	19
I-4-2: L'ozone en tant que polluant secondaire.....	20
I-4-3: Niveaux d'émission.....	21
I-4-3-1: Niveau de fond.....	21
I-4-3-2: Niveaux anthropogéniques.....	21
Chapitre II: Dispersion et Diffusion des Polluants Atmosphériques.....	26
II-1: Structure de l'atmosphère.....	27
II-2: Les vents ou mouvements horizontaux.....	29
II-3: La température de l'air.....	31

Chapitre III: les Réactions Chimiques dans la Troposphère et la Pollution Photochimique.....34

III-1: Les radicaux libres dans la troposphère.....36

III-2: Le cycle troposphérique des oxydes d'azote.....39

III-3: Formation des polluants photooxydants.....39

III-4: Le Smog photochimique.....46

III-5: Conclusion.....42

Chapitre IV: Nocivité des Polluants Photochimiques.....53

IV-1: Effets sur la santé.....54

IV-1-1: Les oxydes d'azote.....54

IV-1-2: L'ozone.....55

IV-1-3: Effets de synergie.....56

IV-2: Effets sur la végétation.....57

IV-2-1: Les oxydes d'azote.....57

IV-2-2: L'ozone.....58

IV-3: Effets environnementaux.....59

IV-3-1: Aspect général.....59

IV-3-2: Les pluies acides.....60

IV-3-3: Effet de serre.....61

Chapitre V: Méthodes de Dosage des Oxydes d'Azote et de l'Ozone.....63

V-1: Mesure et dosage des  $\text{NO}_x$ .....65

V-1-1: Méthode colorimétrique de Griess-Saltzman.....65

V-1-2: Méthode instrumentale par chimiluminescence.....66

V-2: Mesure et dosage de l'ozone.....67

V-2-1: Méthode manuelle par spectrophotométrie.....67

V-2-2: Dosage instrumentale par chimiluminescence.....67

Chapitre VI: Méthodologie.....69

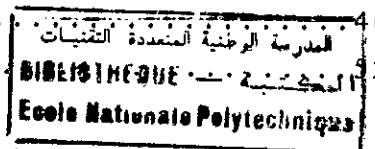
VI-1: Choix des sites de prélèvements atmosphériques.....70

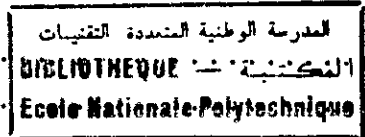
VI-1-1: Sites de proximité.....70

VI-1-2: Sites urbains.....72

VI-1-3: Sites de banlieue.....73

VI-2: Mode de prélèvement.....77





VI-3: Analyse des échantillons.....	81
VI-3-1: Analyse de NO et NO <sub>2</sub> .....	81
VI-3-2: Analyse de l'ozone.....	82
Chapitre VII: Profils des Cycles journaliers des polluants NO,NO2 et O3.....	83
VII-1: Aspects généraux de l'étude.....	84
VII-2: Profils d'évolutions des polluants NO, NO <sub>2</sub> et O <sub>3</sub> sur les sites de proximité.....	85
VII-2-1: Profils journaliers au niveau des différents sites.....	85
VII-2-1-1: Cas des jours ouvrables.....	86
VII-2-1-2: Cas du vendredi, jour de repos.....	96
VII-2-2: Cycles journaliers moyens - comparaison inter-site.....	98
VII-3: Profils d'évolution des polluants NO, NO <sub>2</sub> et O <sub>3</sub> au niveau des sites urbains et semi-urbains.....	107
Chapitre VIII: Niveaux d'Exposition et Dépassement des Normes.....	118
VIII-1: Cas des oxydes d'azote.....	119
VIII-2: Cas de l'ozone.....	122
Chapitre IX: Etude Statistique: loi de distribution et corrélations entre l'ozone et les facteurs météorologiques.....	129
IX-1: Fréquence de distribution des polluants NO, NO <sub>2</sub> et O <sub>3</sub> .....	130
IX-2: Corrélations entre les teneurs en ozone et les facteurs météorologiques.....	141
Conclusion Générale.....	154
Annexe I.....	159
Annexe II.....	168
Annexe III.....	197
Bibliographie.....	200



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# *INTRODUCTION*

Il y'a quelques années seulement, l'attention portée à la pollution atmosphérique était essentiellement concentrée sur le  $SO_2$ , le CO et les particules solides.

Ces polluants classiques sont directement émis par les sources et leur réactivité chimique est relativement faible. Ils ont fait l'objet d'un grand nombre d'études et leurs émissions sont aujourd'hui pratiquement maîtrisées.

Ce n'est cependant que récemment qu'un intérêt particulier est accordé à une autre classe de polluants que le développement industriel et l'accroissement rapide du parc automobile en rejettent dans l'atmosphère des quantités de plus en plus importantes.

Ces polluants qui proviennent en majeure partie des process de combustion (combustion interne des véhicules et foyers industriels) sont essentiellement les oxydes d'azote NO et  $NO_2$  et les hydrocarbures HC.

Ce sont des polluants primaires qui se caractérisent par une importante réactivité chimique et qui se concentrent surtout au niveau des zones urbaines où ils subissent sous l'effet du rayonnement solaire des interactions chimiques.

Il s'agit surtout de transformations photochimiques complexes qui conduisent dans la basse troposphère à la formation d'une catégorie de nouveaux composés, des polluants secondaires qui ne sont pas émis directement par les activités humaines.

Ces polluants secondaires appelés oxydants photochimiques ou photooxydants sont principalement l'ozone, le nitrate de peroxyacétyle, l'acide nitrique et le peroxyde d'hydrogène.

De part leur important pouvoir oxydant, ils exercent des effets nocifs sur la santé humaine et les végétaux.

L'apparition de ces nouvelles substances dans l'atmosphère est également susceptible d'induire des perturbations profondes dans l'équilibre physico-chimique naturel de l'atmosphère. C'est ainsi que dans certaines conditions, elles donnent naissance au Smog photochimique, elles participent par ailleurs plus ou moins activement à l'effet de serre.

Dans ce mélange de polluants photochimiques, c'est l'ozone qui, du point de vue teneur, en constitue le principal composé. Etant rapidement et facilement identifiable, il est alors considéré comme traceur de la pollution photochimique.

L'ozone est en outre un polluant assez particulier car en plus de sa formation à partir de ses précurseurs qui sont les oxydes d'azote et les hydrocarbures, il existe déjà à l'état naturel dans la troposphère à des teneurs appréciables.

C'est aussi un polluant qui dépend fortement des paramètres météorologiques en particulier celui du facteur ensoleillement. C'est pour cette raison que la pollution photochimique a été longtemps considérée comme étant un phénomène propre aux pays fortement ensoleillés.

Parmi les régions susceptibles d'être le siège d'une telle pollution, on peut facilement compter la ville d'Alger. Elle est en effet dotée d'un climat favorable au process photochimique et son important trafic routier émet suffisamment d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures qui sont les précurseurs des photooxydants.

C'est en vertu de toutes ces considérations, que nous nous proposons d'étudier dans le Grand Alger l'état de la pollution photochimique. Dans ce contexte, nous envisageons l'étude des points suivants:

- Evaluation, en divers sites de la ville, du degré de pollution atteint par le  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$ .
- Etude de l'évolution journalière de ces polluants.
- Etude de la contribution du trafic routier.
- Comparaison des niveaux de pollution avec les normes et directives internationales.
- Exploitation des résultats en fonction des conditions météorologiques.

# **CHAPITRE I**

## ***Généralités sur la pollution atmosphérique***

## CHAPITRE 1

---

### I.1: ATMOSPHERE NON CONTAMINEE-COMPOSITION NATURELLE DE L'AIR PUR

L'atmosphère terrestre possède dans sa totalité une masse d'environ  $5,2 \cdot 10^9$  tonnes dont les neufs dixièmes sont situés au dessous des vingts premiers kilomètres c'est à dire dans la troposphère [1] . L'air qui s'y trouve est composé en volume d'environ 78% d'azote, 21% d'oxygène et 1% d'autres constituants traces. Cette composition est constante dans le temps et dans l'espace sauf pour la vapeur d'eau qui se trouve d'habitude en proportion variable allant de 1 à 3% [2].

La composition moyenne de l'air pur avec ses éléments majeurs et ses éléments traces est résumée dans le tableau I [3]

### I.2 : ATMOSPHERE CONTAMINEE.

Malgré la constance apparente de la composition de l'air, celle-ci reflète non pas un état aujourd'hui statique mais au contraire un équilibre dynamique dû à l'action antagoniste des organismes vivants et des divers phénomènes géochimiques.

La contamination de l'air peut résulter soit d'une modification quantitative par hausse de la concentration dans l'air de certains de ses constituants, soit d'une modification qualitative due à l'introduction de substances étrangères à ce milieu , soit encore et c'est le cas général d'une conjugaison de ces deux phénomènes.

Cette contamination peut avoir une signification différente selon le type d'activité considérée. Ainsi, pour le travailleur d'une usine, elle est associée à la contamination de l'air ambiant par des substances provenant du procédé de fabrication.

CHAPITRE 1

Tableau I : Composition moyenne de l'air pur sec [3]

Constituant	Concentration
Azote	78,09 % v/v
Oxygène	20.94 % v/v
Argon	0.93 % v/v
Dioxyde de carbone	0.032 % v/v
Néon	18.0 ppm
Helium	5.2 ppm
Krypton	1.0 ppm
Xenon	0.08 ppm
Hydrogène	0.5 ppm
Méthane	1.5 ppm
Hemioxyde d'azote	0.5 ppm
Vapeur d'eau	Variable
Ozone	Variable 0.01 à 0.04 ppm

Pour un automobiliste, elle est synonyme d'un manque de visibilité et d'une gêne à conduire. Pour d'autres, elle fait référence à la poussière qui recouvre les objets domestiques.

De ce fait, plusieurs définitions ont été attribuées au terme "pollution atmosphérique", nous en retiendrons celle proposée par la communauté économique Européenne, C.E.E qui définit la pollution atmosphérique comme étant : "l'introduction dans l'atmosphère par l'homme directement ou indirectement, de substances ou d'énergie ayant une action nocive de nature à mettre en danger la santé de l'homme, à endommager les ressources biologiques et les écosystèmes, à détériorer les biens matériels et à porter atteinte ou à nuire aux valeurs d'agrément et autres utilisations légitimes de l'environnement " [4].

Une autre définition, beaucoup plus simplifiée, dit qu'il y a pollution de l'air lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans les proportions des composants est susceptible, compte tenu des connaissances scientifiques du moment, de provoquer un effet nocif ou de créer une gêne ou une nuisance [5].

Les substances ainsi rejetées dans l'atmosphère peuvent être sous forme de particules ou de gaz .On parle alors d'émission particulaire ou gazeuse.

Les contaminants particuliers comprennent les particules viables (pollen, microorganismes...), les non viables organiques (produits de combustion,pesticides,herbicides...) et les non viables inorganiques(minéraux,métaux,embruns...).

Les contaminants gazeux comprennent généralement les composés soufrés  $SO_2$  et  $H_2S$ , azotés  $NO_x$ , carbonés  $CO$ ,  $CO_2$  et les hydrocarbures.

Les sources de ces différents polluants peuvent être d'origine naturelle ou anthropogénique.

Plusieurs processus naturels sont à l'origine d'une importante pollution atmosphérique . Le tableau II résume les différentes substances émises par voie naturelle. Généralement, la pollution d'origine naturelle est disséminée à la surface du globe et engendre ce qu'on appelle " le niveau de fond" ou "la pollution de fond".

La pollution d'origine anthropogénique est par contre beaucoup plus localisée, elle sévit surtout en milieu urbain et à proximité des zones industrielles.Elle se manifeste alors par des concentrations excessives au niveau de l'environnement immédiat et leur gravité éventuelle peut être amplifiée par les conditions météorologiques et le déplacement des masses d'air.

CHAPITRE 1

Tableau II: Source des principales substances naturelles émises dans l'atmosphère [6].

Processus	Substances émises
-Eruptions volcaniques	H <sub>2</sub> S , SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> Poussières
-Feux de forêts et de prairies	CO , NOx, poussières
-Processus microbiens (dégradation du matériel organique , réactions chimiques dans le sol et dans l'eau )	CO <sub>2</sub> , CO , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O , NOx , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S
-Eclairs	NOx
-Erosion	poussières
-Emanations de plantes	terpènes , isoprènes , pollen CH <sub>4</sub> , HC
-Météores et météorites	poussières
-Embrûns marins	Aérosols de NaCl , Mgcl <sub>2</sub> , KBr et CaCl <sub>2</sub> .
-Digestion et excréments d'animaux	CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>



La nature des polluants émis dépend étroitement des sources susceptibles d'exister dans le milieu. Le tableau III regroupe les principaux polluants par type de sources anthropogéniques.

En fait, trois secteurs sont principalement mis en cause: l'industrie, les foyers fixes de combustion et le trafic routier.

La contribution respective de ces trois catégories de sources étant caractéristique de chaque zone urbaine et de son degré de développement.

De façon générale, les activités humaines constituent pour de nombreux composés une source de rejets dont l'ordre de grandeur est comparable voire supérieur aux émissions naturelles et que la conjugaison de ces deux sources de pollution conduit souvent à une importante dégradation de la qualité de l'air.

Compte tenu de l'objectif de l'étude, nous développerons dans ce qui suit certains aspects de la pollution, liés à la contamination atmosphérique par les oxydes d'azote et l'ozone.

### I.3 : POLLUTION PAR LES OXYDES D'AZOTE-CONTRIBUTION DU TRAFIC ROUTIER

L'azote forme avec l'oxygène six oxydes nettement définis:  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}_5$ , aux quels s'ajoutent des espèces chimiques instables et mal étudiées :  $\text{N}_3\text{O}_4$ , et  $\text{NO}_3$  [8].

De toutes ces formes, seuls le monoxyde d'azote  $\text{NO}$  et le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  présentent un intérêt en pollution atmosphérique. Toutefois, le composé radicalaire  $\text{NO}_3$  est souvent évoqué dans l'établissement des mécanismes réactionnels.

Hormis son action comme gaz à effet de serre, le protoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$  qui est émis en forte proportion par voie naturelle, n'a pas d'effets nuisibles et n'est généralement pas considéré comme étant un gaz polluant.

Tableau III : Sources Anthropogéniques des principaux polluants atmosphériques [7]

Source	Type d'émission	Emissions gazeuses	Taux d'émission typique (en poids)
Combustion	-Particules -Gaz	NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , acides, CO <sub>2</sub> matières organiques (Hydrocarbures)	0.05 à 1.5% du poids du combustible
Transport routier	-Particules -Gaz	NO <sub>x</sub> , CO, acides, hydrocarbures, CO <sub>2</sub>	4 à 7% du poids d'essence (hydrocarbures)
Industrie du pétrole	-Particules -Buées	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , Hydrocarbures, mercaptans	0.25 à 1.5% du poids de substances traitées
Industrie chimiques	-Particules -Buées, gaz -Pulvérisations	Selon le procédé : SO <sub>2</sub> , CO, NH <sub>3</sub> , acides, solvants, matières organiques, sulfure, ordeurs, CO <sub>2</sub> .	0.5 à 2% du poids de substances traitées
Thermo et électrometallurgie	-Particules -Gaz	SO <sub>2</sub> , CO, fluorures, CO <sub>2</sub> , matières organiques	0.5 à 2% du poids de substances traitées
Traitement des minerais	-Particules -Gaz	Selon le procédé : SO <sub>2</sub> , CO, fluorure, matières organiques	1 à 3% du poids de substances traitées
Préparation de produits alimentaires	-Particules -Gaz	Substances odorantes	0.25 à 1% du poids de substances traitées
Pâtes et papiers (procédé alcalin)	-Particules -Gaz	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CH <sub>3</sub> SH	0.5 à 2% du poids de substances traitées

Par conséquent et d'après ce qui vient d'être dit, les scientifiques désignent sous le terme "oxydes d'azote " les oxydes NO et NO<sub>2</sub>, représentés communément sous la formulation « NOx ».

Les sources de ces polluants peuvent être d'origine naturelle ou anthropogénique.

### I.3.1 : Les sources naturelles

Par voie naturelle, les oxydes d'azote sont émis lors des procédés de combustion, pendant les processus de biodégradation des matières organiques sous l'action bactérienne et lorsque certains phénomènes tels que la foudre; les orages, les éruptions volcaniques et incendies de forêts se produisent.

Selon certaines estimations, on évalue à environ 500.10<sup>6</sup> tonnes le total annuel des NOx émis naturellement et répartis à peu près uniformément sur la surface du globe [8] . Les concentrations atmosphériques qui en résultent à l'échelle de la planète sont pratiquement négligeables

### I.3.2 : Les sources anthropogéniques.

Les sources anthropogéniques, principalement dûes à l'activité humaine peuvent être diffuses, fixes ou mobiles. Leurs émissions sont localisées dans les zones urbaines et industrielles où elles entraînent des concentrations excessives dont l'impact au niveau individuel, collectif ou régional est important.

A l'échelle mondiale, les NOx émis sont estimés à environ 53.10<sup>6</sup> tonnes par an [8]. Ils sont émis essentiellement par les procédés industriels, les installations de combustion et le trafic routier.

## CHAPITRE 1

---

### I.3.2.1 : Les procédés industriels.

Les émissions totales en oxydes d'azote dues aux processus industriels sont relativement faibles. Certains procédés sont cependant d'importantes sources locales d'oxydes d'azote ; la préparation de l'acide nitrique selon la réaction



et qui consiste en la combustion catalytique de l'ammoniac en présence d'air en est un exemple typique. Au cours de ce processus, les NOx évacués peuvent atteindre à la sortie de la cheminée quelques  $\text{g/m}^3$  de fumées émises [9].

D'autres industries où l'acide nitrique intervient dans les procédés de traitement peuvent contribuer de façon notable à l'émission des oxydes d'azote.

### I.3.2.2 : Les installations de combustion.

Le chauffage domestique, les foyers de combustion dans les centrales thermiques alimentés en fuel, en gaz naturel ou en charbon sont à l'origine d'importantes émissions d'oxydes d'azote. En effet, l'azote contenu dans le comburant air réagit dans la flamme pour donner le monoxyde d'azote NO ; une partie de l'azote peut provenir du combustible lui-même.

Avec l'amélioration de la combustion dans les grands foyers thermiques, on a certe réduit le taux des émissions de monoxyde de carbone et d'hydrocarbure, mais les hautes températures ainsi atteintes favorisent une plus grande formation des oxydes d'azote.

Les émissions qui en résultent se composent d'environ 90% de NO et 10% de NO<sub>2</sub> [10] . Une proportion plus importante de NO sera oxydée par la suite, lors de la dilution dans l'atmosphère, par diverses voies chimiques ou photochimiques.

## CHAPITRE 1

### I.3.2.3 : Le trafic routier

De toutes les formes de pollutions anthropogéniques, celle liée aux émissions de l'automobile est prépondérante en milieu urbain notamment à proximité des voies de circulation.

De ce fait, les sources mobiles représentent la plus importante source anthropogénique des NOx.

L'ampleur de ce phénomène varie avec le degré de motorisation des pays et pour un même pays, avec l'intensité de la circulation suivant les régions. On impute ainsi au trafic routier environ 50 à 70% du taux global des oxydes d'azote émis par voie artificielle [11].

Outre les NOx, les principaux polluants qui y sont incriminés sont le CO, les hydrocarbures HC, le SO<sub>2</sub> et les poussières.

Le tableau IV présente un ordre de grandeur de la contribution du trafic routier dans la pollution de quelques grandes métropoles [12].

Tableau IV : Pollution atmosphérique imputable au trafic routier dans quelques métropoles [12]

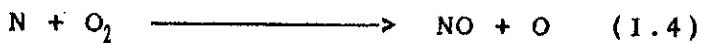
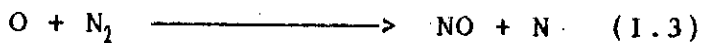
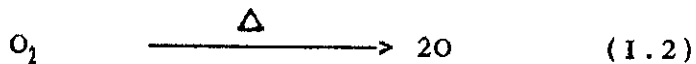
Villes	Années	NO%	CO%	HC%	SPM%	SO <sub>2</sub> %	Total%
Mexico	1988	74	97	52	2	20	76
Santiago	1988	90	81	48	6	13	63
Sao paulo	1987	89	94	76	22	59	86
Bombay	1982	44	86	20	3	--	31
Koweit	1987	26	96	76	3	11	33
Manilla	1987	73	93	82	60	12	71
Seoul	1983	60	15	40	35	7	35
Sarajevo	1983	68	82	35	23	5	--
Ankara	1990	44	77	62	2	3	57

SPM : matières particulaires en suspension

Dans le moteur à explosion, quelquesoit le carburant utilisé (essence, diesel, GPL) les NOx se forment toujours suivant le même schéma.

Aux températures élevées qui règnent dans la chambre de combustion, il y'a dissociation de l'oxygène moléculaire avec formation d'atomes d'oxygène très réactifs.

Ces derniers réagissent avec l'azote pour former le NO [13].



Ainsi et d'après ces réactions, le NO se forme partout où règnent des températures suffisamment élevées pour dissocier les molécules O<sub>2</sub>.

Etant fonction de la température, le taux du monoxyde d'azote évacué par les échappements des véhicules dépendra du régime ou vitesse de circulation et du mode d'allumage mis en place (moteur à essence ou diesel).

Au niveau du moteur à essence, le principal paramètre à prendre en compte, à la fois pour la puissance, la consommation du carburant et les émissions des polluants est la «richesse du mélange». Cette dernière, définie par le rapport des volumes essence-air, est égale à 1 pour un mélange stoechiométrique et correspond à environ 14.6 g d'air pour 1 g d'essence [3].

Les constructeurs ont agi sur ce paramètre depuis 1970. Le passage d'une richesse supérieure à l'unité à une richesse comprise entre 0.9 et 1 a ainsi permis de réduire les émissions de CO et HC, Fig. n°1, mais a provoqué une augmentation de production des NOx, ces derniers suivent pour leurs émissions le chemin inverse des deux autres polluants.

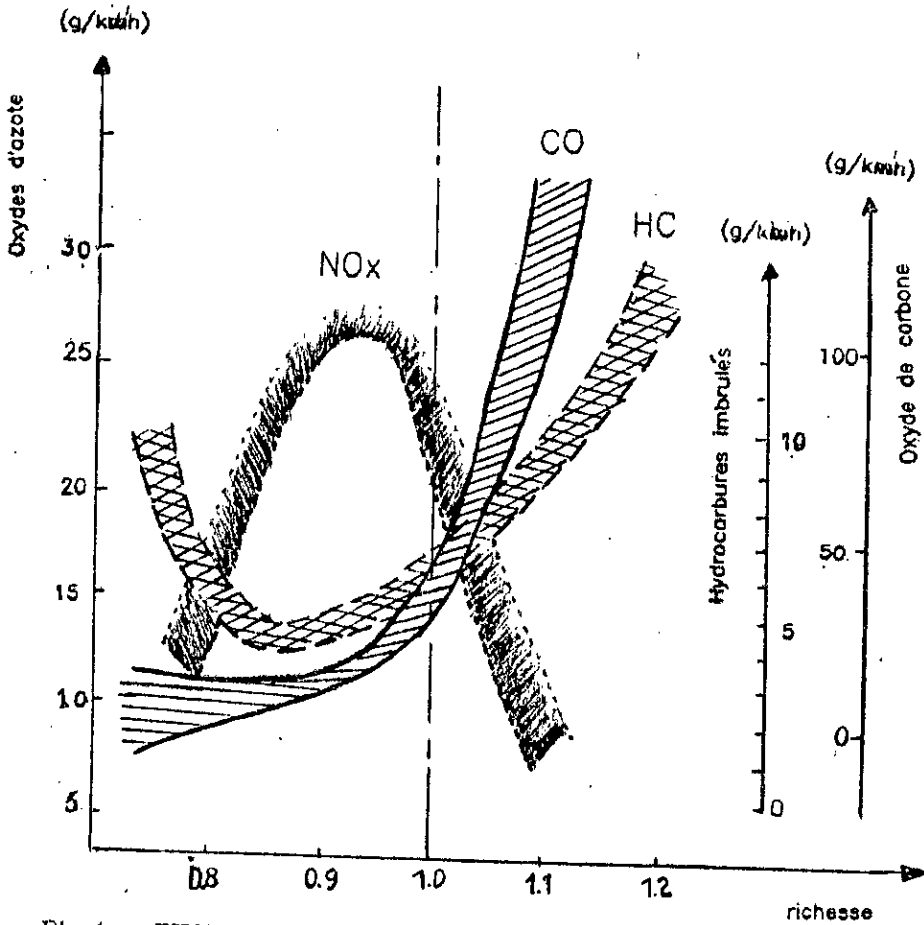


Fig.1: EVOLUTION SIMULTANEE DES POLLUANTS CO, NO<sub>x</sub> ET HYDROCARBURES IMBRULES EN FONCTION DE LA RICHESSE [14].

L'autre paramètre qui influe d'une manière significative sur les émissions automobiles est la vitesse. D'après l'évolution présentée en Fig.2, on constate que le taux des oxydes d'azote augmente presque linéairement avec la vitesse. En régime de croisière où les températures sont élevées, les émissions en CO et HC diminuent fortement [15].

Globalement, on estime qu'un véhicule moyen émet en général

1.8	g/Km	de NO <sub>2</sub>
22	g/Km	de CO
2.82	g/Km	de HC
0.012	g/Km	de Pb

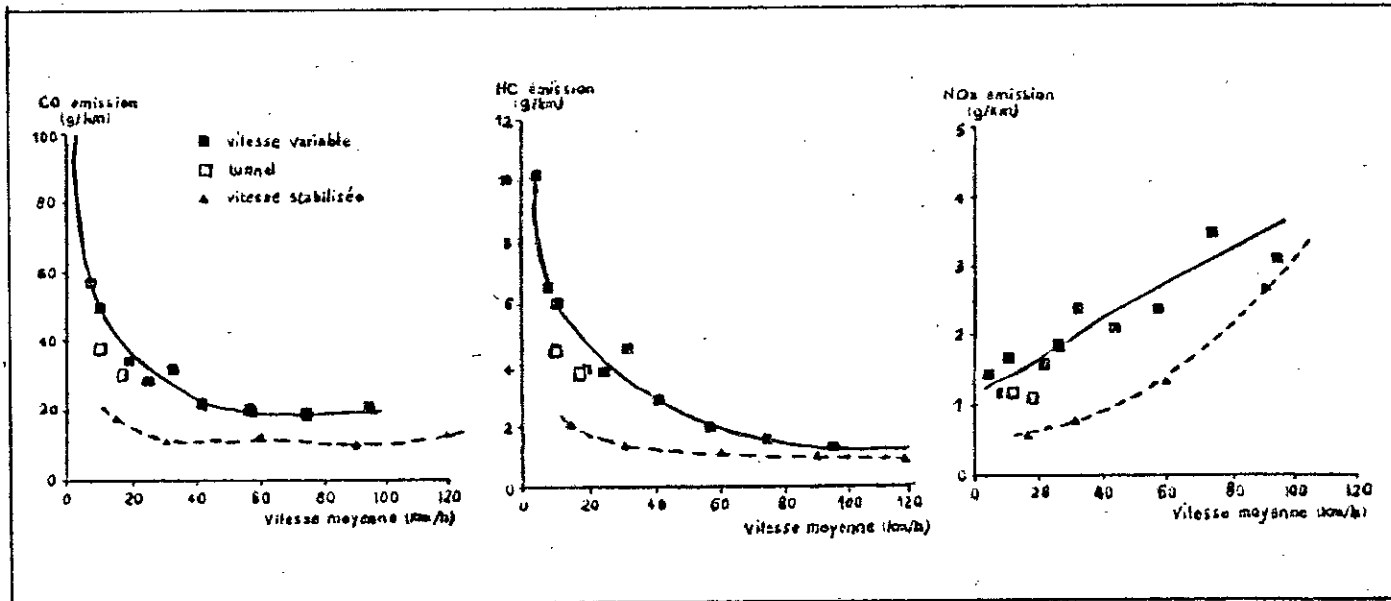


Fig. 2: Emissions en g/km de CO, HC et NOx en fonction de la vitesse moyenne des cinématiques réelles (■), ou spécifiques aux tunnels (□), et à vitesse stabilisée (▲) [ ].



### 1.3.3 : Niveaux de pollution

#### 1.3.3.1 : Pollution de fond

En milieu non contaminé, la pollution de fond en NOx est très faible. Au dessus des étendues terrestres, les niveaux de fond sont estimés entre 0.2 et 5 ppb pour le NO<sub>2</sub> et de 0 à 6 ppb pour le NO [16]. Ces teneurs sont 10 à 100 fois plus faibles que celles qu'on observe en milieu urbain.

#### 1.3.3.2 : Pollution urbaine.

Les niveaux urbains de monoxyde, de dioxyde et d'autres oxydes d'azote ont été mesurés au cours des dernières années dans plusieurs pays. Les résultats obtenus sont généralement communiqués sous forme de moyennes horaires, journalières ou annuelles. le tableau V présente les teneurs moyennes relevées dans quelques grandes villes [16,17].

Pour le dioxyde d'azote, les concentrations atmosphériques urbaines sont en moyenne de l'ordre de 10 à 50 ppb. En ville, au voisinage des voies à fortes circulation et au maximum du trafic automobile, les concentrations peuvent atteindre 3 à 10 fois ces valeurs moyennes annuelles. Des pointes de 450 ppb sur une demi-heure et des valeurs maximales de 210 ppb sur 24 heures ont été enregistrées [18].

Pour le monoxyde d'azote, les concentrations urbaines peuvent passer des valeurs minimales de 50 ppb la nuit à des maximums de 700 ppb et plus pendant la journée [19].

Pour notre pays, une étude effectuée en 1991 à l'Est d'Alger en milieu suburbain, rapporte pour la somme des oxydes d'azote, NO + NO<sub>2</sub>, des pics moyens variant entre 300 ppb en janvier et 45 ppb en mai [20].

Tableau V : concentrations de NO<sub>2</sub> en ppb dans différentes agglomérations urbaines.

Villes	Moyenne annuelle	Moyenne horaire maximale	Moyenne journalier maximale	moyenne mensuelle maximale	Référence
New-york	40	--	121	--	16
Tokyo	43	420	213	52	16
Francfort	40	--	--	--	16
Osaka	43	320	114	57	16
Chicago	23	--	57	--	16
Paris(1989)	20.28	247.65	--	--	17
Besançon(palente)	--	235.17	--	--	17
Strasbourg(1986)	34.32	--	--	--	
Strasbourg(1989)	25.35	221.52	--	--	17
Grenoble(1986)	23.01	--	--	--	
Grenoble(1987)	14.82	--	--	--	17
Grenoble(1989)	26.52	--	--	--	
Milan(1989)	--	258.96	--	--	17

---

**I.4 : POLLUTION PAR L'OZONE.**

Le mot ozone vient du grec "Ozein" qui signifie «exhaler une odeur». Entrevu pour la première fois en 1781 par Van Marum, puis retrouvé en 1840 par Schoenbiem à bâte, l'ozone est un gaz odorant et oxydant qui, avec une densité de 1.658, est plus lourd que l'air [21]. Ce constituant minoritaire de l'atmosphère résulte d'un équilibre naturel fluctuant entre des réactions simultanées de création et de destruction.

L'essentiel de l'ozone atmosphérique, environ 90% du contenu global, se trouve dans la stratosphère. Son abondance à haute altitude vers une trentaine de kilomètres l'apparente à une couche ceinturant le globe.

Cette couche d'ozone joue un rôle très important dans le maintien de la vie terrestre.

En effet, l'ozone stratosphérique absorbe le rayonnement solaire du domaine ultra-violet B, entre 240 nm et 320 nm qui est susceptible de détruire les cellules vivantes et d'inhiber la photosynthèse. La présence de ce gaz à haute altitude est donc bénéfique et très indispensable [22].

L'ozone constitue par ailleurs l'oxydant le plus abondant et le plus répandu dans l'atmosphère. Tout comme dans la stratosphère, il est un constituant naturel de la troposphère, où il n'existe toutefois qu'à des teneurs relativement basses. En milieu fortement pollué, ce composé naturel atteint dans la basse troposphère des niveaux très élevés qui en font, au vu de ses multiples nuisances, un polluant redoutable.

**I.4.1 : L'ozone troposphérique naturel.**

Dans la troposphère, l'ozone naturel provient essentiellement :

-Des intrusions stratosphériques des masses d'air dans la haute troposphère, liées à des perturbations de la structure thermique de la frontière entre ces deux régions.

D'après certaines estimations, cet apport représente 20% à 30% du contenu global de la troposphère en ozone [23].

-Des réactions photochimiques complexes avec la participation de constituants traces émis par les processus naturels (hydrocarbures biogénétiques comme les monoterpènes, les isoprènes ..., et les NOx).

-L'ozone peut également provenir d'autres sources naturelles telles que les éclairs et la foudre.

Les intensités relatives de ces différentes sources sont mal connues mais leur conjugaison conduit dans les faits à un taux d'ozone naturel, dans la troposphère, d'environ 10% du contenu global de l'ozone de toute l'atmosphère [24].

### 1.4.2 : L'ozone en tant que polluant secondaire.

Hormis quelques cas particuliers (moteurs électriques et dispositifs spécifiques) dont la contribution est totalement négligeable, l'ozone est, à l'inverse des polluants classiques, un composé secondaire qui n'est pas émis directement par les sources anthropogéniques mais qui est formé dans l'atmosphère à partir des réactions photochimiques entre divers polluants primaires. Cet ozone secondaire vient alors s'ajouter à l'ozone naturel contribuant ainsi à y augmenter considérablement les teneurs troposphériques.

Les polluants primaires qui sont engagés dans ce processus d'intensification des niveaux d'ozone sont les oxydes d'azote et les hydrocarbures. Ces composés, qualifiés de précurseurs de l'ozone sont rappelons le, des aérocontaminants du monde industriel dont la présence dans l'environnement est associée surtout aux activités liées aux processus de combustion et au trafic routier.

La présence simultanée de ces deux polluants primaires engendre un cycle de réactions photochimiques qui augmentent la conversion du NO en NO<sub>2</sub> et stimulent une forte production d'ozone. Cette dernière est par ailleurs favorisée par certaines conditions météorologiques propices au transport des précurseurs et à leurs transformations.

Un aperçu détaillé des réactions menant à la formation d'ozone anthropique sera présenté au chapitre III.

### I.4.3 : Niveaux d'émission

#### I.4.3.1 : Niveau de fond

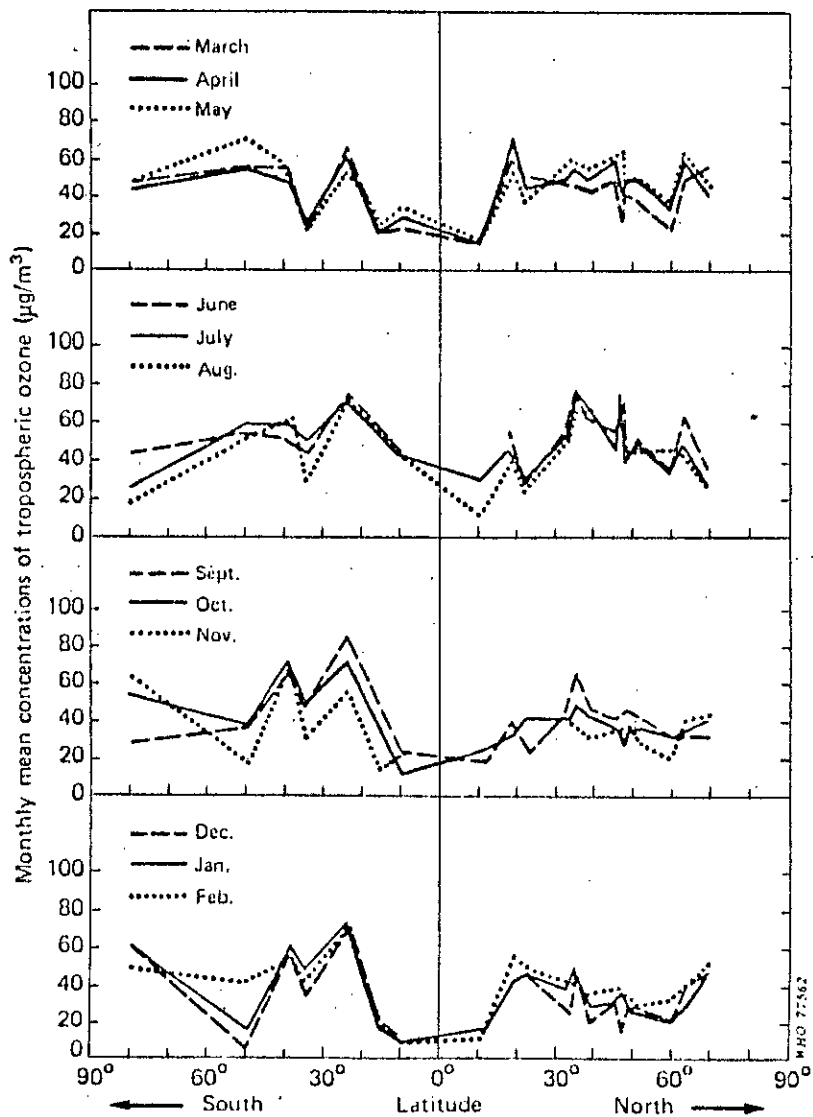
Dans les régions éloignées des zones polluées, le niveau naturel d'ozone ou niveau de fond se retrouve à des teneurs plus ou moins constantes avec quelques variations saisonnières.

La teneur troposphérique naturelle oscille entre 5 et 40 ppb [25]; sa distribution globale dépend de la latitude géographique.

Certains auteurs estiment qu'en Europe, aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord, la teneur naturelle oscille autour de 45 ppb avec une tendance à l'augmentation de 1% par an, ce qui laisse suspecter une certaine contribution anthropogénique [26] la Fig.3 illustre la distribution globale de l'ozone de fond en fonction du mois et de la latitude [25].

#### I.4.3.2 : Niveaux anthropogéniques.

Comme la production de l'oxydant O<sub>3</sub> dépend non seulement des précurseurs NOx et HC mais aussi de la durée de l'ensoleillement, les concentrations les plus élevées se rencontrent en général sur une assez courte période de la journée qui coïncide avec les heures d'intenses radiations solaires. Il en résulte que les moyennes journalières, mensuelles ou annuelles sont fortement nivelées et ne mettent pas suffisamment en évidence



**FIG. 3 : DISTRIBUTION GLOBALE DE L'OZONE DE FOND EN FONCTION DU MOIS ET DE LA LATITUDE [26].**

## CHAPITRE 1

les éventuelles nuisances de ce polluant dont l'effet se manifeste à court terme. Aussi préfère-t-on discuter les mesures sous forme de teneurs horaires maximales ou de moyenne sur huit heures.

Le tableau VI résume le niveau maximum d'ozone relevé dans plusieurs villes, où parfois le taux atteint est 10 fois plus élevé que le taux naturel.

Les figures 4,5 et 6 illustrent l'évolution diurne de l'ozone urbain tel que mesuré à Londres [25], à Bonn [25] à Mannheim et à Karlsruhe [30].

Tableau VI : concentrations horaires maximales de l'ozone (ppb) observées dans quelques villes.

Ville	Concentration $O_3$ (ppb)	Références
Bonn , Allemagne	145	25
Eindhoven , Hollande	210	25
Claremont , los Angeles	590	27
Roubaix , France	275	28
Londres , Royaume-unis	147	25
River-side , USA	372	25
Tokyo , Japon	190	25
Upland , Etats-unis	400	29
Osaka , Japon	160	25
Los Angeles , USA	274	25
Washington , USA	156	25

La pollution de l'ozone ne se restreint pas seulement aux grandes zones urbaines mais atteint souvent et parfois de manière plus critique les zones rurales ou suburbaines, loin des sources d'émission des précurseurs.

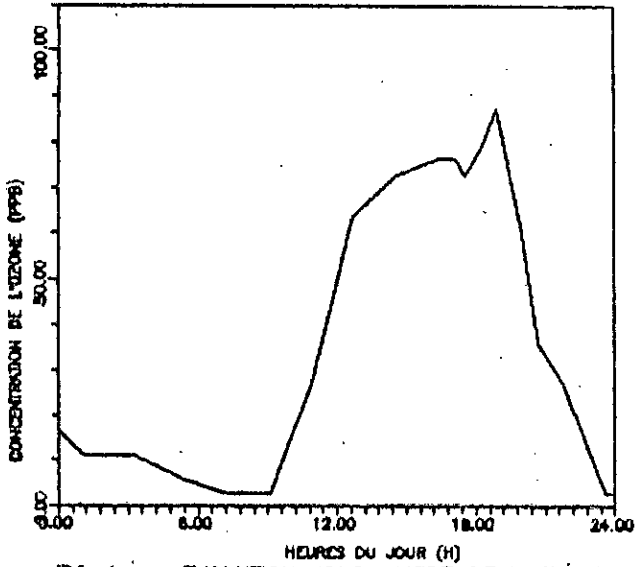


FIG. 4 : EVOLUTION JOURNALIERE DE L'OZONE A LONDRES, ROYAUME UNI LE 12 JUILLET 1972 [25].

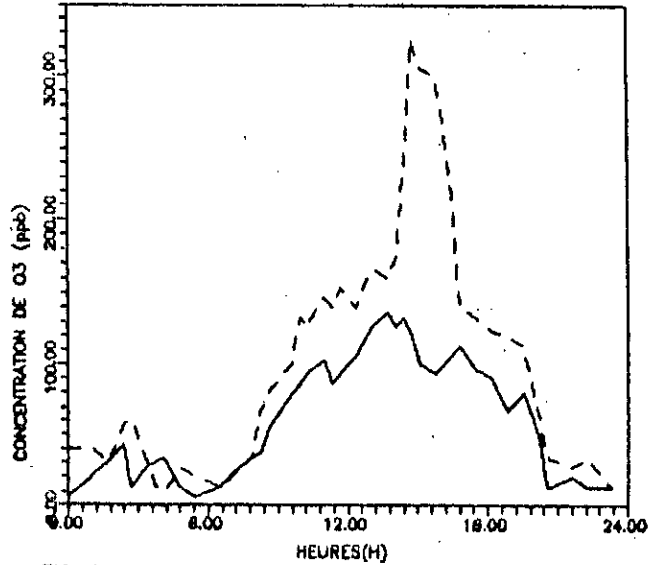


FIG. 6 : VARIATION DIURNE DE L'OZONE A MANNHEIM (---) ET KARLSUHE (—) LE 23 JUIN 1976 [30].

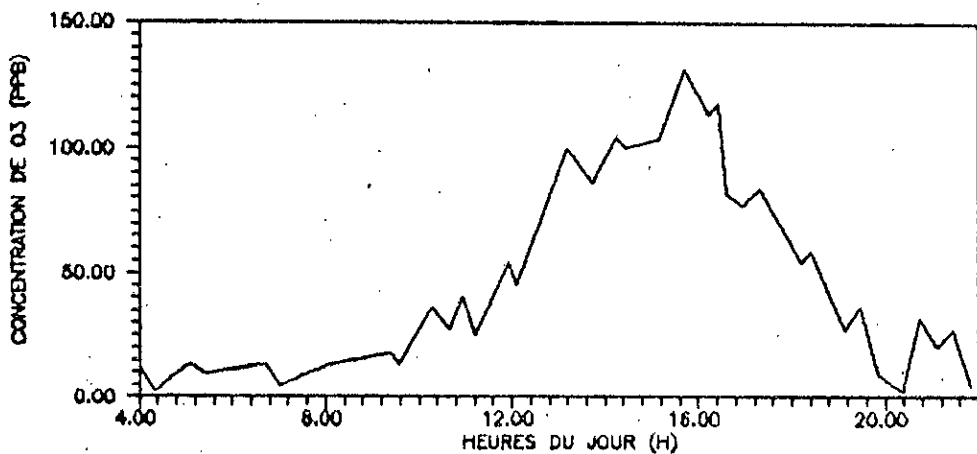


FIG. 5 : EVOLUTION DIURNE DE L'OZONE LE 24 AOUT 1974 A BONN, R.F.A [25].



Cette présence excessive d'ozone en milieu rural est liée à la cinétique des transformations photochimiques et à sa formation progressive à partir des précurseurs et ce au cours de leur transport par les vents en dehors de leur lieu d'émission.

Ainsi, Les panaches urbains entraînés par les vents engendrent à des centaines de kilomètres de la ville des niveaux d'ozone rural de 120 ppb et plus [30,31,23]. parmi les cas les plus connus, citons l'exemple du Québec (Canada).

En effet, de part sa situation géographique particulière (localisé en aval d'importantes zones urbaines et industrielles du continent nord-américain), plusieurs études ont montré que le sud du Québec est fréquemment influencé par la pollution atmosphérique transportée sur de grandes distances, en provenance des régions sources du centre des états-unis [33,34] et du nord de l'Amérique du nord [35,36].

Le deuxième exemple est celui de la Scandinavie, où même à des latitudes nord de 60°N, les chercheurs ont pu enregistrer pendant l'année 1975 des concentrations excessives, dépassant les 120 ppb.

L'explication donnée est que lors des épisodes photochimiques affectant l'Europe du nord, les masses d'air pollué sont transportées sur de longues distances, à partir des différentes zones polluées d'Europe et de la Grande Bretagne jusqu'en Scandinavie [30].

## **CHAPITRE II**

### ***Dispersion et diffusion des polluants atmosphériques***

Les niveaux de pollution sur un site et à une période donnés dépendent de la conjugaison des facteurs d'émission et de diffusion.

Les aérocontaminants, une fois relâchés dans le réservoir atmosphérique, sont entraînés et manipulés par les courants ascendants et les vents.

Cette contamination de l'atmosphère ne se fait pas au hasard, mais selon des mécanismes bien définis, liés aux divers paramètres qui contrôlent les phénomènes météorologiques.

Afin de mieux comprendre l'action de ces phénomènes, il est nécessaire de rappeler quelques notions concernant l'atmosphère et sa structure.

### II.1 : STRUCTURE DE L'ATMOSPHERE.

L'atmosphère terrestre est subdivisée en quatre zones qui se succèdent en altitude et dans lesquelles la pression décroît progressivement. Ce sont la troposphère, la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère.

Les deux premières couches, les plus basses et les plus denses, présentent seules un intérêt pour le sujet qui nous préoccupe à savoir leur intervention dans la contamination globale de l'atmosphère.

Dans cette structure de l'atmosphère que nous illustrons en Fig.7, la région la plus basse, la troposphère, s'étend depuis le niveau de la mer jusqu'à environ 12 à 18 kilomètres d'altitude selon la latitude. C'est de loin la zone la plus dense puisqu'elle renferme 80 à 90% de la masse d'air de l'ensemble de l'atmosphère [37]. Elle est donc le récepteur de la majorité des polluants.

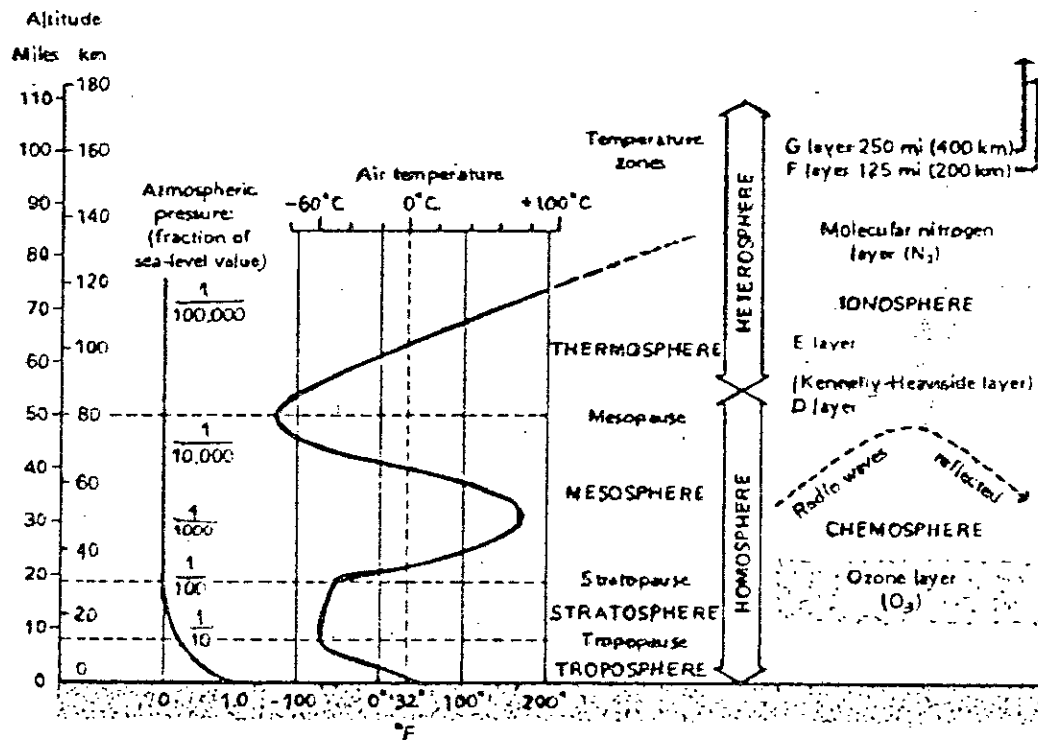


Fig.7: STRUCTURE DE L'ATMOSPHERE [10]

La partie inférieure de la troposphère est fortement influencée par l'air qui s'est trouvé en contact avec la surface terrestre sur une durée d'environ un jour et est généralement appelée couche limite.

Dans la troposphère, la température décroît rapidement lorsqu'on s'élève jusqu'à sa limite supérieure, la tropopause.

Au delà de la tropopause et jusqu'à une cinquantaine de kilomètres, s'étend la stratosphère dans laquelle la température s'élève en fonction de l'altitude. Dans cette zone, les couches d'air présentent une stratification régulière, d'où son nom stratosphère.

Dans cette partie de l'atmosphère, les échanges verticaux se font à de très faibles vitesses, atteignant tout au plus quelques cm/s [37], ce qui rend la dispersion verticale très lente, de sorte qu'un polluant introduit à ce niveau y séjourne longtemps.

C'est dans la troposphère que se déroulent les principaux phénomènes météorologiques et les principales réactions chimiques qui conduisent au transport, à la dispersion et aux transformations ou au contraire à l'accumulation des polluants atmosphériques.

Parmi les facteurs météorologiques, ce sont surtout le vent et la température qui exercent une action prépondérante sur le transport et le devenir des polluants.

### II.2 : LES VENTS OU MOUVEMENTS HORIZONTAUX.

Les vents sont la conséquence de l'instabilité fondamentale de l'atmosphère. Caractérisés par leur vitesse et leur direction, leur pouvoir de dispersion débute à de très faibles vitesses, de l'ordre de quelques m/s [38].

C'est ainsi que, poussés par les vents, les polluants peuvent voyager sur des milliers de kilomètres donnant lieu à la pollution transfrontière.

La force et l'orientation du vent dans les basses couches de l'atmosphère peuvent être différentes de celles du vent synoptique. Elles sont particulièrement influencées par la distribution des reliefs, l'orographie et la rugosité du sol.

En zone urbaine, la présence de bâtiments crée de fortes hétérogénéités du vent. En présence de collines, les vents suivent des trajets préférentiels, les vallées constituent par contre un couloir où s'engouffrent les vents.

En raison de l'importance des vents vis à vis de la pollution atmosphérique, il est nécessaire de faire une étude approfondie de leur régime avant l'implantation d'une source fortement polluante.

Cette étude doit porter sur plusieurs années et aboutir au tracé de la rose des vents.

La rose des vents que nous schématisons en Fig. 8 est un diagramme polaire à 8 ou 16 directions (NS, NN, E...) sur chacune desquelles on porte les fréquences de direction et de vitesse avec lesquelles le vent a soufflé [38].

L'analyse finale détermine la direction des vents dominants. A une telle rose des vents, on peut associer une rose de pollution.

Le vent peut aussi, dans certains cas favoriser l'accumulation des aérocontaminants. C'est généralement pendant les périodes où règne le calme atmosphérique. L'absence du vent se reconnaît facilement à l'allure des panaches de fumées qui s'échappent des grandes cheminées : ils montent verticalement dans l'air, s'inclinant parfois si un léger vent règne en altitude.

[38,5,10].

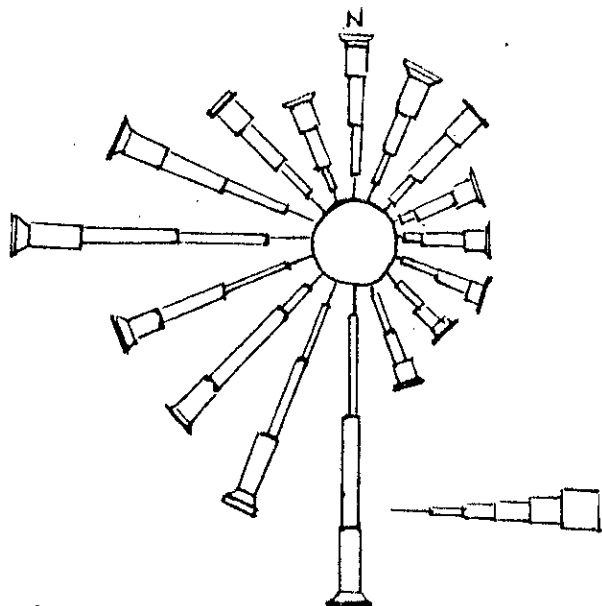


Fig.8: SCHEMA D'UNE ROSE  
DES VENTS 3 .

### II.3 : LA TEMPERATURE DE L'AIR.

La répartition des températures à partir du sol en fonction de l'altitude est à la base de tous les mouvements atmosphériques. Alors que les différences de température sur de grandes surfaces déterminent les zones de hautes pressions et de dépressions induisant la production des vents synoptiques, celles qui se produisent à des surfaces restreintes provoquent les petits courants horizontaux et les ascensions [2,5] .

Le phénomène le plus important qui est dû à la température est la convection thermique sur la verticale. Cette convection est largement gouvernée par la différence de température entre le sol et l'atmosphère, de sorte qu'on observe dans la troposphère une baisse régulière d'environ  $0.7^{\circ}\text{C}$  tous les 100 mètres [3], c'est le «gradient adiabatique de température». Ce gradient est associé à la turbulence d'origine thermique. Lorsqu'une masse d'air monte; elle subit des pressions de plus en plus faibles, se dilate et sa température diminue. Lorsqu'elle descend, la masse d'air se comprime à la suite de l'augmentation de la pression atmosphérique et se réchauffe.

Le gradient adiabatique contribue à l'autopurification de l'atmosphère car dans le courant ascendant, les polluants subissent un entraînement en même temps que les masses d'air qui les contiennent. C'est donc un indice du pouvoir dispersif de l'atmosphère. Ce profil vertical de la température est perturbé la nuit. Durant cette période, le sol se refroidit plus vite que l'atmosphère. Les basses couches sont donc plus froides que les couches supérieures et l'air le plus dense est au dessous de l'air le moins dense. C'est l'inversion nocturne naturelle qui s'accroît au cours de la nuit et atteint son maximum tôt le matin; l'atmosphère est alors en équilibre stable et la convection verticale est très faible [5].

L'inversion nocturne, toujours présente, peut persister plusieurs jours notamment en hiver, lorsque le refroidissement nocturne est très intense et que la chaleur du soleil ne suffit pas à briser cette inversion.

La couche d'inversion telle que représentée en Fig. 9 se produit à des hauteurs variables allant de quelques dizaines de mètres à des centaines de mètres en altitude. Au lever du jour et par temps ensoleillé, le sol qui se réchauffe plus vite que l'atmosphère brise l'inversion nocturne; les basses couches, plus chaudes et moins denses que les couches supérieures tendent à s'élever en altitude pour être remplacées par de l'air froid qui se réchauffe à son tour. L'atmosphère est alors instable et il s'établit une convection vigoureuse qui contribue à l'autopurification de l'atmosphère.

Les polluants, déversés dans l'atmosphère, se diluent dans ce courant ascendant en occupant un volume de plus en plus important, suivant la couche de mélange ou couche limite. Cette dernière est une couche adjacente au sol dont on peut considérer à l'échelle de l'heure, plus haute en été qu'en hiver c'est dans cette petite section de la troposphère d'une hauteur moyenne d'un kilomètre que sont émis, se dispersent, se transforment et se diluent les polluants atmosphériques.



La Fig. 10 illustre la variation d'une telle couche limite au cours de la journée [26]. La forte turbulence qui régne le jour engendre des échanges entre l'air pollué et l'air propre.

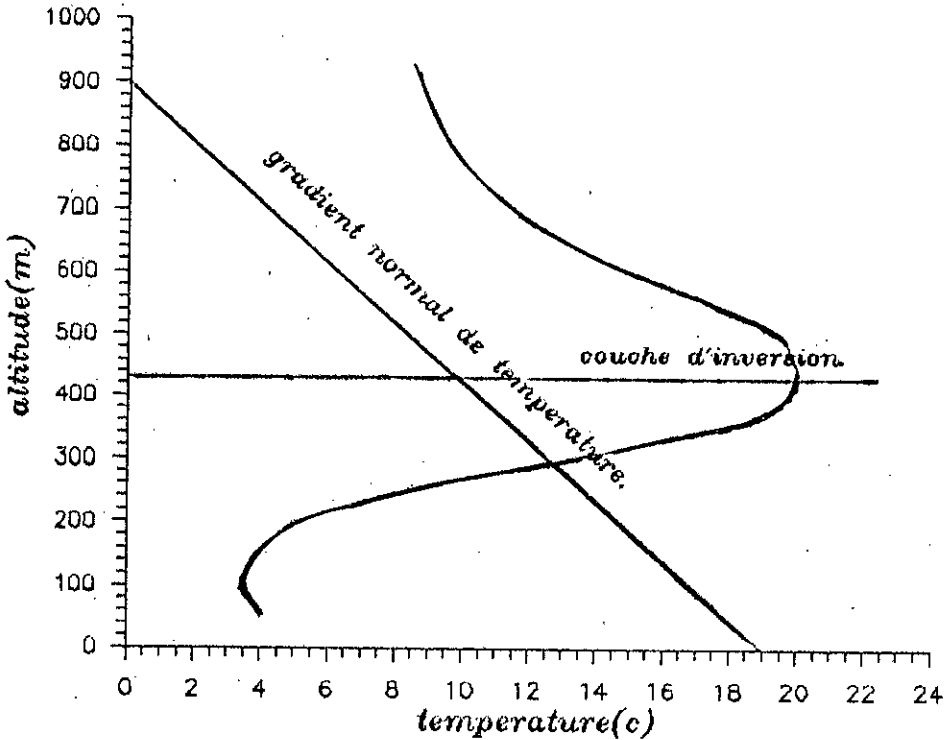


FIG 9 INVERSION THERMIQUE DANS L'ALTITUDE.

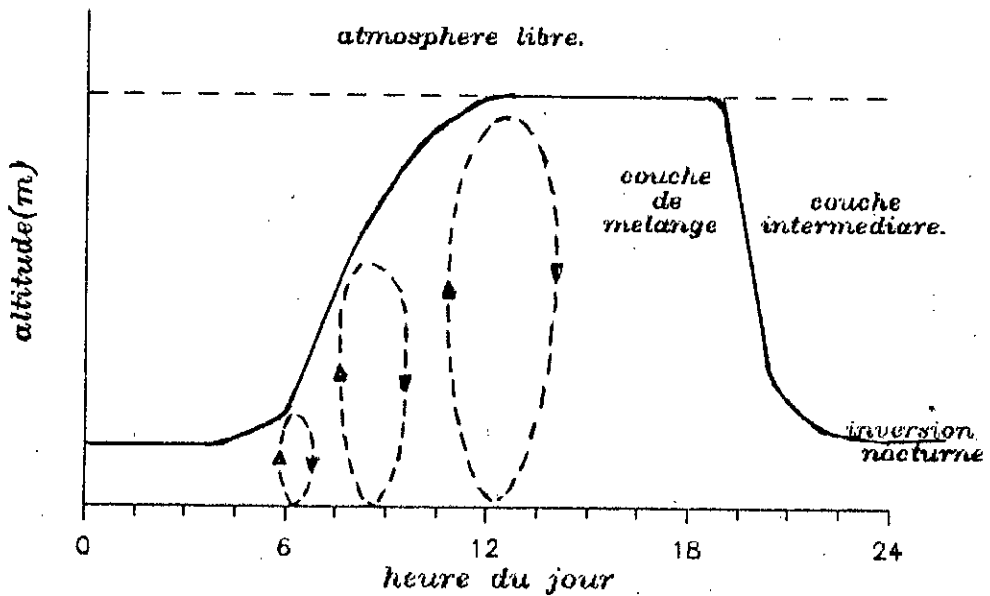


FIG 10 VARIATION DE LA HAUTEUR DE LA COUCHE DE MELANGE AU COURS DE LA JOURNEE.[26]

## ***CHAPITRE III***

### ***Les Réactions Chimiques Dans L'atmosphère-La Pollution Photochimique***

Une fois émis, dilués et dispersés dans l'air ambiant, les polluants atmosphériques subissent généralement des transformations chimiques qui aboutissent entre autres à la formation de nouvelles espèces, les polluants secondaires.

Il faut distinguer alors les polluants primaires classiques tels que le  $\text{SO}_2$ , le CO et les particules qui sont peu réactifs et dont la chimie bien connue se réduit aux phénomènes d'adsorption, de catalyse et de dissolution, des polluants primaires très réactifs tels que les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  et les hydrocarbures HC qui, sous l'effet des radiations solaires UV, subissent une série de réactions radicalaires complexes et donnent naissance à la pollution photochimique.

La pollution photochimique qui désigne un ensemble de polluants secondaires à caractère oxydant se forme ainsi sous l'effet des photons lumineux à partir de réactions chimiques en chaîne entre divers polluants primaires ou précurseurs. L'ozone et bien d'autres photooxydants ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , aldehydes, peroxyacetylnitrate...) constituent cette pollution secondaire; les précurseurs en sont essentiellement les oxydes d'azote et les hydrocarbures.

Cette forme de pollution a lieu dans la basse troposphère et ne doit pas être confondue avec le problème de l'ozone stratosphérique.

Etant caractéristique des conditions météorologiques, la pollution photochimique est fréquente dans les régions ensoleillées telles que la Californie, le Japon et quelques grandes métropoles à climat plus ou moins chaud (Athènes, Milan, Istambul, etc.).

Afin de mieux comprendre les conditions qui déclenchent les épisodes de pollution photochimique, nous essayons dans ce

chapitre d'aborder dans les grandes lignes les mécanismes physico-chimiques qui, en phase gazeuse, régissent les cycles naturels des diverses espèces mises en jeu et les cycles de transformations et d'évolution des polluants photooxydants.

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'ozone qui est un traceur de cette pollution et à ses précurseurs, les NO<sub>x</sub> et HC. Il est toutefois clair que la chimie de ces constituants forme un tout indissociable qui ne peut être appréhendé que dans son ensemble. Les références [30,39,40 et 41] dont nous présentons ici une synthèse traite largement cette chimie atmosphérique.

### II .1 : LES RADICAUX LIBRES DANS LA TROPOSPHERE.

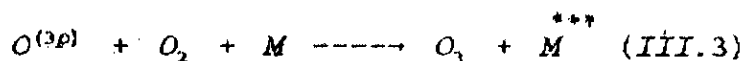
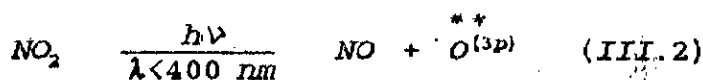
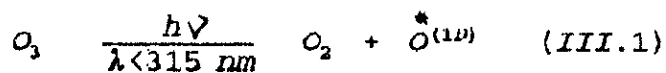
La présence en excès de l'oxygène dans la troposphère représente un important potentiel d'oxydation qui est mis à profit dans l'oxydation des composés naturels et des polluants artificiels par des réactions photochimiques radicalaires. Seuls quelques polluants inertes tels que les chlorofluorocarbones résistent à ces réactions et sont de ce fait transportés lentement jusqu'à la stratosphère où ils subissent une photolyse par les courtes longueurs d'onde du rayonnement ultra violet.

Il existe dans la troposphère un ensemble de radicaux libres dont les prédécesseurs sont le dioxyde d'azote et l'ozone.

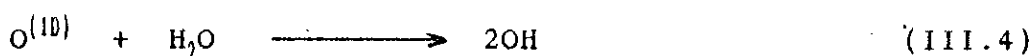
L'ozone arrive à partir de la stratosphère dans la troposphère par les échanges de turbulence, où il atteint en moyenne des teneurs naturelles de 20 à 40 ppb.

Le dioxyde d'azote provient de la transformation du NO issu de la combustion.

Les deux gaz subissent, en absorbant les photons lumineux de longueurs d'onde inférieures à 400 nm, une photodissociation



La réaction clé dans la formation des radicaux oxydants est alors celle de l'atome d'oxygène électroniquement excité avec la vapeur d'eau.



Les radicaux OH qui en résultent joueront, comme illustré en Fig.11 un important rôle dans la formation et le devenir des autres radicaux troposphériques.

Bien que seulement un atome  $O^{(1D)}$  sur cent réagit avec  $H_2O$ , il se produit dans la troposphère une concentration stationnaire de radicaux OH qui s'élève à environ  $10^6 \text{ OH/cm}^3$  [39]. Comme le radical OH n'entre pas en interaction avec les composés majeurs de l'atmosphère, sa durée de vie de l'ordre d'une (1) seconde est suffisante pour qu'il réagisse avec presque tous les gaz présents en trace.

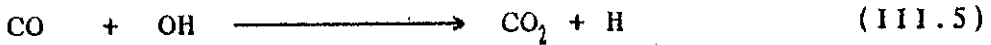
---

\* : oxygène atomique à l'état excité

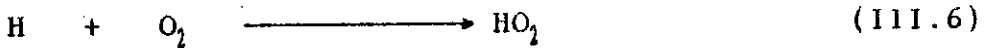
\*\* : oxygène atomique à l'état fondamental

\*\*\*: auxiliaire de collision

Par ailleurs, la présence dans la troposphère de fortes teneurs en CO permet aux réactions :



et



De former les radicaux peroxydes qui, en oxydant le NO, régénèrent les radicaux OH.

Tous ces radicaux libres de l'atmosphère (OH, O, HO<sub>2</sub>) donneront en milieu pollué, dans un cycle complexe de réactions, naissance à de nouveaux radicaux et composés qui sont parfois éliminés dans la troposphère par déposition.

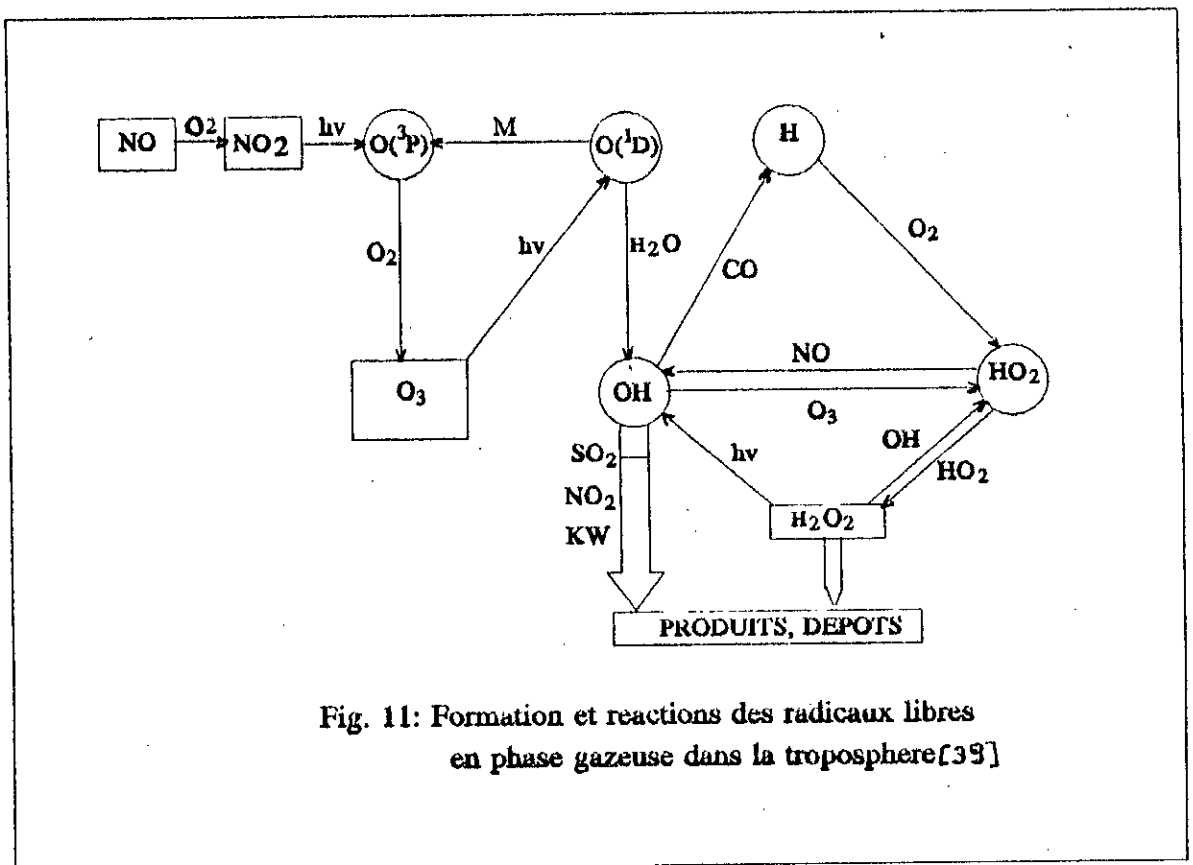


Fig. 11: Formation et réactions des radicaux libres en phase gazeuse dans la troposphère [39]

---

**III.2 : LE CYCLE TROPOSPHERIQUE DES OXYDES D'AZOTE.**

Tous les oxydes d'azote, dont il est ici question, proviennent de la transformation du monoxyde d'azote NO qui est lui même émis par les processus de combustion et le trafic routier. Une partie du NO<sub>2</sub> se forme par oxydation des émissions non diluées de NO à des températures élevées.

Un grand nombre des dérivés de NO et NO<sub>2</sub> se retrouvent dans l'atmosphère à des teneurs relativement élevées, de l'ordre du ppb, avec des durées de vie de quelques minutes à quelques heures.

Certaines étapes d'oxydation telles que NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et HNO<sub>2</sub> existent essentiellement la nuit, car le jour ils subissent une photolyse rapide. Le radical NO<sub>3</sub> réagit de préférence avec les oléfines et les terpènes émis naturellement en donnant des nitrates organiques.

Une illustration schématique des réactions d'oxydation qui régissent le cycles troposphérique des NOx est présentée en Fig.12.

Dans ce cycle, plusieurs étapes font intervenir les radicaux libres de la troposphère et jouent un rôle fondamental dans la formation des polluants photooxydants. Aussi, la réaction du radical OH avec le NO<sub>2</sub> a lieu à de grandes vitesses, de sorte qu'elle représente la principale voie d'élimination des NOx.

**III.3 : FORMATION DES POLLUANTS PHOTOXYDANTS.**

En raison de l'absorption par l'ozone stratosphérique des fortes radiations solaires de longueurs d'onde inférieures à 290 nm, seules les molécules absorbant au dessus de ce seuil lumineux peuvent être électroniquement excitées ou photodissociées.

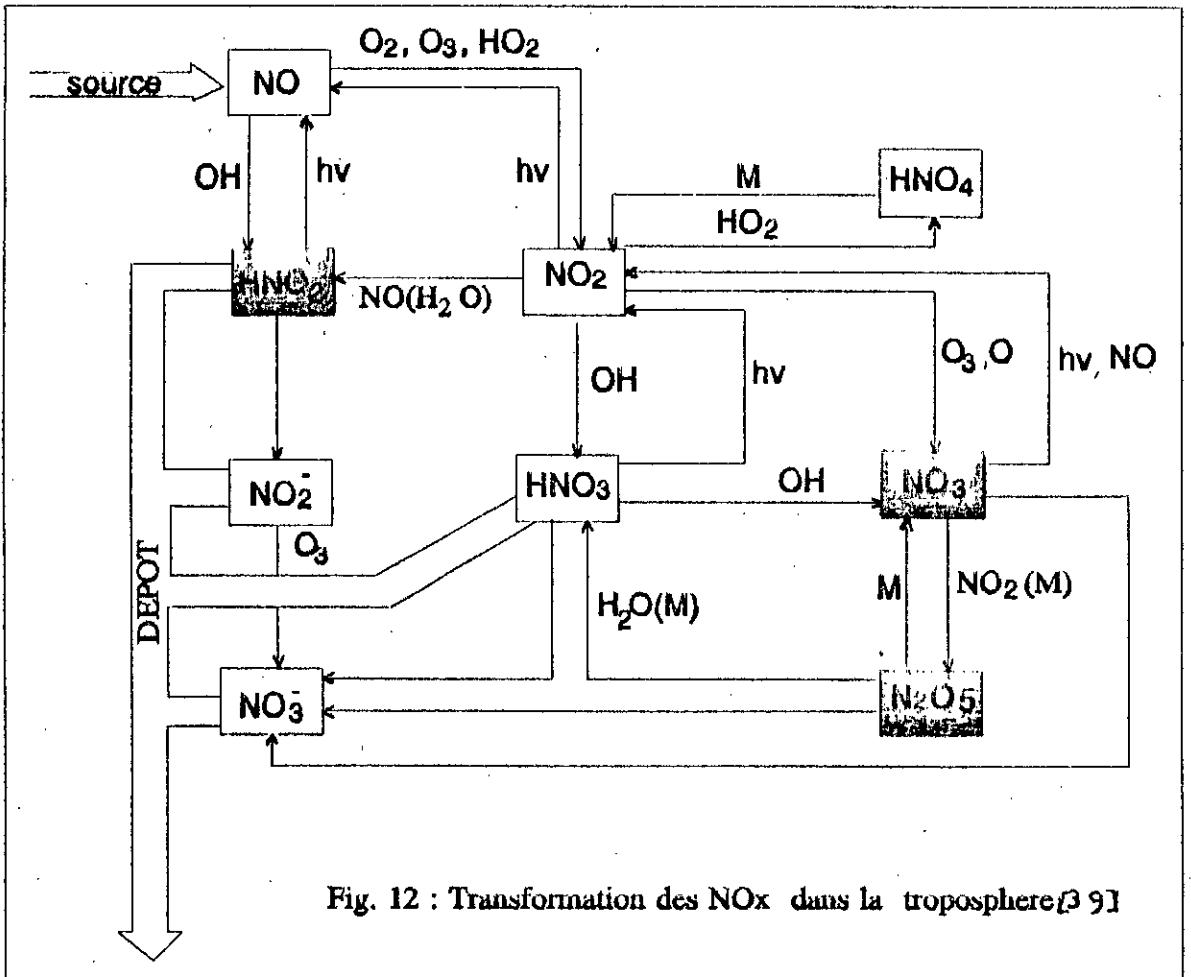
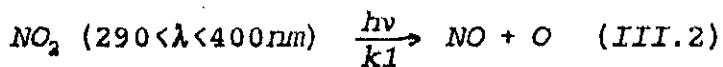


Fig. 12 : Transformation des NOx dans la troposphere [39]

C'est le cas du NO<sub>2</sub> qui est un composé indispensable à la chimie des photooxydants. En son absence, l'irradiation en laboratoire d'un mélange de polluants: NO, HC et air, n'induit pas de réactions photochimiques.

Nous avons déjà montré en section III.1 que le NO<sub>2</sub> formé à partir de NO produit de l'oxygène atomique





Cette photolyse qui est la seule source notable d'atomes d'oxygène O est suivie par la réaction de formation de l'ozone troposphérique :



où M désigne un corps inerte ( $O_2$  ou  $N_2$ ) , auxiliaire de collision .

Toutefois et en l'absence d'autres constituants, l'oxydant vigoureux qu'est l'ozone réagit avec le réducteur NO pour regenerer  $NO_2$ , si bien que le bilan du cycle est globalement nul.



Le monoxyde d'azote NO joue alors le rôle d'un puit d'ozone; la formation de  $O_3$  est simultanément génératrice de son piège principal qui est le NO.

cette réaction de piège, rapide et quantitative, est considérée comme étant instantanée à l'échelle de l'air ambiant; c'est une réaction de titration d'un polluant par un autre. Elle jouera un rôle important en milieu urbain et à proximité des voies de circulation où les émissions de NO sont notables .

par ailleurs et comme la réaction (III.2) de photolyse de  $NO_2$  est aussi une réaction très rapide, on aboutit à un équilibre photostationnaire où le NO est formé et détruit à la même vitesse. Le cycle photodynamique des NOx et de l'ozone qui caractérise cet équilibre photostationnaire est illustré en Fig.13.

Si on applique la cinétique classique à cet équilibre, on peut montrer que la concentration de l'ozone stationnaire dépend de la constante de vitesse  $k_1$  de formation de NO par photolyse du  $NO_2$  , de la constante de vitesse  $k_2$  de la réaction de titration de l'ozone et du flux de photons I (intensité de l'irradiation solaire).

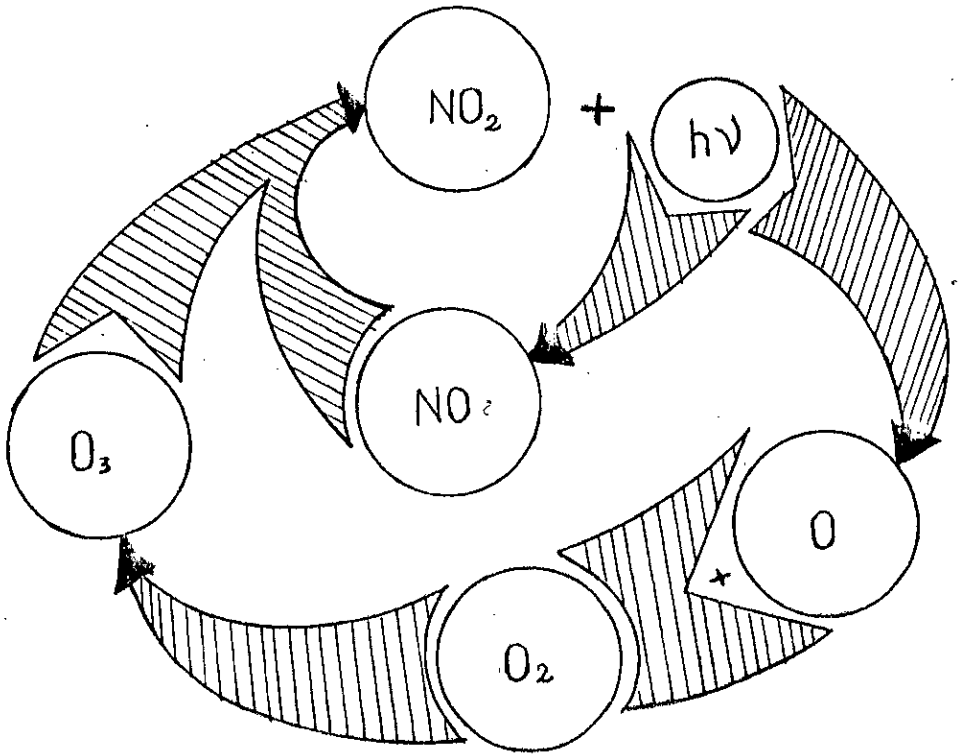


Fig13: Cycle photolytique du NO<sub>2</sub> dans la troposphere

$$\frac{d [NO]}{dt} = k_1 \cdot I \cdot [NO_2]$$

$$- \frac{d [O_3]}{dt} = k_2 [NO] [NO_2]$$

A l'équilibre stationnaire, on a :

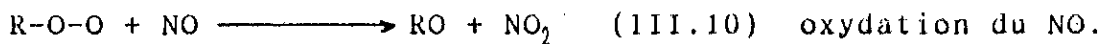
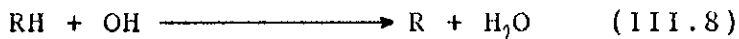
$$\frac{d [NO]}{dt} = \frac{d [O_3]}{dt} \text{ et } [O_3] = \frac{k_1}{k_2} \cdot I \cdot \frac{[NO_2]}{[NO]}$$

Pour une intensité de radiation solaire donnée, la teneur en ozone est proportionnelle au rapport  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ .

En situation normale, non ou faiblement polluée, le rapport  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$  est faible et les concentrations d'ozone restent modérées.

Pour une production nette de fortes quantités d'ozone, comme c'est le cas en période de smog et sous le vent des panaches urbains, il est donc nécessaire qu'il y ait des processus additionnels qui génèrent des taux élevés de  $\text{NO}_2$  sans qu'il y ait consommation de  $\text{O}_3$  par son piège, le  $\text{NO}$ .

On admet de nos jours que les espèces impliquées dans ces processus additionnels sont les radicaux libres  $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}$ , et  $\text{RO}_2$  qui trouvent, en milieu pollué, leur origine dans la dégradation photochimique des hydrocarbures, plus exactement des composés organiques volatils COV sous l'action du radical hydroxyl  $\text{OH}$ :

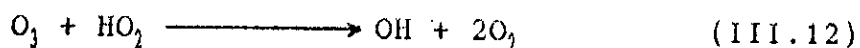


Dans la réaction (III.10), on estime qu'il peut se former jusqu'à environ 5 fois de  $\text{NO}_2$  qu'il n'en soit consommé par photodissociation [39].

La réaction (III.11) a deux conséquences:

-En régénérant les radicaux  $\text{OH}$ , elle permet l'entretien de la chaîne d'oxydation des hydrocarbures et donc la production nette de l'ozone.

-En consommant les radicaux hyperoxydes HO<sub>2</sub>, elle maintient leur concentration à des niveaux faibles et limite ainsi l'élimination de l'ozone par la réaction parallèle :



Le radical troposphérique OH impliqué dans ce mécanisme réactionnel trouve sa source dans les processus photochimiques résumés en Fig.11 et discutés en paragraphe III-1.

La production d'ozone est donc liée à la consommation des COV qui, à travers divers radicaux, réagissent avec le NO présent en abondance, épargnant par là l'oxydant O<sub>3</sub> de la réaction de titration. En court-circuitant ainsi cette réaction, le cycle photodynamique des NOx suit alors le schéma donné en Fig.14. Cette perturbation du cycle naturel permet à l'ozone de s'accumuler et d'atteindre dans la troposphère des niveaux élevés.

Une caractéristique importante de cette chimie atmosphérique est son caractère non linéaire en ce sens que la production d'ozone n'est pas proportionnelle aux teneurs en précurseurs car, selon l'abondance relative des divers réactifs, ce sont les réactions de destruction ou de production d'ozone qui sont favorisées, d'où la complexité souvent constatée dans l'étude de ces réactions chimiques.

En résumé et d'une manière simplifiée, on peut dire que la formation d'ozone en teneurs appréciables nécessite des sources de précurseurs suffisamment intenses, surtout en NOx et COV, précurseurs qu'on rencontre usuellement dans les émissions du trafic routier, une période de fortes radiations solaires et un dynamisme atmosphérique favorisant l'accumulation des polluants primaires.

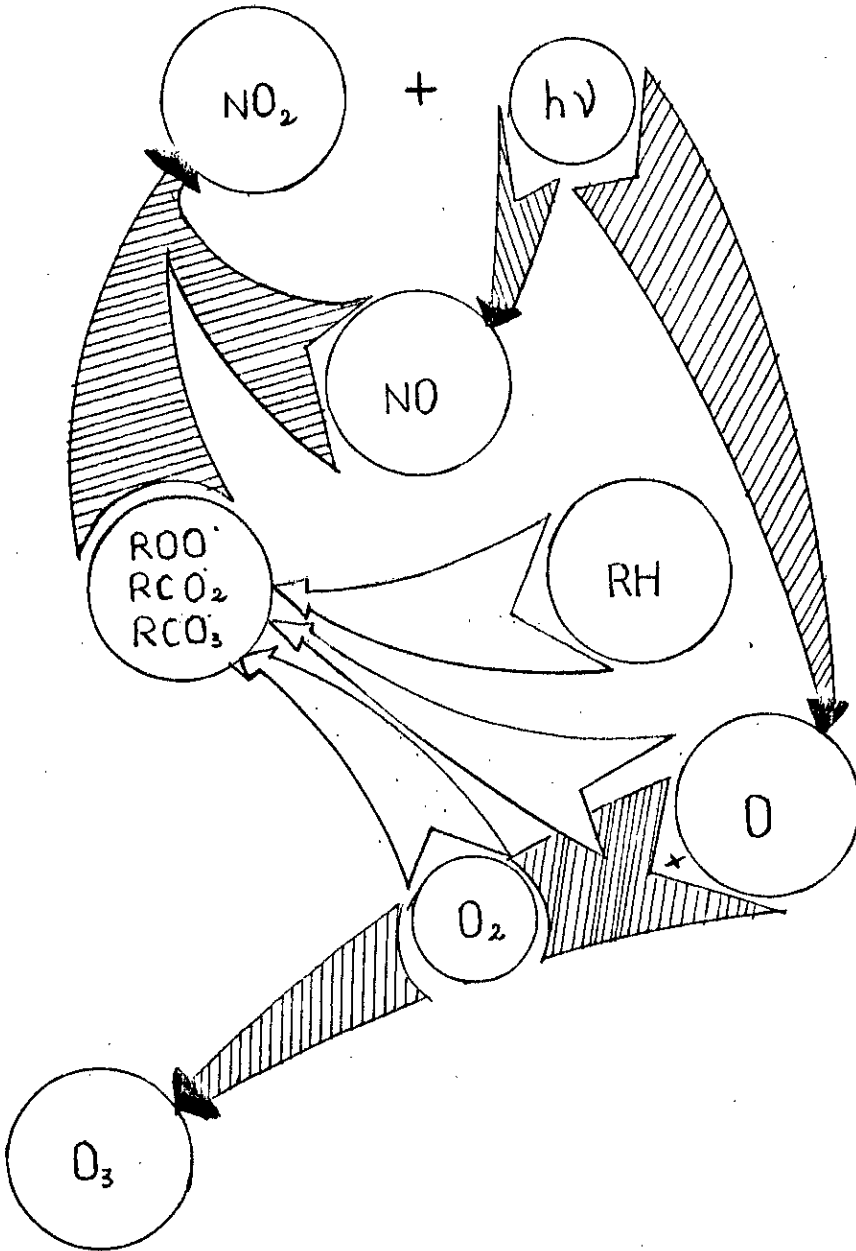


Fig14: Cycle photolytique du NO<sub>2</sub> en presence d'Hydrocarbures [42]

Dans ces conditions et parallèlement à la formation de l'oxydant  $O_3$ , il se forme de nouveaux photooxydants qui ne sont pas émis directement par les activités humaines mais résultent des transformations chimiques dans l'atmosphère.

L'ensemble de ces polluants photochimiques constitue un état de pollution qu'on appelle smog photochimique.

#### III.4 : LE SMOG PHOTOCHIMIQUE.

Le smog photochimique ou smog de Los Angeles qui a été mis en évidence pour la première fois dans le bassin de Los Angeles au cours des années 50 est la conséquence de l'augmentation dans l'atmosphère des teneurs en ozone et autres polluants secondaires.

Cette situation de brume, caractérisée par une atmosphère présentant un indice d'oxydant très élevé, se produit en général lorsque les trois conditions suivantes sont réunies:

-Introduction dans l'atmosphère de grandes quantités de précurseurs,  $NO_x$  et HC.

-Accumulation et stagnation de ces polluants sous une couche d'inversion.

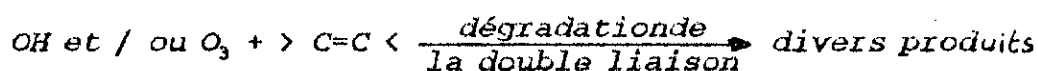
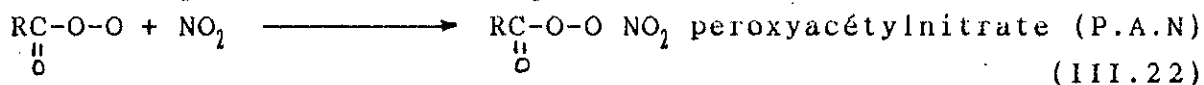
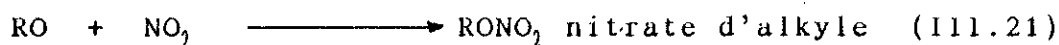
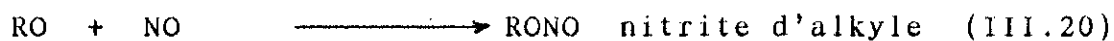
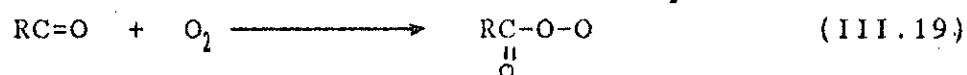
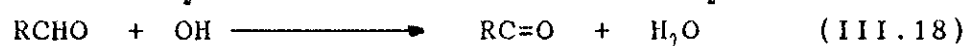
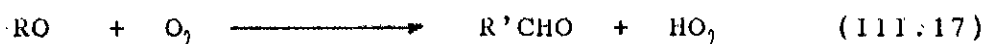
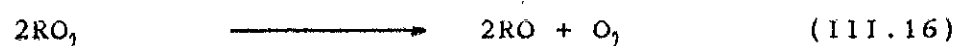
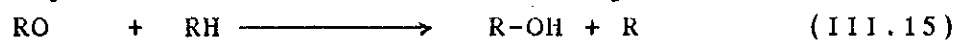
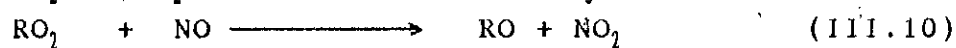
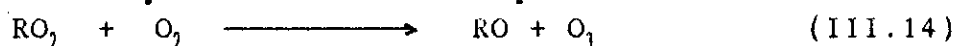
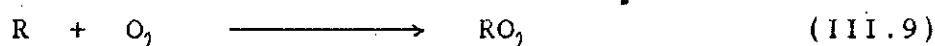
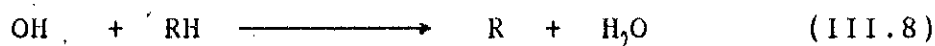
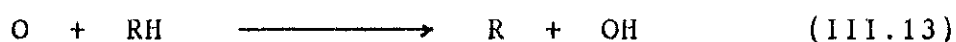
-Forte insolation qui initie les réactions photochimiques.

Dans ces conditions, les réactions de photodissociation et de formation de radicaux très réactifs s'accroissent donnant lieu à un aérosol d'ozone et d'autres photooxydants qui exercent des effets nuisibles sur l'homme et la végétation.

La formation du smog et son intensité sont fortement influencées par la structure chimique et la réactivité des précurseurs. On signale à ce titre que parmi les HC, le méthane n'y contribue pas, les oléfines par contre y interviennent de manière préférentielle. Un classement basé sur le degré de réactivité que possède l'hydrocarbure à réagir avec le radical OH et donc à convertir le plus rapidement le NO en  $NO_2$ , place les alcènes disubstitués en tête [43].

Le mécanisme global qui régit la formation du smog et qui est repris le plus souvent dans la littérature [10,44,40,30] repose essentiellement sur l'action des radicaux primaires OH et O sur les composés organiques qui donnent alors naissance à des radicaux organiques tels que les alkyles R, les alkoxy RO, les peroxy ROO, les acyls R-C=O et les peroxyaciles R-C(=O)-O-O.

Les principales étapes de ce mécanisme réactionnel sont les suivantes: [44]



L'aérosol ainsi formé contient en résumé l'ozone, le PAN, le NO<sub>2</sub>, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les nitrites et nitrates organiques, l'acide nitrique, le monoxyde de carbone et autres composés.

Certains composés "exotiques" comme le PAN sont, bien que décelés à de très faibles teneurs (quelques centièmes des teneurs d'ozone) considérés comme étant des polluants très agressifs, avec un pouvoir oxydant et irritant très élevé [30].

Ce processus photochimique souvent complexe et interdépendant a pu être dans ses grandes lignes reproduit en laboratoire dans des chambres d'irradiation [44].

A partir de ces expériences qui consistent en une irradiation UV pendant quelques dizaines de minutes, d'un mélange de gaz constitué d'alcènes, de NO et de NO<sub>2</sub> dilués dans l'air, on a constaté qu'en s'oxydant, l'alcène disparaît du mélange et il est remplacé par les produits de réaction qui sont les aldéhydes, les nitrates et nitrites organiques, le PAN, etc.

La Fig.15 illustre un exemple de l'évolution des réactifs et produits d'une simulation de laboratoire [44].

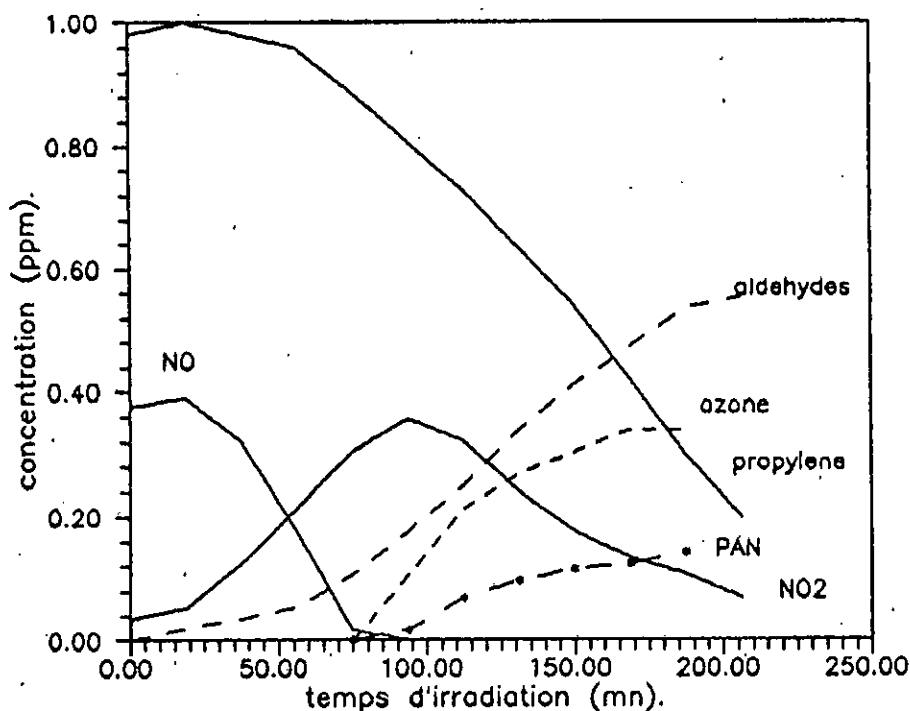


FIG. 15 : EVOLUTION DES REACTIFS ET PRODUITS D'UNE SIMULATION DE LABORATOIRE [44]



On trouvera une plus large description des réactions photochimiques, de leur constante de vitesse et des simulations de labo dans l'ouvrage de Stern et Collab. [10].

La chimie des photopolluants qui était très timide et fort théorique à ses débuts a été fortement stimulée par ces expériences de simulation.

Il est vrai que ces dernières retracent avec une assez bonne fidélité les profils journaliers d'évolution des différents polluants relevés sur le terrain lors des divers épisodes de smog photochimique.

A titre d'exemple, nous présentons en Fig.16, 17, 18 et 19 les profils de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et des oxydants totaux, tels que mesurés en période de smog à Los Angeles [3], à Pasadena [40], à Roubaix [28] et à Saint Louis [30].

La Fig.20 illustre l'évolution du PAN en fonction de l'ozone [30].

La synthèse de ces résultats fait apparaître les étapes suivantes qui corroborent les divers aspects de la chimie atmosphérique :

-Tôt le matin, il apparaît du  $\text{NO}$  qui atteint un maximum aux heures de pointes maximales du trafic routier.

-Le  $\text{NO}_2$  prend naissance puis s'amplifie avec un certain décalage dans le temps.

- Les taux en oxydants qui sont relativement faibles dans la matinée augmentent fortement à midi où la teneur en  $\text{NO}$  est à son plus faible niveau. L'ozone atteint alors son maximum qui succède en général à celui de  $\text{NO}_2$ .

Le rythme journalier des niveaux d'oxydants est assez régulier: Un maximum pendant la journée et un minimum pendant la nuit.

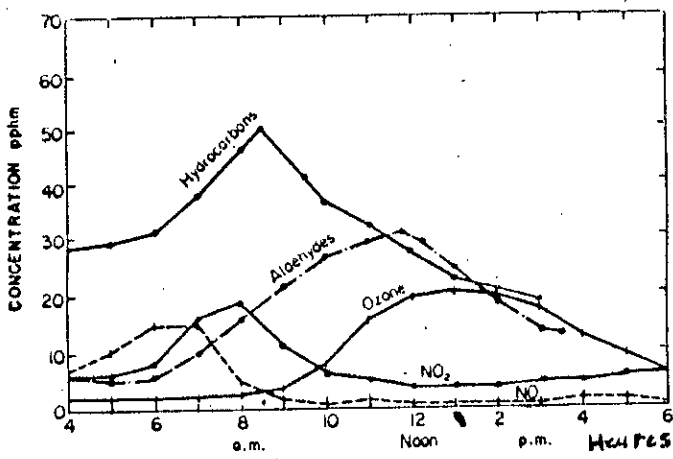


FIG 16: CONCENTRATIONS MOYENNES DES POLLUANTS DURANT LES JOURNEES DE SMOG A LOS ANGELES EN 1953-1954 AVEC APPARITION DES IRRITATIONS DES YEUX [10].

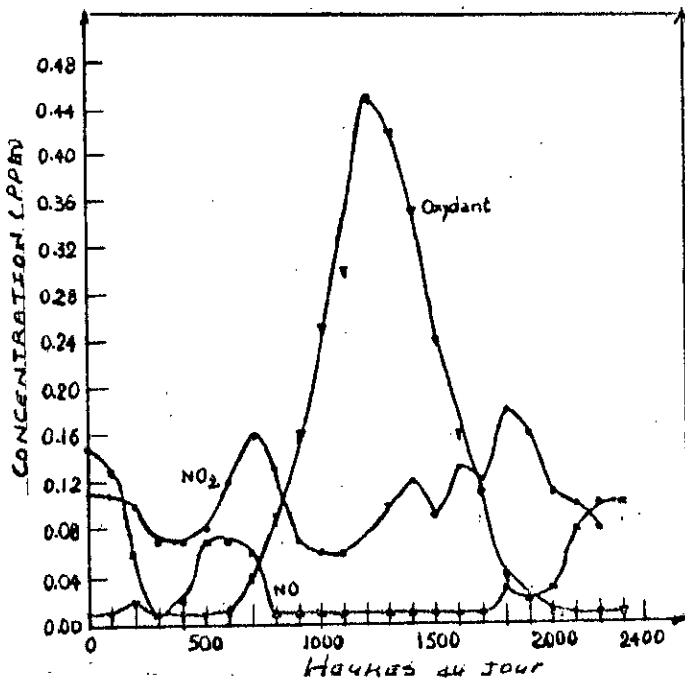


FIG 17 : VARIATION DIURNE DE NO, NO<sub>2</sub> ET DES COMPOSES PHOTOXYDANTS A PASADENA, CALIFORNIE LE 25 juillet 1983 [10].

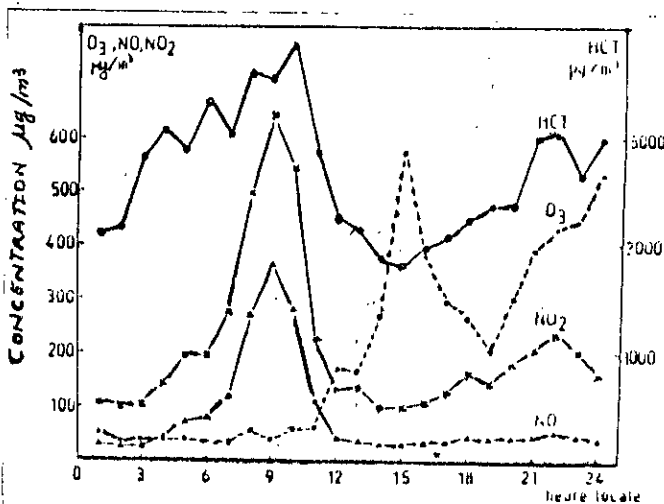


Figure 18 - Évolution des concentrations horaires en ozone, oxydes d'azote et hydrocarbures totaux mesurées à la station de Roubaix, le 15 septembre 1982. [ ]

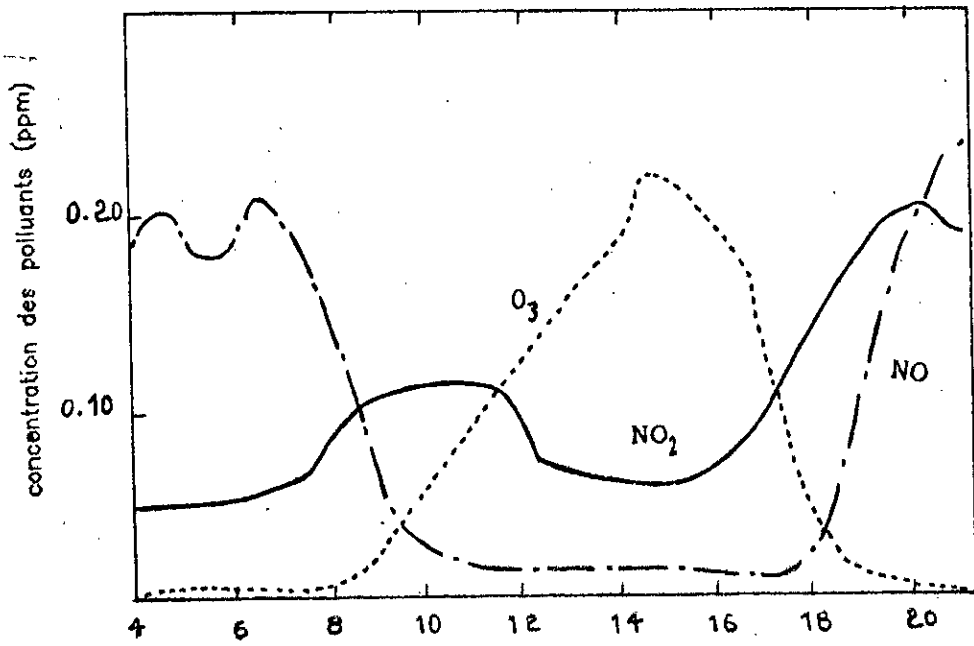


FIG 19 :CYCLE DIURNE EN MILIEU URBAIN DE  $NO$ ,  $NO_2$  ET  $O_3$  A SAINT-LOUIS, LE 1 OCTOBRE 1976 [30].

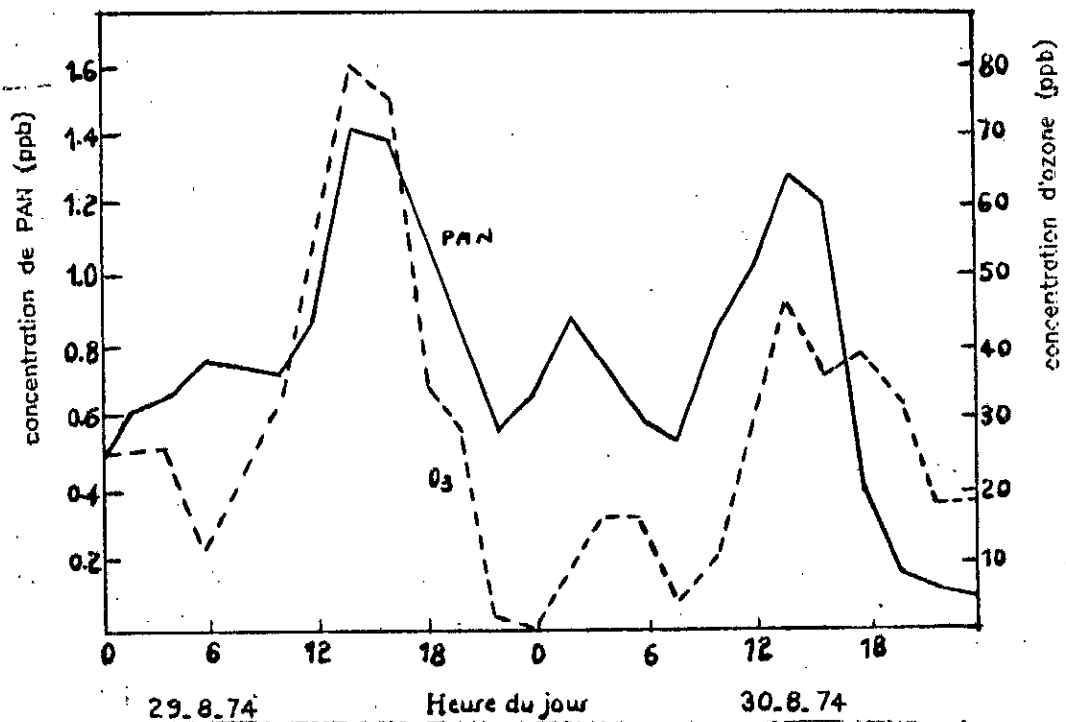


FIG 20: VARIATION DES CONCENTRATIONS DE PAN ET DE L'OZONE AU NIVEAU DU SOL A HARWELL, OXFORDSHIRE, PENDANT DEUX JOURS EN AOUT 1974 [30].

III.5 : CONCLUSION.

L'équilibre physico-chimique de l'atmosphère terrestre résulte d'un ensemble complexe de réactions qui sont groupées en cycles.

La modification de ces cycles par d'importants rejets de constituants dont certains existaient déjà naturellement est susceptible d'induire des perturbations profondes dans l'ordre naturel de la chimie de l'atmosphère.

Les polluants atmosphériques ne sont jamais émis dans un milieu « chimiquement vide », mais viennent s'ajouter à des composés d'origines naturelles créant ainsi une nouvelle chimie atmosphérique qui interfère avec la chimie préexistante et la perturbe profondément.

## ***CHAPITRE IV***

### ***Nocivité des polluants photochimiques***

IV.1 : EFFETS SUR LA SANTE.

L'action nocive des polluants atmosphériques sur l'homme se manifeste par une grande variété d'effets tels que les troubles olfactifs, les modifications de morbidités chroniques, les intoxications graves et même les décès.

IV.1.1 : Les oxydes d'azote.

Les oxydes d'azote ont la propriété de pénétrer jusqu'au niveau de l'alvéole pulmonaire en raison de leur faible solubilité dans l'eau et sont retenus à 80% par le tractus pulmonaire. De point de vue toxico, le  $\text{NO}_2$  est 4 à 7 fois plus toxique que le NO et est donc le plus préoccupant en ce qui concerne la santé humaine [8].

Des études cliniques sur les humains révèlent la perception olfactive et une réduction de la faculté d'adaptation à l'obscurité à des teneurs comprises entre 100 et 200 ppb pour quelques minutes [45, 46]. Elles ont également montré que le  $\text{NO}_2$ , agissant comme l'ozone, est responsable d'effets pervers sur l'appareil respiratoire chez certains sujets (brûlure ou oppressions thoraciques, toux sèche, irritation du nez et de la gorge...) pour des concentrations atmosphériques très élevées, de l'ordre de 2000 ppb [47].

Les expositions contrôlées de sujets volontaires donnent des résultats très discordants, analysés de façon extensive dans WHO, air quality guidelines (1987) [47]. Certains chercheurs n'ont pas trouvé d'effets néfastes à des concentrations allant de 500 à 4000 ppb de  $\text{NO}_2$  chez des sujets asthmatiques ou en santé [48, 49]. D'autres pensent que les effets sur la fonction pulmonaire se manifestent à des concentrations plus faibles que 100 ppb, notamment chez les asthmatiques [50, 51].

Chez les sujets sains, les résultats trouvés sont très variables; la sensibilité la plus faible notée étant une augmentation modérée des résistances des voies aériennes après une exposition de 20 mn à 240 ppb de  $\text{NO}_2$  [52].

Enfin, il est à noter que jusqu'à présent, aucune étude épidémiologique n'a réussi à rattacher au  $\text{NO}_2$  ou à  $\text{O}_3$  la prévalence accrue dans les villes, des signes de bronchites chroniques. A titre d'exemple, trois études ont montré d'une manière objective chez certains sujets asthmatique adultes une hyper-réactivité bronchique après inhalation de 100 à 200 ppb de  $\text{NO}_2$  et 250 ppb de  $\text{O}_3$  pendant 1 à 2 heures. Par contre, quatre autres études dont une chez des adolescents n'ont pas permis d'observer de réponse après inhalation de ces gaz aux mêmes concentrations [47].

### IV.1.2 : L'ozone.

En ambiance contrôlée, l'ozone peut être détecté par l'odeur à une concentration de l'ordre de 20 ppb, pendant quelques minutes. L'irritation oculaire intervient au delà de 100 ppb, suivie d'éventuelles modifications de la perception visuelle mises en évidence après 3 heures d'exposition à des teneurs de 200 à 500 ppb [53].

S'agissant d'effets pulmonaires, l'ozone induit classiquement une hyper-réactivité bronchique aux doses de la pollution atmosphérique (c-a-d entre 200 et 400 ppb). A doses plus élevées ( $\geq 2000$  ppb), il a été montré que l'ozone est susceptible d'induire des lésions proches de l'oedème pulmonaire lésionnel [54].

Des études épidémiologiques sur des sujets sains ont montré que l'inhalation contrôlée d'ozone à des concentrations de 350 à 400 ppb pendant 1 à 3 heures provoque une diminution nette de

la capacité vitale forcée (CVF), du volume expiratoire maximal par seconde (VEMS) et de la conductance spécifique des voies aériennes, surtout si l'exposition est associée à un exercice physique [52].

Certains groupes d'individus semblent constituer une population à risque vis de la pollution photooxydante: Les personnes âgées, les enfants d'âge scolaire, les asthmatiques et les sportifs.

Au cours d'études contrôlées sur les humains, les résultats ont montré que les poumons des nouveau-nés et des enfants sont particulièrement vulnérables à une exposition répétée de courte durée ou à une exposition aiguë à des concentrations d'ozone d'environ 100 ppb, ce qui peut entraîner l'apparition de maladies pulmonaires chroniques [55].

### IV.1.3 : Effets de synergie.

A l'occasion de pics de pollution, les citoyens peuvent être exposés à un mélange de polluants atmosphériques, avec des concentrations d'ozone pouvant atteindre 100 à 300 ppb et de dioxyde d'azote allant jusqu'à 1000 à 4000 ppb [47].

Il est donc important de connaître les risques à cette exposition simultanée d'aérocontaminants.

Notons par ailleurs que les oxydants agissent en synergie entre eux et avec d'autres polluants ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , particules...).

Des études sur les humains ont montré que l'association  $\text{O}_3$  ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ;  $\text{NO}_2$  ( $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et  $\text{SO}_2$  ( $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) n'a pas d'effets sur la résistance des voies aériennes mais provoque une augmentation de l'effet broncho-constricteur de l'acétylcholine. Une association  $\text{O}_3$  ( $740 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et  $\text{SO}_2$  ( $3960 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se traduit par une diminution synergique de la ventilation [53].



Des expériences de laboratoire sur animaux, associant  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$  ont montré que l'inhalation de ces deux gaz prédispose les rongeurs aux infections respiratoires, bactériennes ou virales par baisse de l'immuno-surveillance anti-infectieuse.

Il a également été prouvé que ces deux gaz, par synergie additive, diminuent le pouvoir phagocitaire et bactéricide des macrophages alvéolaires [47]. Dans ce cas, la concentration des gaz est beaucoup plus importante que la durée d'exposition pour augmenter la susceptibilité aux infections.

### IV.2 : EFFETS SUR LA VEGETATION.

#### IV.2.1 : Les oxydes d'azote.

De tous les oxydes d'azote rencontrés dans l'air ambiant, seul le  $\text{NO}_2$  s'est révélé avoir des effets nocifs sur les végétaux. A concentrations relativement élevées (25 ppm), ce gaz est susceptible de provoquer des dommages aux feuilles, celles-ci se trouvant même à leur état de développement le plus résistant

Selon des expériences effectuées sur certaines plantes, l'exposition de courte durée (1 heure) à des concentrations de 4 à 8 ppm de  $\text{NO}_2$  provoque chez les plantes une nécrose de 5% à la surface des feuilles. Pour des durées plus longues (8 h à 21 H), les mêmes agressions apparaissent à un seuil plus faible, de l'ordre de 2.3 à 3.5 ppm [16].

Linzon [56] a pu observer des orangers exposées à 500 ppb de  $\text{NO}_2$  sur une durée de 35 jours, subir une décoloration (Chlorose) et une défoliation sévère; des tomates exposées durant leur saison de croissance à une concentration de 250 ppb, voyaient leurs feuilles jaunir et tomber prématurément.

Il a également été suggéré que les  $\text{NO}_x$  contribuent de façon notable au dépérissement des forêts, s'attaquant particulièrement aux conifères.

IV.2.2 : L'ozone.

La nocivité de l'ozone sur la végétation est aujourd'hui indiscutable, celui-ci étant reconnu, déjà vers la fin des années 50 comme étant le principal agent phytotoxique de la pollution photochimique. Sur le plan économique, l'ozone peut engendrer par ses effets, des pertes considérables.

D'après certaines estimations pour 1980, les dommages aux récoltes en Ontario (Canada) se chiffraient à 23 millions de dollars U.S, et aux Etats-unis à 2 milliards de dollars U.S [57]

Alors que les fortes concentrations d'ozone sont les plus préoccupantes pour la santé humaine lors d'une exposition de courte durée, ce sont les concentrations moyennes pendant la saison de croissance qui ont des effets néfastes sur la végétation.

En effet, les études botaniques ont montré que l'ozone peut affecter l'activité photosynthétique des végétaux, altérer leur résistance aux virus, diminuer la productivité des cultures et provoquer des lésions très caractéristiques: chlorose, nécrose bifaciale et blanchissement de la surface supérieure des feuilles [58].

La sensibilité varie largement d'une espèce à une autre et est fonction de la concentration du polluant et de la durée d'exposition des plantes.

Le tableau NO VII résume les concentrations d'ozone et les durées requises pour causer des dommages aux végétaux selon leur résistance.

Tableau VII: Teneurs d'ozone nuisibles pour les végétaux [58].

Durée (heure)	Espèces sensibles	Espèces intermédiaires	Espèces tolérantes
0.5	0.15 - 0.30 ppm	0.25 - 0.6 ppm	0.50 ppm
1	0.10 - 0.25 ppm	0.20 - 0.40 ppm	0.35 ppm
2	0.07 - 0.25 ppm	0.15 - 0.30 ppm	0.25 ppm
4	0.05 - 0.15 ppm	0.10 - 0.25 ppm	0.20 ppm
8	0.03 - 0.10 ppm	0.08 - 0.20 ppm	0.15 ppm

Parmi les espèces sensibles; les épinards, les haricots, le blé, les choux et la laitue qui présentent des taches sur les feuilles en cas d'exposition à de fortes concentrations d'ozone. Le tabac BELW3, particulièrement sensible à ce gaz oxydant, est fréquemment utilisé comme indicateur de la présence d'ozone [59].

#### IV.3 : EFFETS ENVIRONNEMENTAUX.

##### IV.3.1 : Aspect général.

L'accumulation des polluants dans l'atmosphère conduit par temps calme et ensoleillé à la formation d'un brouillard de couleur Jaune-brunâtre que l'on aperçoit souvent au dessus des villes d'importance et qui est dû en grande partie au dioxyde d'azote et aux aérosols qu'il engendre.

Cette situation climatique s'accompagne d'une diminution de l'ensoleillement, par arrêt d'une fraction plus ou moins importante des rayons solaires ultra-violetts qui sont fortement absorbés par le  $\text{NO}_2$  et qui normalement arrivent au sol, et d'une réduction de la visibilité. Cette réduction est maximale le matin et le soir et est minimale au milieu de la journée quand de puissants courants verticaux de convection éloignent les impuretés.

Lors de forts épisodes de smog photochimique, l'atmosphère présente un indice d'oxydant très élevé, dû en grande partie à l'ozone, mais aussi à des peroxydes organiques. Il s'ensuit une détérioration et une dégradation des biens matériels et la corrosion des substances, même les plus résistantes.

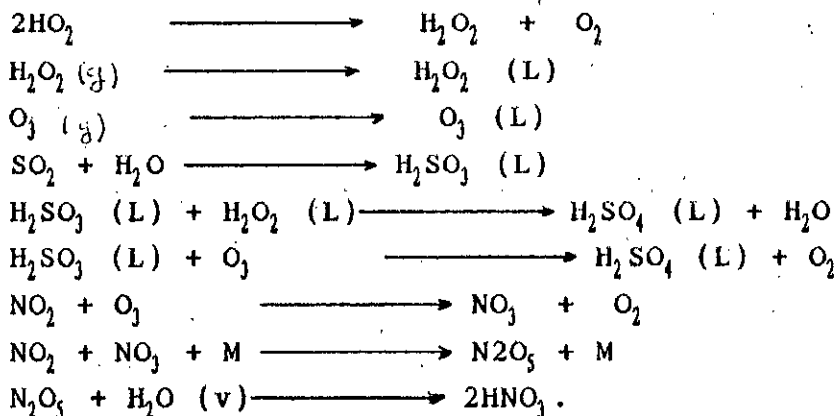
#### IV.3.2 : Pluies acides.

Ce terme désigne l'ensemble des retombées au sol d'espèces acides vis à vis des écosystèmes sous forme de dépôts secs et humides. Les polluants en cause sont les oxydes d'azote et de soufre.

Ces gaz s'oxydent dans l'atmosphère pour former de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique que l'on retrouve dans les nuages et les précipitations, provoquant une acidification des pluies par rapport à l'acidité naturelle (pH = 5.6) due au CO<sub>2</sub> de l'air.

La contribution de l'ozone à ce phénomène est actuellement suspectée.

Le mécanisme réactionnel d'acidification des pluies, après solubilisation des oxydants puissants dans les goutelettes nuageuses est comme suit [58] :



Les pluies acides sont responsables de la mort de nombreux lacs, notamment en Scandinavie et au Canada. D'après l'agence Suédoise de protection de l'environnement, 1400 lacs souffrent dans ce pays, d'une acidification dont 400 très sévèrement [24]. Des risques pour la santé sont également mentionnés en raison de la contamination des nappes phréatiques et la corrosion des conduites d'eau.

#### IV.3.3 : Effet de serre.

C'est le processus naturel d'échauffement de l'atmosphère par des gaz qui ont la propriété de piéger la chaleur à les surfaces du globe. Il s'agit des NO<sub>x</sub>, des HC, de l'ozone, du CO<sub>2</sub>, du CH<sub>4</sub> et des CFC.

La pollution photochimique tend à accroître de manière significative la teneur en ozone et en dioxyde d'azote dans la basse troposphère. Cet ozone, par sa capacité d'absorption des I.R qui est d'environ 2000 fois supérieure à celle du CO<sub>2</sub> [60], modifie le bilan radiatif de la terre et contribue de façon notable au réchauffement de l'atmosphère et ce avec la contribution d'autres gaz.

La Fig. n° 21 résume les différents composés participants à l'effet de serre et leur éventuelle conséquence sur la hausse de température au niveau du globe.

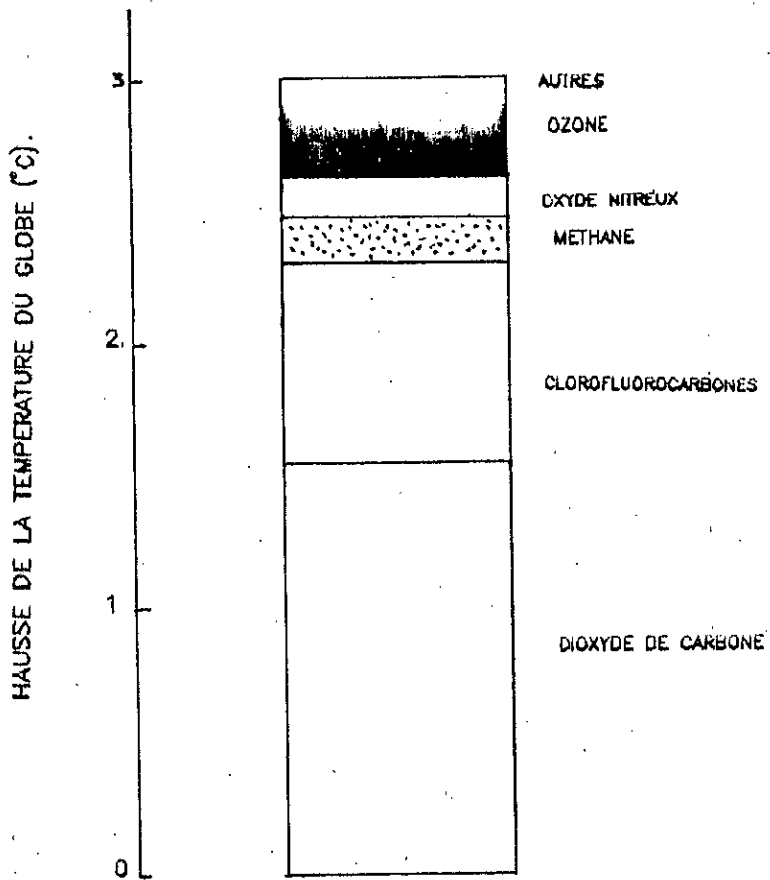


Fig 21: COMPOSES PARTICIPANT AU RECHAUFFEMENT DU GLOBE [60].

## **CHAPITRE V**

### ***Méthodes de dosage des oxydes d'azote et de l'ozone***

Devant l'importance et la nécessité de la surveillance de la qualité de l'air, différentes méthodes adaptées aux mesures et aux dosages des principales substances gazeuses ont été mises au point.

Ces méthodes comprennent de façon générale deux étapes qui peuvent être d'ailleurs simultanées ou non, manuelles ou automatiques. Il s'agit de la prise d'échantillon et de l'analyse de celui-ci.

La prise d'échantillon peut se faire manuellement et en discontinu, les polluants sont alors captés:

-Soit par une solution chimique contenant des réactifs qui réagissent avec les polluants, ce qui correspond à une absorption par un liquide.

-Soit par adsorption sur un support solide. C'est le cas par exemple des vapeurs organiques qu'on peut retenir sur charbon actif ou tout autre support chromatographique. Le polluant est alors récupéré par extraction ou désorption thermique.

Le prélèvement et le dosage peuvent également se faire de manière continue et automatique par voie instrumentale. Ce procédé est rapide et possède un seuil limite de détection assez bas, mais présente des inconvénients liés aux difficultés d'étalonnage et à la grande sensibilité électronique des appareils aux variations extérieures. La méthode manuelle est par contre lente et exigeante.

Pour ce qui est de l'examen de l'échantillon, les différentes méthodes connues d'analyse et dont il n'est pas possible de faire l'étude exhaustive peuvent être répertoriées en deux grandes classes;

-La voie humide et qui comprend la colorimétrie, la coulométrie, la conductimétrie et l'acidimétrie.

-La voie sèche qui englobe la spectrométrie U.V et I.R, les tubes détecteurs et la chimiluminescence.



V.1 : MESURE ET DOSAGE DES NOx.

Pour le dosage des oxydes d'azote dans l'air ambiant, plusieurs techniques ont été mises en oeuvre [61]. Parmi ces méthodes, les plus répandues sont la méthode manuelle de Griess-Saltzman et la technique instrumentale de chimiluminescence.

V.1.1 : Méthode colorimétrique de Griess-Saltzman

Cette technique décrit la détermination manuelle du dioxyde d'azote dans l'atmosphère par spectrophotométrie. En faisant barboter de l'air renfermant du NO et du NO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse d'amine aromatique, le NO<sub>2</sub> se transforme en acide nitreux HNO<sub>2</sub> qui réagit sur l'amine aromatique pour donner un sel diazonium.

Ce sel, par réaction de copulation sur une autre amine non diazotable conduit à un composé azoïque, de couleur rose-violet stable dont l'intensité mesurée par spectrophotométrie à 550 nm est proportionnelle à la concentration de NO<sub>2</sub>.



En fait, plusieurs chercheurs ont travaillé sur cette méthode colorimétrique. Le principe est le même mais la formulation du réactif a connu bon nombre de controverses, avant d'aboutir à celle proposée par Saltzman.

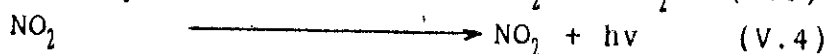
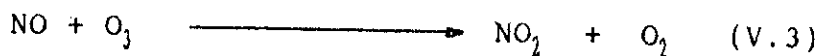
Cette technique ne met en évidence que le NO<sub>2</sub>. Pour doser le NO, on devra opérer à une oxydation préalable de NO en NO<sub>2</sub>. Ceci nécessite l'emploi d'un oxydant puissant, pouvant convertir la totalité de NO.

Des études effectuées en ce sens [63, 64, 65] ont montré que le meilleur oxydant est l'anhydride chromique  $\text{CrO}_3$  en absence d'humidité. Mais le  $\text{CrO}_3$  est lui-même avide d'eau et on doit, pour éviter sa déliquescence, ou bien faire précéder le tube contenant le réactif  $\text{CrO}_3$  d'un flacon barboteur rempli d'acide phosphorique à 85% qui fixe l'eau, ou bien chauffer le tube renfermant l'oxydant à  $60^\circ\text{C}$  [38].

V.1.2 : Méthode instrumentale par chimiluminescence [8,66]

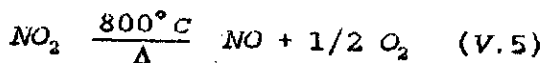
Contrairement à la méthode précédente, celle-ci considère le monoxyde d'azote et sa réaction de chimiluminescence sur l'ozone.

En réagissant sur un excès d'ozone, le  $\text{NO}$  se transforme en  $\text{NO}_2$ . Une certaine proportion des molécules formées se présentent à l'état excité dont la tendance naturelle est de revenir à l'état fondamental en émettant des photons selon les réactions :



La mesure de la quantité de photons émis au moyen d'un photomultiplicateur sert de base à la détermination de la concentration de  $\text{NO}$ .

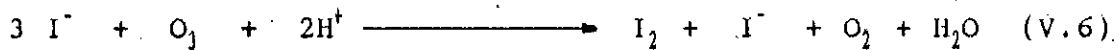
Pour doser le dioxyde d'azote, on procède auparavant à sa réduction en  $\text{NO}$ , par simple chauffage à  $800^\circ\text{C}$ .



V.2 : MESURE ET DOSAGE DE L'OZONE.

V.2.1 : Methode manuelle par spectrophotometrie [67]

Le principe de cette méthode consiste à faire barboter de l'air ambiant dans une solution d'iodure de potassium tamponnée à pH = 6.8 ± 0.2. Si cet air renferme de l'ozone, il se produit une libération d'iode selon la réaction :



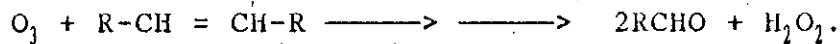
La concentration de l'ion  $I_3^-$  est alors déterminée par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 352 nm.

Cette méthode n'est quantitative qu'à pH neutre, tamponné à 6.8 ± 0.2 d'où le nom "methode NBKI" ( neutral buffered-KI method). Elle est spécifique aux oxydants totaux exprimés en termes de concentrations en ozone.

Avant le développement d'appareils automatiques, la technique NBKI était la plus utilisée. Même de nos jours, elle reste la méthode de référence pour la détermination manuelle de l'ozone dans l'atmosphère.

V.2.2 : Dosage par chimiluminescence [38]

La réaction de base de cette méthode est la suivante :



Le principe repose sur l'action de l'ozone sur les composés éthyléniques qui conduit à la formation d'un ozonide. En réagissant sur de l'eau, ce dernier donne naissance à des molécules d'eau oxygénée et d'aldéhyde dont une partie se trouve à l'état excité. Au retour à l'état fondamental, l'excès d'énergie est perdu rapidement par émission de photons qui sont captés et enregistrés au moyen d'un photomultiplicateur.

## CHAPITRE 5

---

Le photomultiplicateur fonctionne en obscurité totale et est constamment refroidi à 5°C afin d'améliorer sa sensibilité et sa stabilité. Les lectures de l'appareil se font sur une échelle de 0 à 500 ppb à  $\pm 1$  ppb. La valeur étalon d'ozone est obtenue par irradiation d'un échantillon d'air pur par une lampe U.V. L'irradiation transforme l'oxygène  $O_2$  en ozone  $O_3$  à un taux connu.

# ***CHAPITRE VI***

## ***Methodologie***

Ce chapitre est consacré à la description de la méthodologie de travail adoptée pour l'étude de la pollution photochimique à Alger-centre et sa banlieue. Divers aspects liés au choix des sites de prélèvement, aux modes de collecte des prélèvements atmosphériques et à leur analyse y seront présentés.

## VI.1 : CHOIX DES SITES DES PRELEVEMENTS ATMOSPHERIQUES

Dans le but d'établir les niveaux de pollution en NOx et O<sub>3</sub> sur l'ensemble du Grand-Alger et afin d'approcher de manière la plus juste les niveaux d'exposition des citoyens aux polluants sus-cités, nous avons sélectionné différents sites qui tiennent compte aussi bien de l'intensité des émissions en polluants primaires et de leur transport que de leur impact sanitaire.

Les sites ainsi choisis se divisent en général en trois classes représentatives des microenvironnements où peuvent évoluer les citoyens :

- Les sites de proximité.
- Les sites urbains.
- Les sites de banlieue

### a Les sites de proximité:

Ce sont des sites qui sont localisés très près des axes routiers où le flux des véhicules est très élevé et qui représentent des zones à forte densité de population résidente et de passage (déplacements quotidiens, activités commerciales, arrêts de bus etc.). Des différences de topographie et de ventilation caractérisent ces sites de proximité qui se trouvent presque sous l'influence directe des échappements et où les niveaux en polluants primaires sont des plus élevés.

Dans cette classe, nous avons sélectionné six postes de mesure qui peuvent être considérés comme étant représentatifs du centre ville. Ces postes P<sub>1</sub> à P<sub>6</sub> sont situés aux points suivants

- Poste P<sub>1</sub> à Beziars:

Implanté au niveau de la société générale maritime (G.E.M.A) face au port et à la gare routière et devant certains édifices, ce poste représente le point d'accès le plus important du centre ville. Il se caractérise par un trafic routier dense très hétérogène (Bus, véhicules lourds et légers ...) au régime ralenti et un mouvement pedestre très important.

- Poste P<sub>2</sub> à la place AUDIN :

Il est implanté plus exactement au centre national de documentation, de presse et d'information (C.N.D.P.I) au dessus de l'agence Air Algerie et à la sortie du tunnel des facultés. Entouré d'immeubles et ouvert sur quelques rues, ce site est peu ventilé. Il se caractérise par une forte densité de population avec une importante affluence piétonnière; le trafic routier est moins dense qu'en P<sub>1</sub> avec une proportion plus réduite en véhicules lourds.

- Poste P<sub>3</sub> à la place du 1<sup>er</sup> Mai :

Ce poste est implanté au sein de la société d'installation et de diffusion de materiel technique en Algerie (S.I.D.A.L) et localisé au bord du rond-point qui intercepte les véhicules venant des différentes directions.

A moins de deux cents mètres de ce carrefour qui est très bien ventilé, se trouve le grand centre hospitalo-universitaire de Mustapha Pacha.

- Postes P<sub>4</sub> et P<sub>5</sub> :

Respectivement implantés au sein de la société interlux au 37 rue DIDOUCHE Mourad et au niveau du restaurant universitaire au 17 rue colouel AMIROUCHE. Situés en plein coeur du centre

ville, ces deux postes de mesure sont bordés de part et d'autre d'immeubles qui confèrent aux deux rues urbaines la forme d'un canal, d'où l'appellation de rue de type « Canyon ». Ils sont très peu ventilés et permettent de ce fait l'accumulation des polluants tout au long du couloir que dessinent ces deux grandes artères.

### - Poste P<sub>6</sub> à EL Biar

Situé au 98 rue Ali KHODJA, cette rue qui est l'artère principale de ce quartier résidentiel possède une configuration similaire à celle des sites P<sub>4</sub> et P<sub>5</sub>. Le trafic routier est par moment très dense et la population exposée est importante.

En tous ces sites, le prélèvement a lieu perpendiculairement à la chaussée et à 2 ou 3 mètres de celle-ci. Par ailleurs, le prélèvement d'air a lieu parfois à hauteur d'homme souvent à un niveau plus élevé, au 1<sup>er</sup> étage à l'extérieur des bâtisses.

### b : Sites urbains.

Il s'agit de sites résidentiels qui surplombent le centre ville d'Alger. A l'inverse des sites de proximité, ces sites ne sont pas directement influencés par les échappements d'un dense trafic routier. Localement et proche des sites, la circulation routière est assez réduite.

Les deux postes de mesure appartenant à cette catégorie sont les postes P<sub>7</sub> et P<sub>8</sub> qui se trouvent respectivement au niveau de l'entreprise nationale d'hydraulique (ENHYD) à Kouba et à la cité Confort à El Madania, à quelques 250 mètres de Riadh-El-Feth.

Le poste P<sub>7</sub> est situé à environ 150 mètres d'altitude au dessus du niveau de la mer. Il domine le côté Est d'Alger et le centre ville dont il est distant d'environ 2 kilomètres.



C : Site de banlieue.

Comme site de banlieue localisé à l'extrême périphérie d'Alger, nous avons installé un poste de mesure, poste P<sub>9</sub>, au niveau de l'office national de la météo, à Dar el Baïda.

Comme aux sites urbains, ce site n'est pas directement exposé à de fortes émissions de NO<sub>x</sub>.

Situé à environ 20 kilomètres à l'Est du centre ville d'Alger, ce site a été sélectionné dans le but d'étudier l'effet d'un éventuel transport de l'ozone et de ses précurseurs sous le vent du panache urbain.

Notons enfin qu'à proximité de tous les sites choisis, on ne trouve aucune source fixe ou industrie susceptible d'engendrer de fortes émissions de NO<sub>x</sub>.

Nous re prenons dans le tableau N<sup>o</sup> VIII les principales caractéristiques des sites étudiées.

Les Fig. N<sup>o</sup>22 et N<sup>o</sup>23 illustrent la situation des sites sur la carte d'Alger.

Tableau VIII : Principales caractéristiques des sites de prélèvement

Nature du site	Poste	Localisation	Principales caractéristiques
sites de proximité	P <sub>1</sub>	Beziers	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Accès Est du centre ville.</li> <li>- Trafic routier très dense.</li> <li>- Forte population de passage.</li> </ul>
	P <sub>2</sub>	Place AUDIN	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forte population exposée ( facultés, lycées, café, magasins )</li> <li>- Trafic routier dense.</li> <li>- Sortie d'un tunnel.</li> </ul>
	P <sub>3</sub>	Place du 1 <sup>er</sup> Mai	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Important carrefour.</li> <li>- Bonne ventilation</li> <li>- Présence d'un CHU dans le voisinage du site.</li> </ul>
	P <sub>4</sub>	Rue DIDOUCHE Mourad	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forte affluence piétonnière</li> <li>- Résidentiel</li> </ul>
	P <sub>5</sub>	Rue Colonel AMIROUCHE	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Trafic routier intense</li> <li>- Rues de type canyon.</li> </ul>
	P <sub>6</sub>	Rue Ali KHODJA (EL Biar)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Quartier résidentiel.</li> <li>- Ventilation moyenne.</li> <li>- Circulation intense.</li> </ul>
Sites urbains	P <sub>7</sub> P <sub>8</sub>	Kouba El Madania	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Quartiers résidentiels sur les hauteurs.</li> <li>- Trafic routier assez réduit</li> <li>- Surplombent le centre ville.</li> </ul>
Site de banlieue	P <sub>9</sub>	Dar EL Baida	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A 20 km à L'Est d'Alger.</li> <li>- Trafic routier peu dense.</li> </ul>

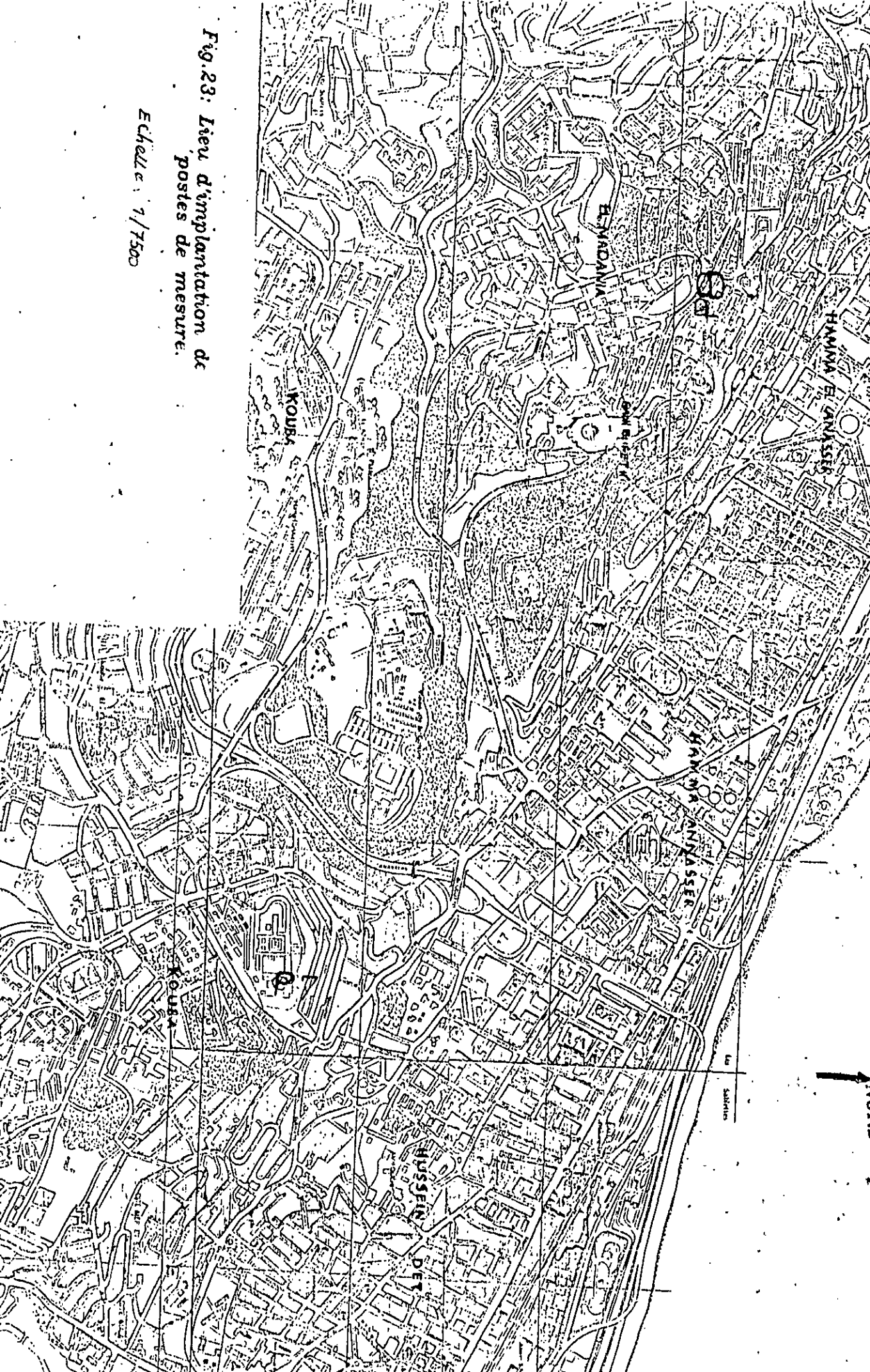


Fig.22: Lieu d'implantation de postes de mesure.

Echelle : 1/7500

Fig. 23: Lieu d'implantation de postes de mesure.

Echelle: 1/7500



VI.2 : MODE DE PRELEVEMENT.

Le dispositif utilisé pour les prélèvements de l'air ambiant est représenté sur la Fig. N°24. Il s'agit d'une chaîne d'échantillonnage classique qui se compose:

- D'un entonnoir dirigé vers le bas.
- D'un porte-filtre muni d'un filtre pour retenir les suies et les poussières.
- De flacons barboteurs en verre borosilicaté.
- D'un débitmètre à air préalablement étalonné.
- D'une pompe d'aspiration à débit réglable de type millipore.

Pour le prélèvement des NO<sub>x</sub>, les barboteurs sont consistués de flacons Durand d'une capacité de 50 ml dont la tubulure d'arrivée d'air, de diamètre intérieur de 5 mm, se termine par une fritte de porosité 3. Cette tubulure débouche à 5 mm au dessus du fond du flacon. L'utilisation du verre fritté d'une certaine porosité permet une meilleure diffusion du gaz dans le liquide et augmente de ce fait l'efficacité de captage.

L'étude du NO nécessite sa transformation préalable en NO<sub>2</sub>. Cette oxydation a lieu en intercalant entre deux barboteurs un tube en U, renfermant de l'acide chromique portée à 60°C. Ce tube est précédé d'un flacon laveur contenant de l'acide phosphorique à 85% pour retenir l'humidité de l'air, Fig. 25.

L'oxydant est préparé selon la technique de Dario-levaggi and al. [64]. L'idée de ce principe est de faire tremper des tamis moléculaires à 1/16 inch (0.2 cm) dans une solution d'acide chromique à 17% pendant 30 à 60mm. Ensuite on vide la solution et on fait secher le matériel. Le support contient alors environ 10% de CrO<sub>3</sub> en poids et présente une couleur rose-terne. L'oxydant atteint sa plus forte activité après exposition de 24 H à l'air libre.

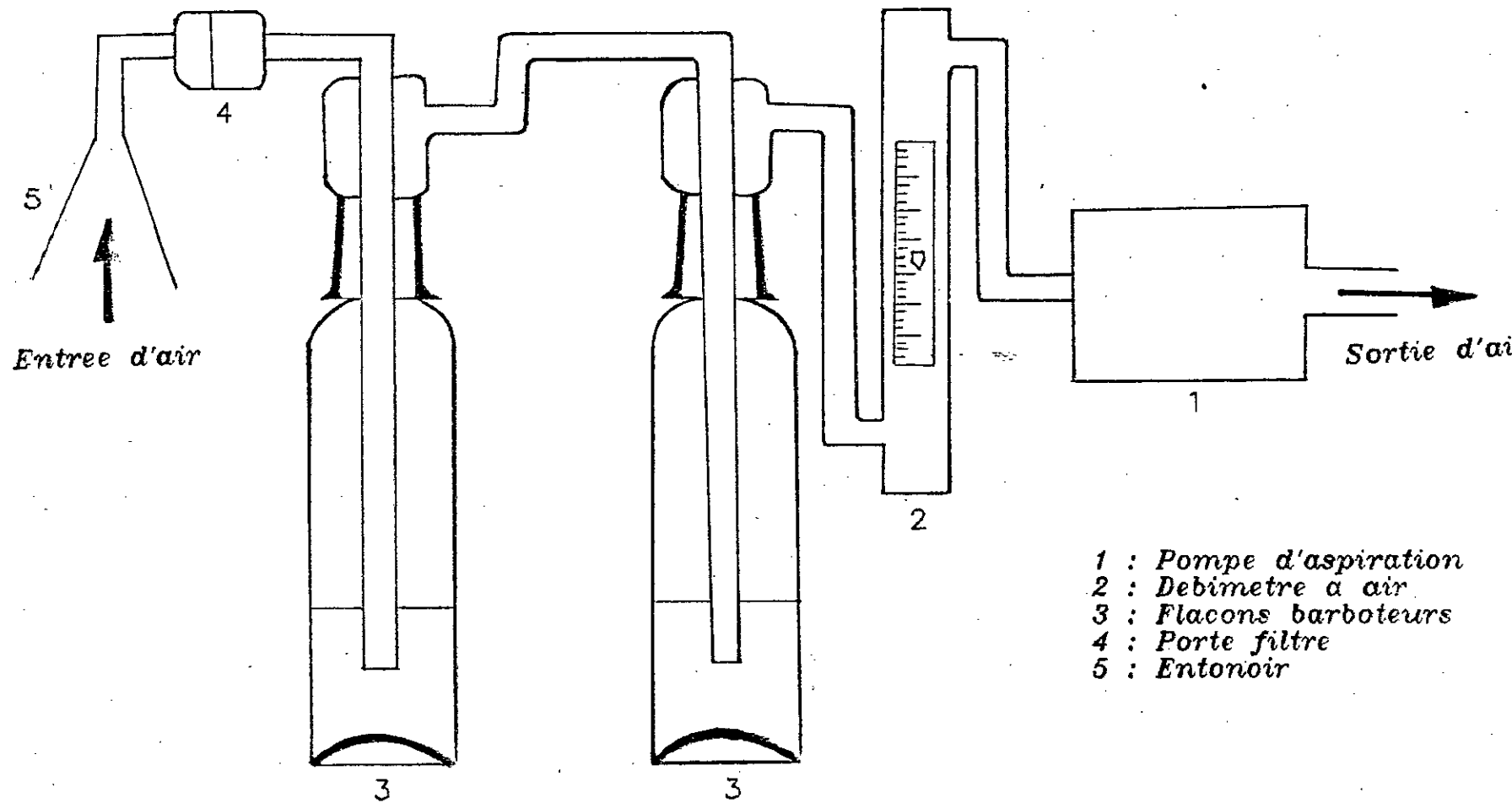


Fig 24: SCHEMA DU DISPOSITIF DE PRELEVEMENT D'AIR.

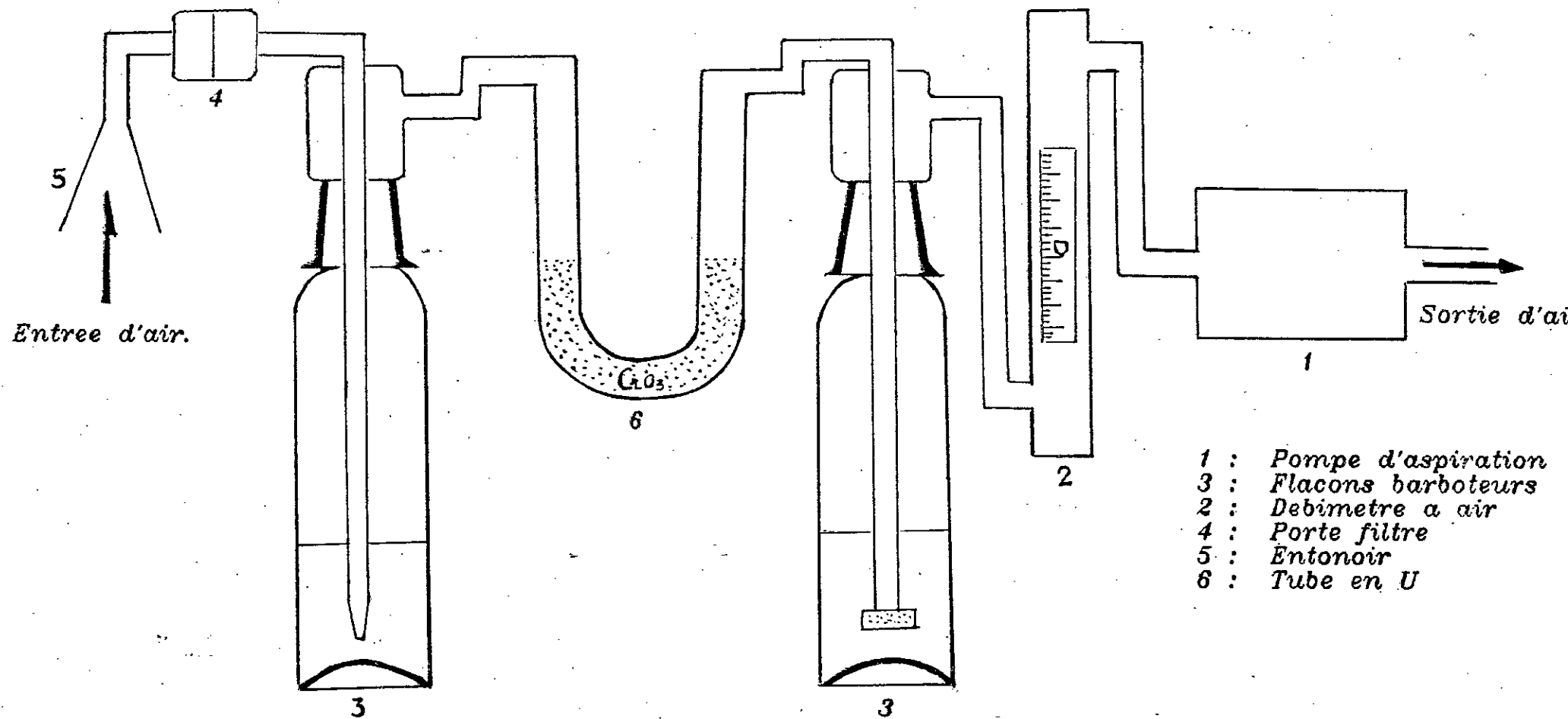


Fig.25 : DISPOSITIF DE PRELEVEMENT DES OXYDES D'AZOTE (NO+NO2)

Le changement de la couleur du jaune-oranger (forme active) à un marron verdâtre indique l'épuisement de la capacité d'oxydation de  $\text{CrO}_3$ . Ce changement de couleur fournit une vérification visuelle aisée de l'activité de l'oxydant. Fraîchement préparé, l'oxydant permet en moyenne une utilisation continue de l'ordre de 2 à 3 jours, selon les conditions d'humidité atmosphérique.

Pour le captage du  $\text{NO}$  et du  $\text{NO}_2$ , on introduit 10 ml de réactif Saltzmann dans un flacon laveur muni de verre fritté et on fait barboter de l'air ambiant à un débit de 0.5 l/mn. Dans ces conditions opératoires, la quasi-totalité des  $\text{NOx}$  contenus dans l'air est fixée par l'absorbant.

Pour le prélèvement de l'ozone, le barboteur est exempt de verre fritté. Les tubes de connexion en PVC sont réduits dans la chaîne de montage au strict minimum ou sont remplacés par des tubes en verre qui ne réagissent pas avec l'ozone. Comme pour les  $\text{NOx}$ , l'air ambiant est barboté dans 10 ml de solution absorbante spécifique à l'ozone avec un débit constant de 1 l/mn.

Globalement, le prélèvement d'air comprend les étapes suivantes:

- Introduction de la solution d'absorption dans le barboteur, tout en prenant garde de la protéger de la lumière avant, pendant et après l'échantillonnage.
- Ajustement du débit à la valeur désirée.
- Collecte du prélèvement après écoulement de la durée d'échantillonnage spécifiée.
- Transfert de la prise d'essai au labo. pour l'analyse.



VI.3 : ANALYSE DES ECHANTILLONS.

VI.3.1 : Analyse du NO et du NO<sub>2</sub>.

Les échantillons d'air prélevés sont analysés par la méthode normée de Griess-Saltzman. C'est une méthode préconisée aux U.S.A et décrite par la division of special health service [62], qui permet la détermination manuelle de NO<sub>2</sub> dans l'atmosphère à des teneurs allant de 0.005 à 5 ppm.

Rappelons brièvement le principe de la technique qui repose sur la formation d'acide nitreux par réaction de NO<sub>2</sub> sur l'eau. L'air à analyser est aspiré à l'aide d'une pompe à débit constant à travers une solution aqueuse renfermant une amine aromatique diazotable et une autre amine susceptible de copuler sur le sel diazonium intermédiairement formé, en donnant naissance à un colorant azoïque rose (Eq. V.1 et V.2).

A partir de l'intensité de la couleur mesurée par la densité optique à  $\lambda = 550$  nm sur un spectrophotomètre de type BECKMANN 8600 U.V-visible, on détermine la teneur en NO<sub>2</sub>.

Les deux amines utilisées pour la réaction de diazotation puis la réaction de copulation sont respectivement l'acide sulfanilique et le N-1-naphtylethylène diamine dihydrochloride.

L'expérience a montré qu'une durée de prélèvement de 1 heure est généralement suffisante pour le développement d'une intense coloration rose de la solution absorbante. A l'abri de la lumière cette couleur est stable dans le temps et permet l'analyse de l'échantillon 24 heures après le prélèvement.

La courbe d'étalonnage nécessaire au dosage est déterminée dans les mêmes conditions opératoires à partir de solutions à concentrations connues du sel de nitrite, NaNO<sub>2</sub>.

VI.3.2 : Analyse de l'ozone.

Une fois ramenés au labo, les échantillons d'air sont analysés par la méthode NBKI (neutral buffered-KI method). Tout comme les NOX, il s'agit d'une méthode normée recommandée par l'Intersociety committee, qui détermine l'ozone à des teneurs allant jusqu'à 10 ppm, lorsque le débit d'air varie entre 0.5 et 3 l/mn. La limite de détection est de l'ordre de quelques ppb [67].

La technique est de point de vue chimique simple. Elle consiste à faire agir de l'air renfermant de l'ozone sur une solution d'iodure de potassium pour former le complexe incolore de l'ion triiodure  $I_3^-$  (réaction V.6). Le dosage se fait sur spectrophotomètre de type BECKMANN 8600 dans l'U.V. visible à  $\lambda = 352 \text{ nm}$ .

La courbe d'étalonnage est préparée à partir de solutions connues d'iode.

Pour les méthodes de dosage précitées, nous donnons en annexe NQ1 les détails concernant la préparation des solutions, l'étalonnage et l'expression des résultats.

## ***CHAPITRE VII***

***Profils des cycles journaliers  
des polluants NO, NO2 et O3***

VII.1 : ASPECTS GÉNÉRAUX DE L'ÉTUDE.

L'évaluation des polluants NO, NO<sub>2</sub>, et O<sub>3</sub> a fait l'objet d'un suivi simultané. Cette méthode de travail permet de mettre en évidence les éventuelles interactions qui s'exercent entre les polluants considérés.

Les divers sites ont fait par ailleurs l'objet d'un suivi sur une plus ou moins longue période, soit 2 à 4 semaines par poste de mesure et ce durant la période allant du début Août 1992 à la fin Août 1993.

Par souci d'aboutir à une meilleure représentativité des résultats et afin d'étudier l'influence des facteurs extérieurs, les campagnes de mesure ont été choisies de sorte qu'elles coïncident autant que possible avec les conditions météorologiques les plus contrastées (mesures en hiver et en été)

En ce qui concerne la durée d'échantillonnage, nous avons opté pour la détermination des teneurs horaires. Les mesures relatives à de plus courtes durées d'échantillonnage sont certes possibles par les méthodes choisies mais ne donnent en général pas accès à des informations supplémentaires.

Chaque fois qu'il nous a été possible de nous installer au poste de mesure durant la nuit, nous avons effectué un suivi complet du cycle diurne, soit des prélèvements horaires sur 24 heures. Durant les autres cas, le suivi a commencé tôt le matin et s'est terminé tard dans l'après-midi.

Très souvent, nous avons pu accéder aux niveaux nocturnes en effectuant un seul échantillon couvrant toute la nuit; on obtient alors une teneur moyenne nocturne assez représentative des niveaux de pollution atteints durant la nuit.

Cette approche des teneurs horaires nocturnes est acceptable car en raison de l'instauration du couvre-feu, il n'y avait aucun

risque d'avoir un quelconque pic nocturne qui fausserait alors la description qualitative du cycle. L'inexistence d'un tel pic durant la nuit a été par ailleurs vérifiée dans tous les cas où nous avons pu suivre le cycle nocturne par tranche horaire.

Dans son ensemble, l'étude expérimentale que nous avons effectuée sur le suivi des trois polluants NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> a porté sur le prélèvement et l'analyse d'environ trois milles échantillons horaires par composé.

## VII.2 : PROFILS D'EVOLUTION DES POLLUANTS NO, NO<sub>2</sub> ET O<sub>3</sub> SUR LES SITES DE PROXIMITE

### VII.2.1 : Profils journaliers au niveau des différents sites.

En vertu du grand nombre de mesures effectuées, nous nous limitons dans cette partie à présenter quelques exemples estimés comme étant typiques et représentatifs des résultats obtenus. Les résultats détaillés de toute la partie expérimentale sont présentés dans les graphes donnés en annexe N° 2.

Des cas particuliers correspondant à des circonstances particulières et nécessitant une discussion spécifique seront également présentés dans ce chapitre.

Etant donné que les diverses activités, qui sont à l'origine de la pollution observée, sont fortement réduites pendant le week-end qui se caractérise alors par de plus faibles volumes d'émissions de polluants, il s'avère nécessaire de discuter séparément le cas des jours ouvrables et le cas des jours de repos c'est à dire le vendredi.

VII.2.1.1 : Cas des jours ouvrables

A titre d'exemple, nous illustrons en Fig.26 et 27 l'évolution des teneurs horaires en NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> enregistrées au poste P<sub>1</sub> à Beziers au cours des journées du 15 Août 1992 et du 25 Novembre 1992.

Les Fig.28 et 29 représentent les cycles journaliers des mêmes polluants mesurés respectivement le 1 Septembre 1992 et le 11 Janvier 1993, au poste P<sub>2</sub> à la place AUDIN.

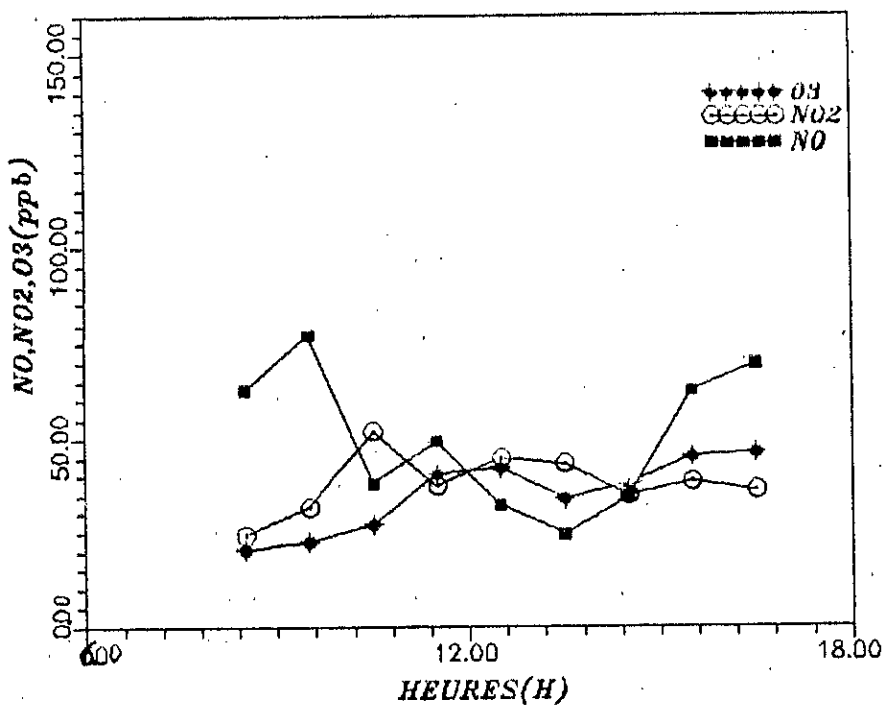
La Fig.30 illustre l'évolution du cycle diurne telle que mesurée le 3 Février 1993 au poste P<sub>3</sub> à la place du 1er Mai. Pour le même site, la Fig.31 retrace l'évolution particulière mesurée le 7 Mars 1993 et correspondant à une journée du mois de Ramadhan.

D'une manière analogue, nous reportons en Fig.32 et 33 les cycles enregistrés respectivement le 28 Avril 1993 au site P<sub>4</sub> à DIDOUCHE Mourad et le 19 Mai 1993 au site P<sub>5</sub> à la rue Colonel AMIROUCHE.

Au poste P<sub>6</sub> à EL BIAR, la Fig.34 représente l'évolution des trois polluants mesurée le 30 Mars 1993, tandis que la Fig.35 correspond au cycle d'un jour du mois de Ramadhan, le 23 Mars 1993.

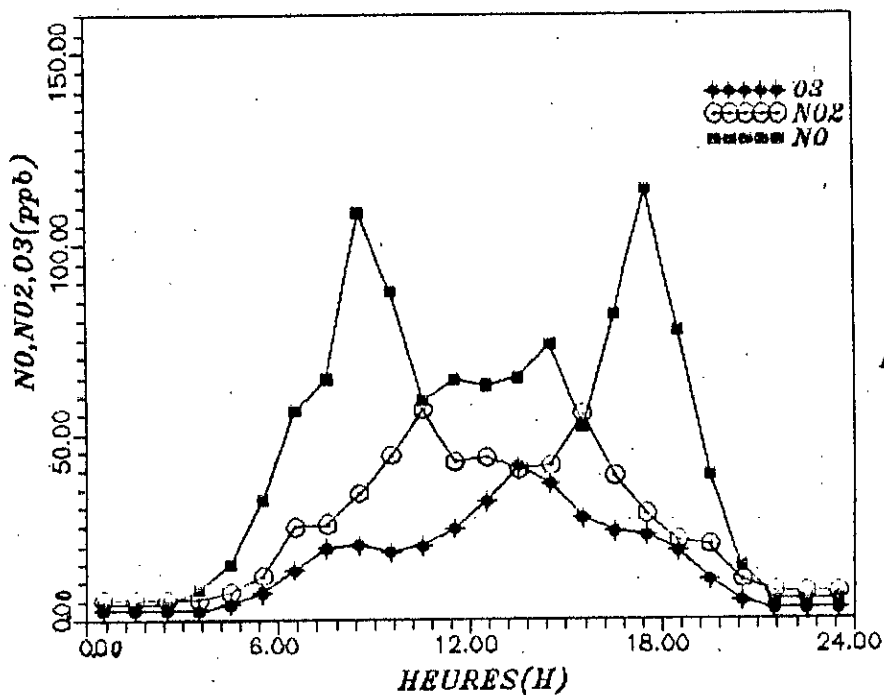
L'examen des données recueillies aux différents sites d'Alger montre que l'évolution journalière du monoxyde d'azote NO, accuse deux pics importants, l'un en début de matinée entre 7H et 9H et l'autre tard dans l'après-midi entre 17H et 19H. Un troisième pic de moindre amplitude apparaît parfois en milieu de journée.

En ces sites de proximité qui sont fortement influencés par les émissions des véhicules, ces maxima coïncident en général avec l'intensification que connaît le trafic routier aux heures de pointes. En dehors de ces périodes, on enregistre une diminution notable du NO qui est due en partie à la réduction du flux des véhicules.



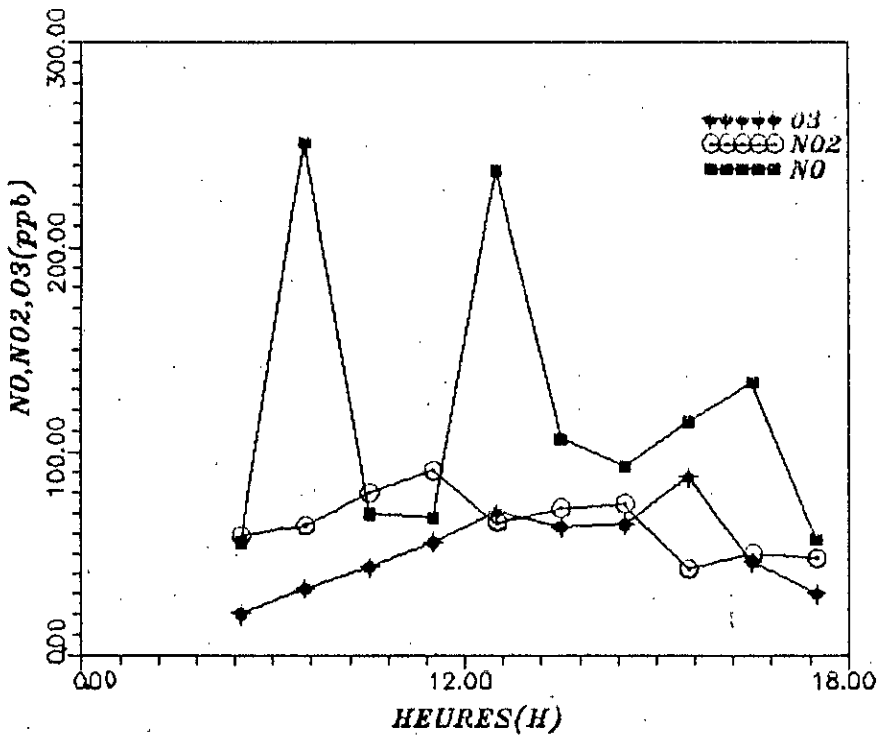
Samedi 15/08/92.

Fig.26 EVOLUTONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN NO,NO2 et O3. RUE BEZIERS.



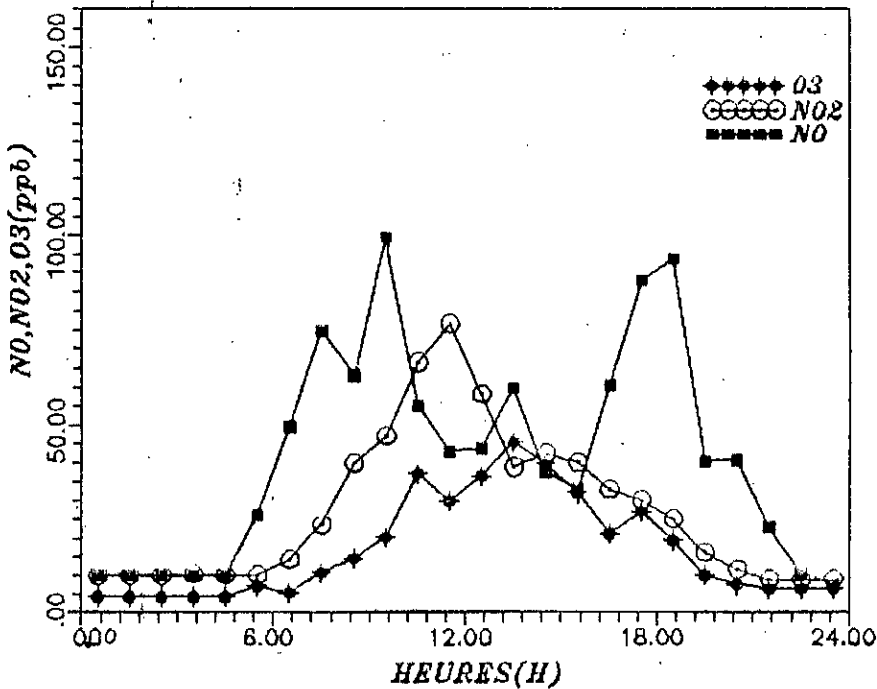
Mercredi 25/11/92.

Fig.27 EVOLUTONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN NO,NO2 et O3. RUE BEZIERS.



Mardi 01/09/92.

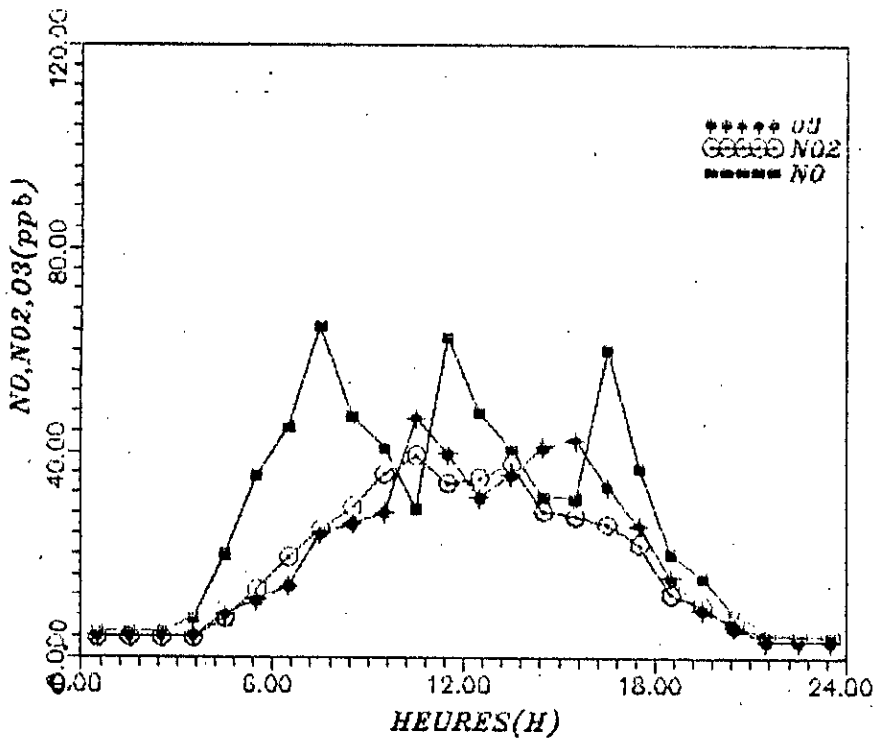
Fig.28 EVOLUTONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN NO,NO2 et O3. 1,PLACE AUDIN.



Lundi 11/01/93.

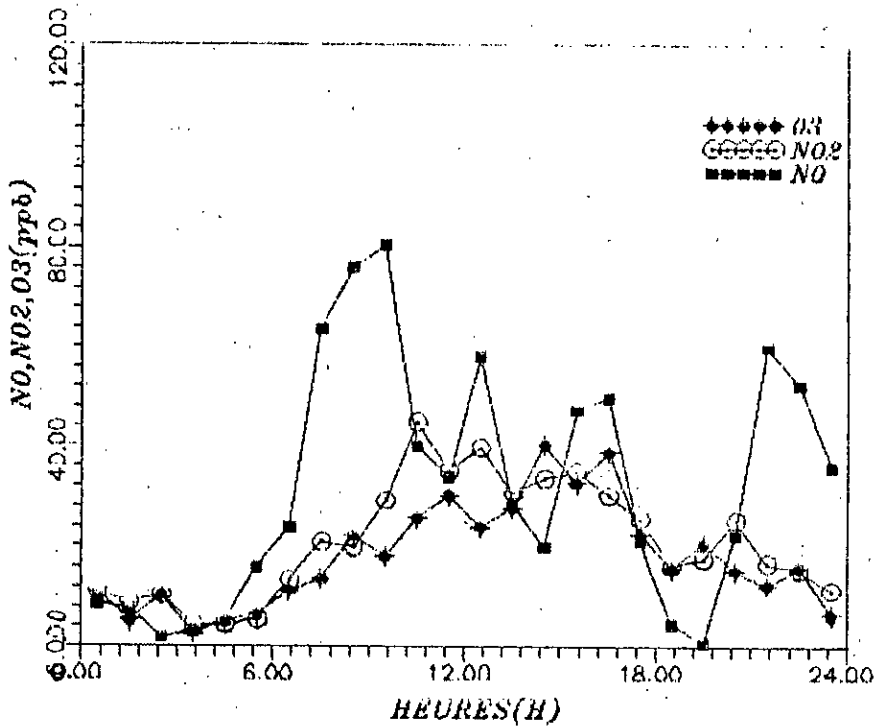
Fig.29 EVOLUTONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN NO,NO2 et O3. 1,PLACE AUDIN.





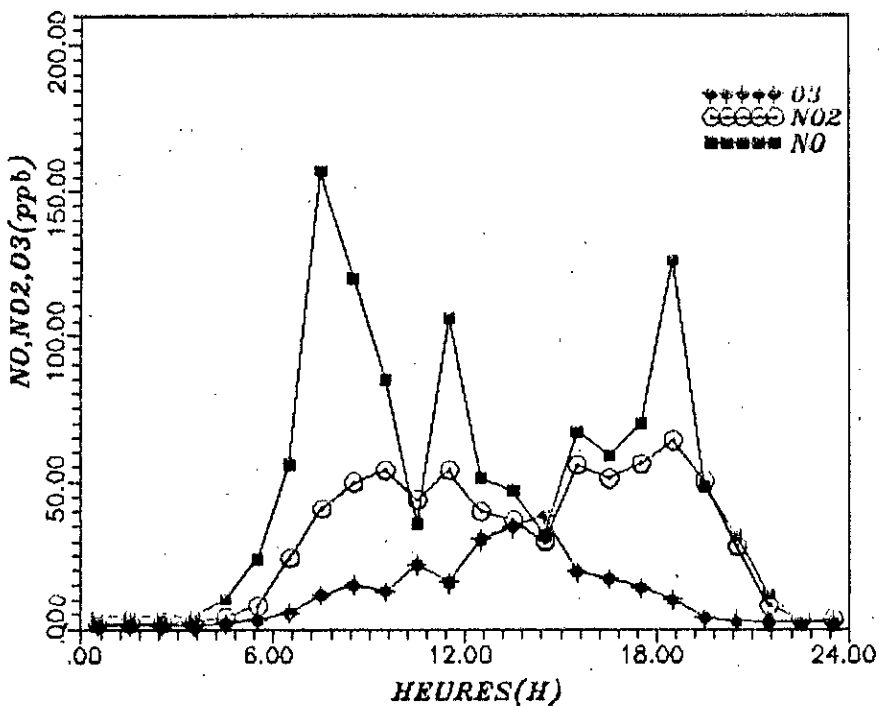
Mercredi 03/02/98.

**Fig.30 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN NO,NO2 et O3. PLACE DU 1er MAI.**



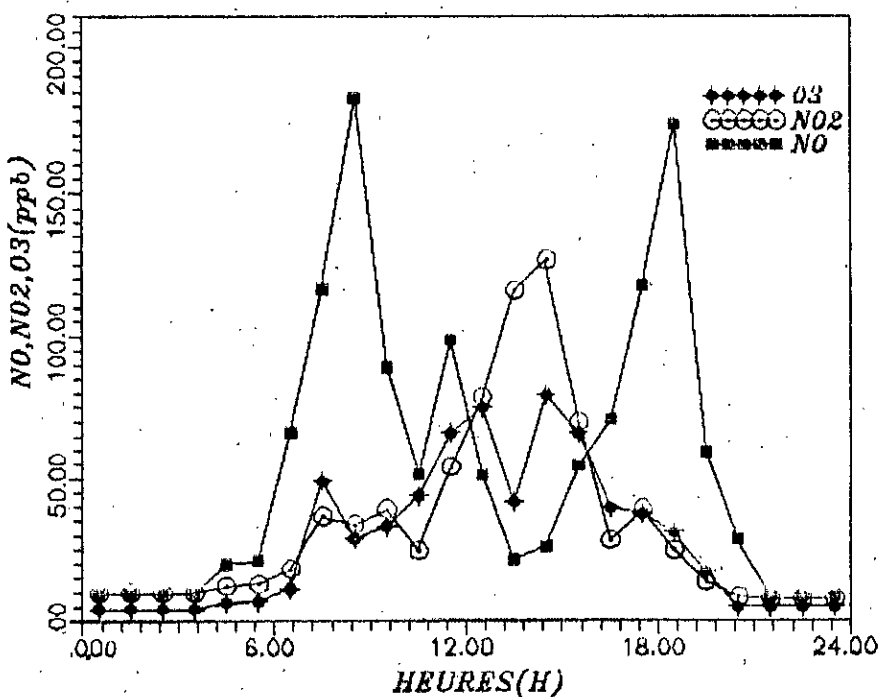
Dimanche 07/03/98  
 (mois de Ramadhan)

**Fig.31 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN NO,NO2 et O3. PLACE DU 1er MAI.**



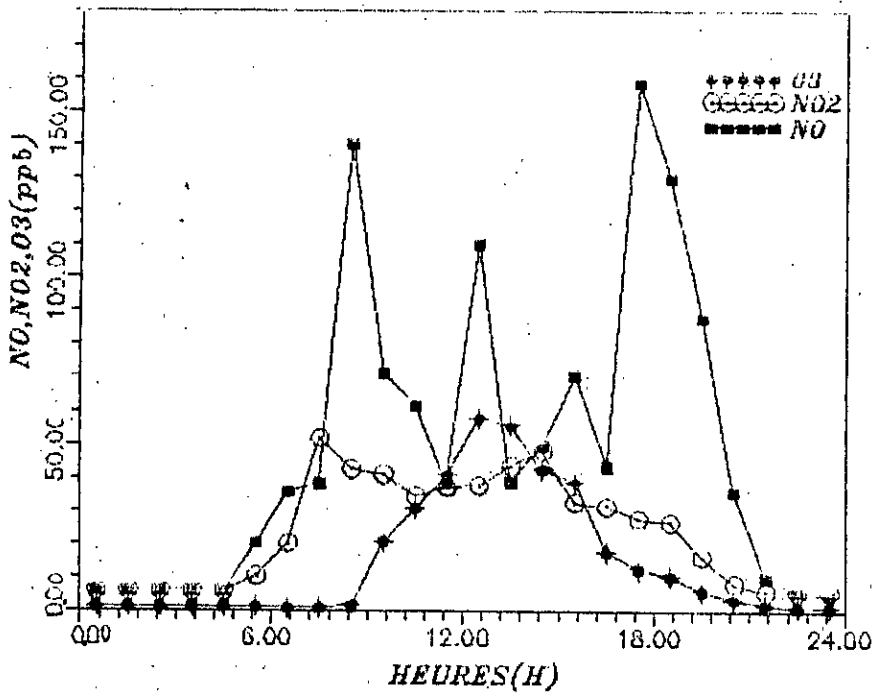
Mercredi 28/04/93.

**Fig.32 EVOLUTONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN NO,NO2 et O3. RUE DIDOUCHE Mourad.**



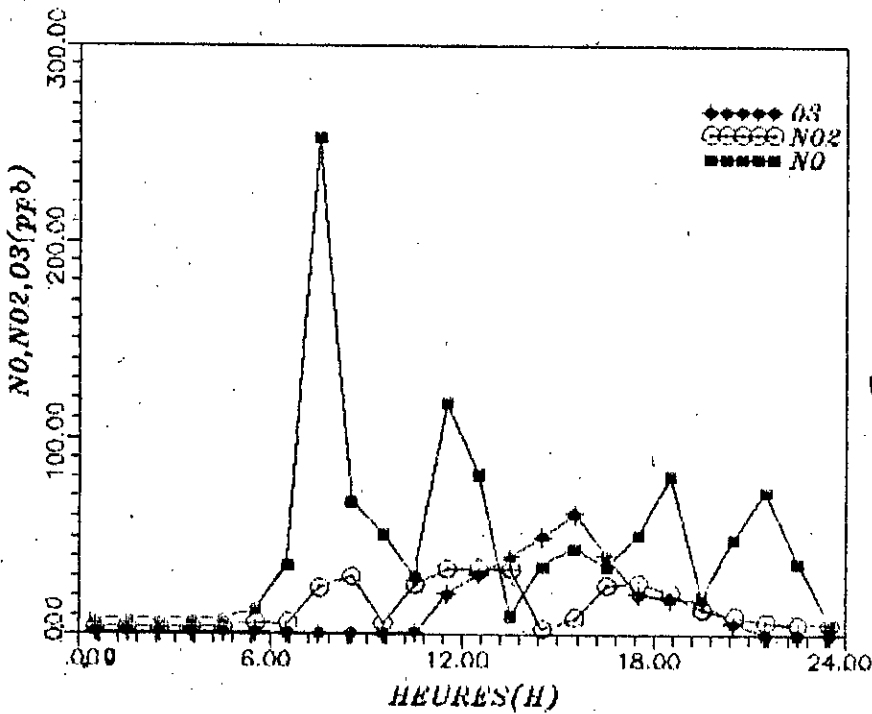
Mercredi 19/05/93.

**Fig.33 EVOLUTONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN NO,NO2 et O3. RUE Colonel AMIROUCHE.**



Mardi 30/03/93.

Fig.34 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS  
 HORAIRES EN NO, NO2 et O3  
 Rue Ali KHODJA.



Mardi 23/03/93.  
 (mois de Ramadhan)

Fig.35 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS  
 HORAIRES EN NO, NO2 et O3  
 Rue Ali KHODJA.

Durant la nuit et jusqu'au lever du jour, les niveaux de NO n'atteignent que de très faibles valeurs qui sont du même ordre de grandeur que les teneurs de fond. Ces teneurs nocturnes en NO sont trop faibles et restent en dessous des niveaux nocturnes qu'on rencontre habituellement dans les milieux fortement urbanisés.

Pour l'agglomération d'Alger où pas moins de 400.000 véhicules sont immatriculés, ces teneurs exceptionnellement basses s'expliquent par l'instauration du couvre-feu. Cette situation qui engendre le gel du trafic routier et de toute autre activité industrielle confirme ainsi l'origine anthropogénique de ce polluant. Etant donné que même en hiver le NO nocturne est fort réduit, on peut en déduire qu'à Alger-Centre le chauffage domestique ne représente pas une importante source d'émission des NOx.

Une autre situation spécifique qui est inconnue en Europe et qui n'est jamais décrite en bibliographie, concerne le mois de Ramadhan qui, par ses propres caractéristiques, présente un cas d'étude fort intéressant.

En effet, durant ce mois, on observe en matinée un décalage horaire dans les activités de tout genre et surtout un gel quasi-total et instantané du trafic routier pendant une courte période de la soirée. Cette perturbation dans la vie quotidienne des citoyens ou plutôt ce nouveau mode de vie spécial se répercute clairement sur les émissions du NO en ce sens que le pic matinal du NO apparaît plus tard en concordance avec le décalage des heures de pointes d'environ une heure. Le second pic de la journée est alors le pic d'avant le f'tour (rupture du jeûne) qui est très intense et qui correspond exactement à la forte effervescence du trafic routier entre 17H et 18H30.

Pendant la rupture du jeûne entre 19H et 19H45, l'arrêt absolu du trafic routier se traduit par une baisse rapide des teneurs en NO qui chutent jusqu'à leur valeur minimale (Fig.31 et 35).

A partir de 20H, les veillées traditionnelles de ce mois s'accompagnent d'une reprise assez intense du trafic automobile qui introduit à nouveau dans l'atmosphère des quantités nouvelles de NO, donnant ainsi naissance à un pic nocturne vers 21H (Fig.31 et 35). Un peu plus tard et avec le couvre-feu, on retrouve de nouveau les faibles niveaux nocturnes.

Ainsi, l'évolution journalière du NO sur les sites de proximité décrit d'une manière très claire les habitudes des Algérois dans leur déplacement motorisé. Certains sites sont constamment fréquentés d'où des heures de pointes très étalées dans le temps. En ces sites urbains, la principale source des NOx provient du secteur de transport. L'étude du NO serait alors pour Alger un très bon indicateur de la pollution issue du trafic routier.

Les profils des concentrations horaires du dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>, sont en général en étroite relation avec ceux du NO. Comme le NO<sub>2</sub> résulte de l'oxydation du NO par divers radicaux et qu'il subit en même temps une photodissociation, ses fluctuations horaires sont moins marquées et ses maxima sont moins accentués que dans le cas du profil du NO. En quantité notable, on ne le retrouve que si le NO est émis d'une façon abondante.

En raison des processus photochimiques qui interviennent entre les polluants primaires, l'apparition du NO<sub>2</sub> est retardée et c'est ainsi qu'en général les légères pointes de NO<sub>2</sub> subissent par rapport à celles du NO un certain décalage dans le temps. Aux heures de pointe, les teneurs en NO sont toujours supérieures à celles du NO<sub>2</sub> et c'est seulement en période de forte insolation en général en début d'après-midi, que le rapport  $[NO_2]/[NO]$  est parfois supérieur à l'unité.

Enfin on remarque que, comme pour le NO et sans doute pour les mêmes raisons, les teneurs nocturnes du NO<sub>2</sub> restent très faibles.

L'évolution horaire du NO et NO<sub>2</sub> telle qu'enregistrée ici à Alger semble être caractéristique des sites de proximité en milieu urbain. C'est ainsi qu'à l'exception des niveaux nocturnes on retrouve pratiquement la même forme d'évolution dans les cycles journaliers mesurés à Paris en site de proximité à la " rue Danzig " ou à la " place Clichy " [68].

En ce qui concerne le polluant secondaire, l'ozone, les mesures révèlent que la teneur en ozone commence à croître dès le début de la matinée, passe par un maximum en début ou milieu d'après-midi, en général lorsque le NO est assez faible, et décroît ensuite progressivement pour atteindre un minimum lors du coucher du soleil. Durant la nuit, ses teneurs demeurent très faibles, bien en deça du niveau naturel.

Ces basses teneurs nocturnes ne sont pas dues à l'instauration du couvre-feu mais résultent seulement de la destruction au sol de ce composé lors de l'établissement de la couche d'inversion nocturne. Etant alors confiné dans un espace d'altitude très réduit et en l'absence de radiations solaires, sa régénération est nulle et ce même si les précurseurs nocturnes existent comme dans le cas des soirées de Ramadhan. Ces teneurs nocturnes sont caractéristiques d'un milieu urbain où l'ozone de nuit est pratiquement réduit à zéro [26].

Cet enchaînement qu'on observe dans l'évolution journalière des teneurs horaires des différentes espèces étudiées est régié dans la majeure partie des cas par l'équilibre photodynamique que décrit l'équation (III.4),  $[O_3] = K.I.[NO_2]/[NO]$ . la concentration en ozone troposphérique est ainsi fixée par le rapport des concentrations de NO<sub>2</sub> et NO et par le flux radiatif [30].

Parallèlement à ces facteurs, il faut tenir compte aussi des mouvements convectifs liés à l'évolution diurne de la couche de mélange.

Ainsi, tôt le matin, en présence d'un trafic dense, le monoxyde d'azote  $\text{NO}$ , est le constituant majeur d'une atmosphère stable et peu polluée. Le rapport  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$  est inférieur à l'unité de sorte que la teneur en ozone demeure faible. A ce stade de la journée, la troposphère libre des couches supérieures qui, durant la nuit était découplée du sol, commence à injecter de l'ozone dans la basse troposphère. Cet ozone est cependant anéanti par le pic matinal du  $\text{NO}$ .

Quelques heures après le lever du soleil, dans un milieu de plus en plus pollué où les émissions automobiles sont importantes et hétérogènes, les HC viennent s'insérer dans l'équilibre photostationnaire sus-indiqué et le perturbent grâce aux réactions complexes qu'ils déclenchent [38,44].

Comme décrit en paragraphe III.3, les fortes radiations solaires forment à partir des composés organiques volatils des radicaux libres qui, en oxydant le  $\text{NO}$ , provoque un accroissement des teneurs en  $\text{NO}_2$  au détriment de celles du  $\text{NO}$  sans pour autant consommer l'ozone. Cette oxydation contribue à l'élévation du rapport  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$  qui conduit à son tour à l'accumulation de l'ozone. C'est ainsi qu'au maximum d'ozone vers 13H-15H correspondra un minimum de  $\text{NO}$ .

Le décalage horaire du pic de  $\text{O}_3$  par rapport à celui du  $\text{NO}_2$  qu'on observe souvent dans les profils mesurés est dû simplement au temps que mettent les processus photochimiques pour atteindre leur pleine activité.

Les teneurs élevées d'ozone qu'on mesure en début d'après-midi ne résultent pas cependant, seulement de la production photochimique qui a lieu au niveau du sol, mais proviennent aussi des apports introduits à partir de la stratosphère dans la troposphère libre qui à leur tour, par turbulence, viennent enrichir la basse troposphère en ozone. Ce phénomène a lieu surtout en début d'après-midi lorsque la couche de mélange est à son altitude la plus élevée [26].

En fin d'après-midi, la baisse de l'insolation doublée de l'introduction dans l'atmosphère de quantités importantes de NO par le trafic routier contribuent à une diminution des niveaux d'ozone. Ce dernier est tout simplement consommé par le monoxyde d'azote par réaction de titration.

VII.2.1.2 : Cas du vendredi jour de repos.

Comme exemple d'évolution caractérisant les jours de repos, nous présentons en Fig.36 et 37 les cycles journaliers mesurés respectivement le 7 Mai 1993 au poste P<sub>4</sub> à la rue DIDOUCHE Mourad et le 21 Mai 1993 au poste P<sub>5</sub> à la rue Colonel AMIROUCHE.

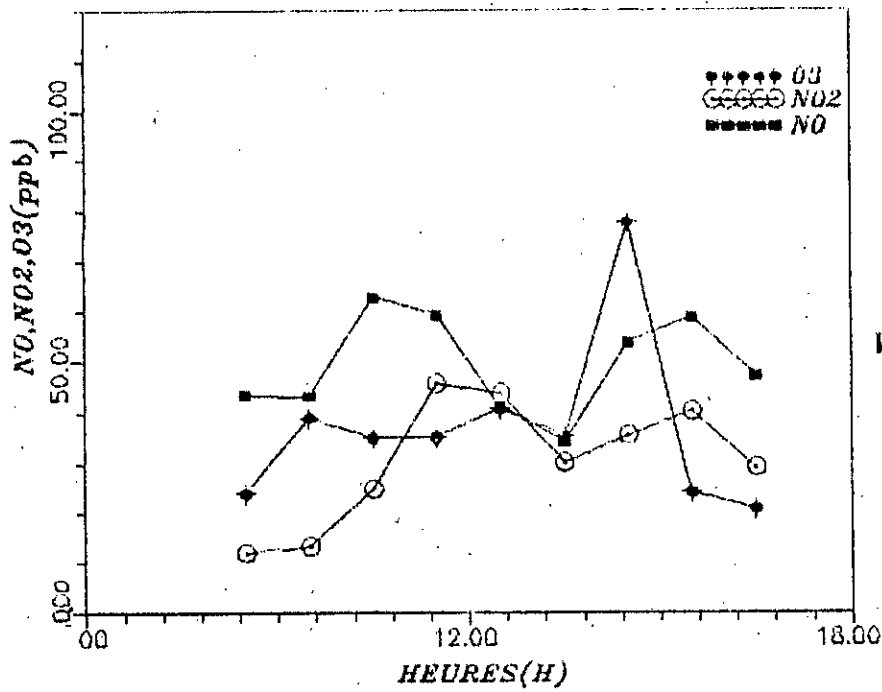
Ces figures montrent que le cycle journalier du vendredi est assez spécifique en ce sens que pour tous les trois polluants, des différences notables sont observées par rapport aux jours ouvrables et ce aussi bien en ce qui concerne les teneurs que les profils d'évolution.

C'est ainsi que le pic matinal du monoxyde d'azote NO, n'existe plus et c'est juste tard dans la matinée vers 11H et en milieu d'après-midi, vers 15H que le NO prend de l'ampleur tout en restant nettement plus faible par rapport aux jours de semaine. On retrouve là aussi l'influence du trafic routier sur la pollution par le NO.

L'ozone par contre accuse une nette évolution dès le début de la matinée qui persiste tout au long des heures ensoleillées de la journée. En milieu de journée il atteint son maximum et représente du point de vue teneur le constituant majoritaire.

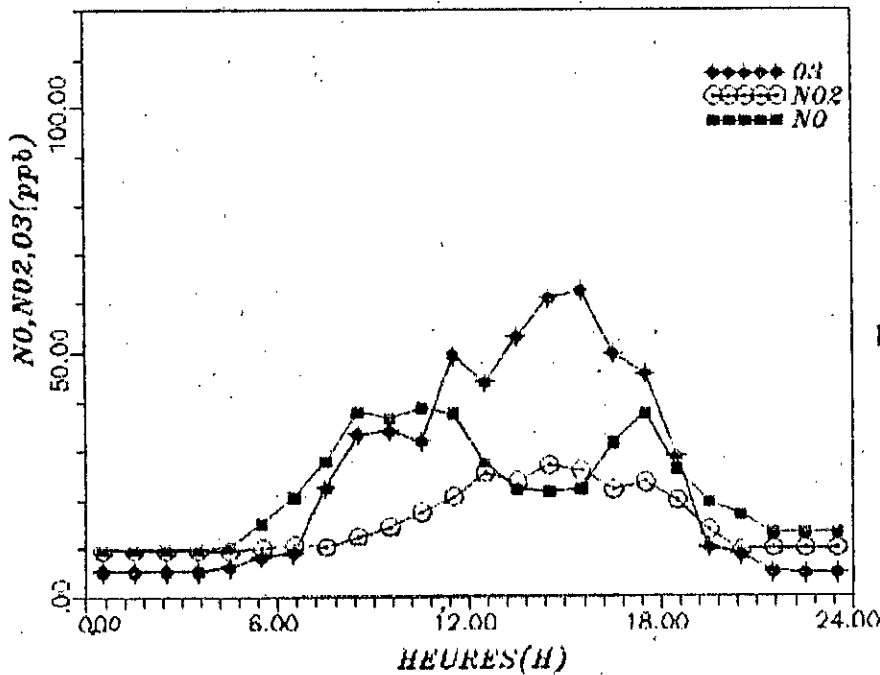
Ce comportement s'explique par les processus photochimiques qui gouvernent la production et la consommation d'ozone. En effet le NO étant moins abondant le matin, son effet de piège sur l'ozone est atténué. L'ozone non consommé par la réaction de titration s'accumule alors dans la basse troposphère et atteint des teneurs plus élevées que pendant les jours de semaine.





Vendredi 07/05/98.

**Fig.36 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN NO,NO2 et O3 Rue DIDOUCHE Mourad.**



Vendredi 21/05/98.

**Fig.37 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN NO,NO2 et O3 Rue Colonel AMIROUCHE.**

En d'autres termes, cela signifie que la présence des précurseurs NOx et COV est juste suffisante pour générer une nette production d'ozone mais insuffisante pour réduire ses teneurs.

Bien que le nombre de "vendredi" étudié est du point de vue statistique insuffisant par rapport au grand nombre de "cycle des jours ouvrables", il se dégage expérimentalement une nette différence entre les deux cas.

Ce phénomène du week-end est d'ailleurs mentionné dans la littérature sous le terme de "Sunday Effect" [69]. Il est bien mis en évidence dans les études effectuées à Long Beach à Los-Angeles [70]. Par contre une étude effectuée sur une longue période dans la zone Baltimore-Washington montre que l'effet est statistiquement insignifiant [71].

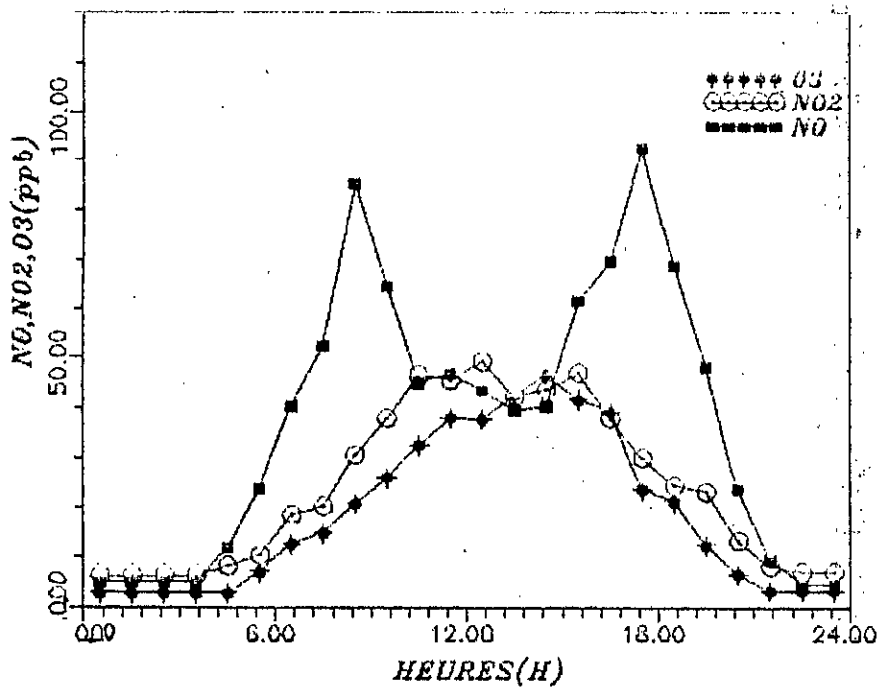
Une des conséquences de cet effet du vendredi est le fait qu'il est plus probable de rencontrer de fortes teneurs d'ozone en périphérie des grandes villes, voire même en milieu rural où les NOx sont faibles, qu'aux niveaux des sites de proximité où l'abondance du NO s'oppose à l'accumulation de l'ozone.

L'effet du vendredi montre par ailleurs qu'en ce qui concerne la stratégie de contrôle de la pollution photochimique qui préconise une réduction des émissions en NOx, c'est le contraire qui risque d'être atteint c'est à dire de plus fortes teneurs en oxydants.

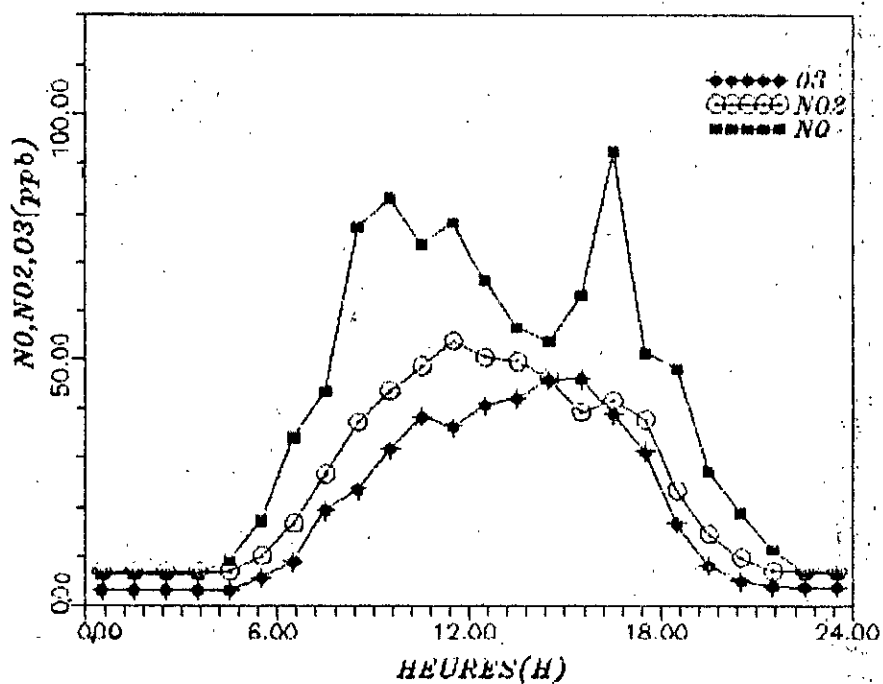
#### VII.2.2 : Cycles journaliers moyens-comparaison inter-sites.

A partir des données recueillies sur l'ensemble des journées étudiées, nous avons établi pour chaque site l'évolution journalière moyenne.

Les cycles horaires moyens ainsi obtenus sont illustrés en Fig.38, 39, 40, 41, 42 et 43 qui correspondent respectivement aux postes de mesure P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>, P<sub>5</sub> et P<sub>6</sub>.



**Fig.38** CYCLE JOURNALIER MOYEN  
DES POLLUANTS NO,NO2 et O3  
Rue BEZIERS.



**Fig.39** CYCLE JOURNALIER MOYEN  
DES POLLUANTS NO,NO2 et O3  
1,Place AUDIN.

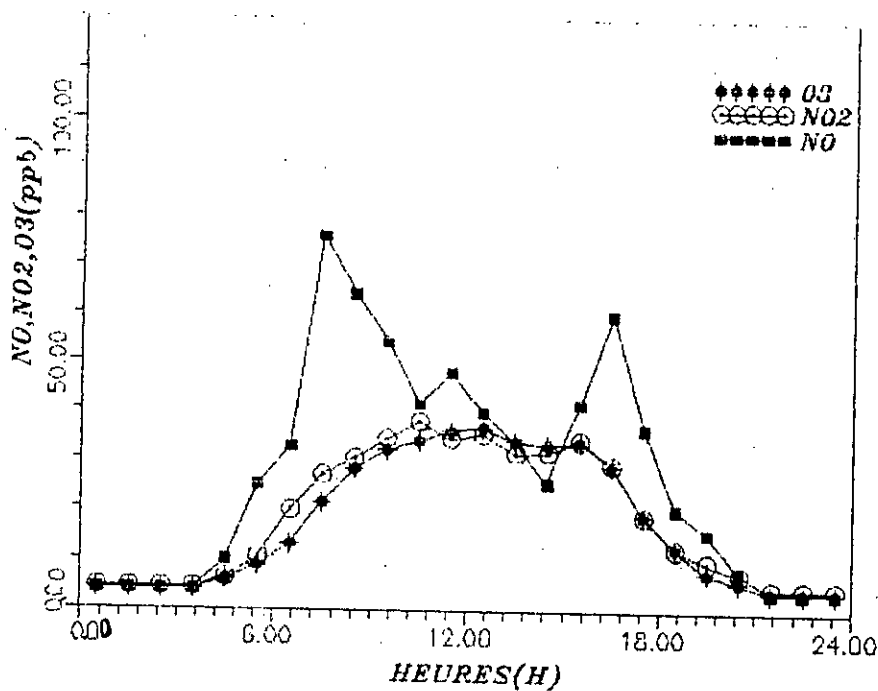


Fig.40 : CYCLE JOURNALIER MOYEN  
 DES POLLUANTS NO,NO2 et O3  
 Place du 1er Mai.

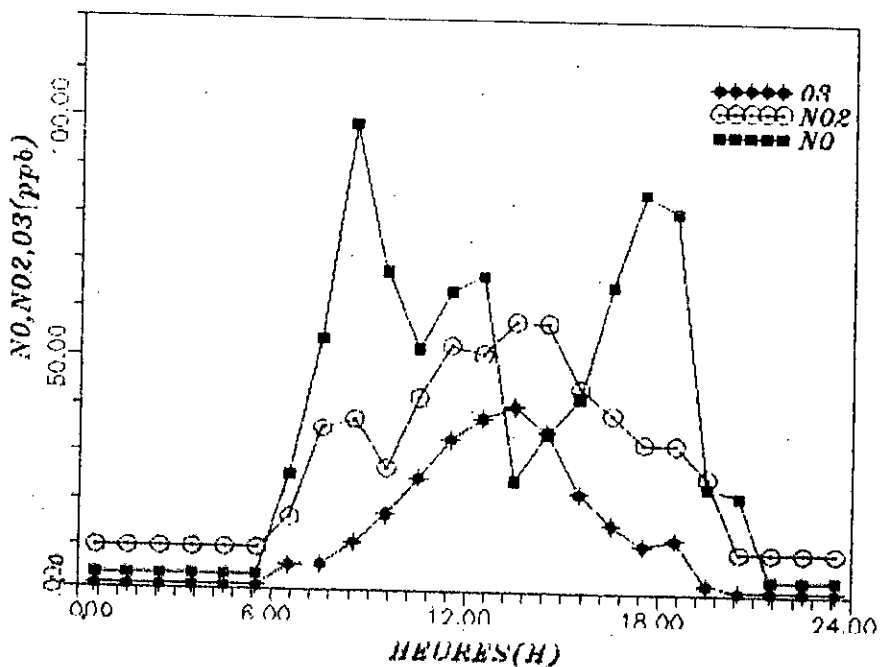
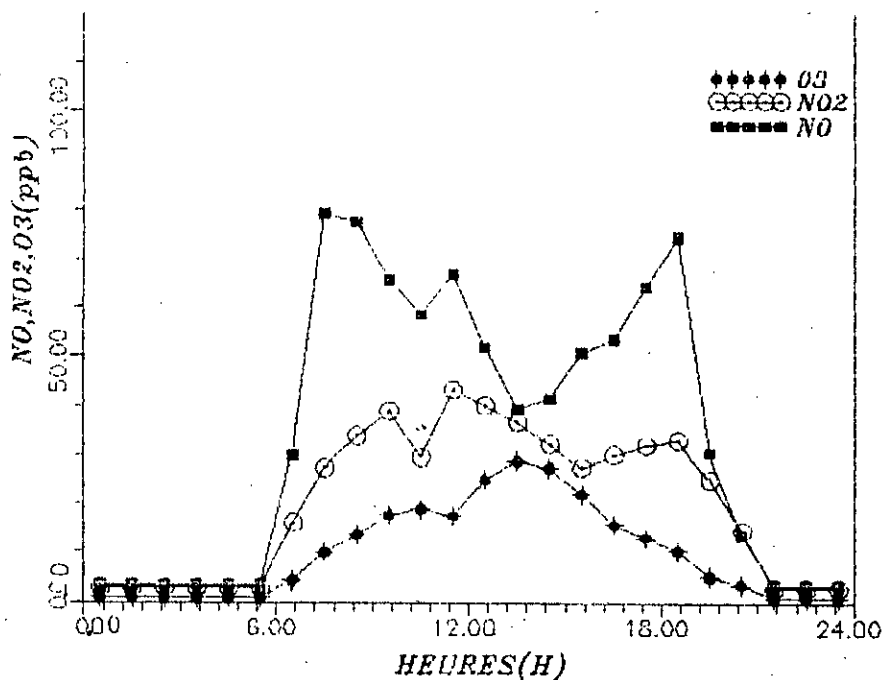
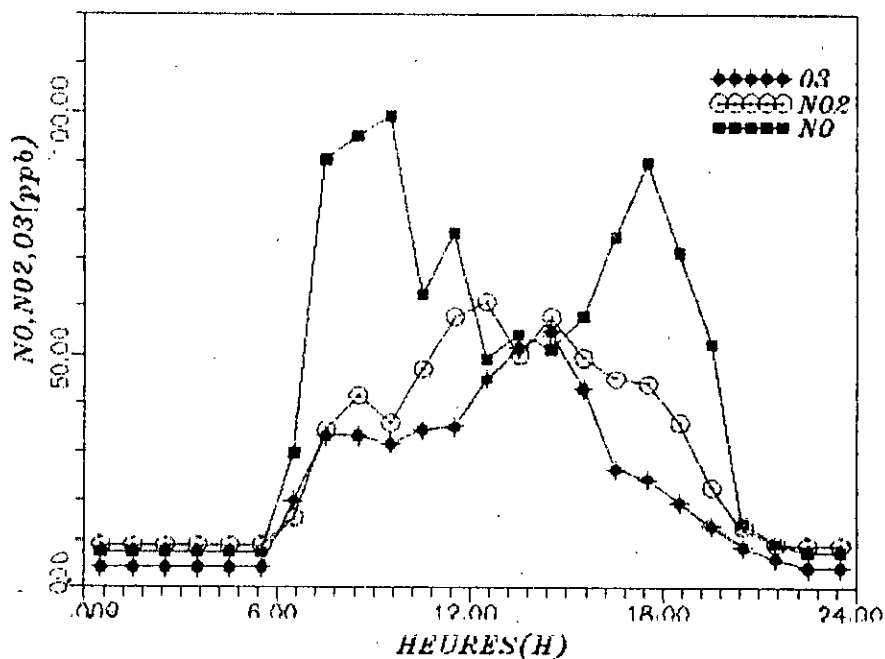


Fig.41 CYCLE JOURNALIER MOYEN  
 DES POLLUANTS NO,NO2 et O3  
 EL BIAR (Rue Alà KHODJA).



**Fig. 42** CYCLE JOURNALIER MOYEN  
 DES POLLUANTS NO, NO2 et O3  
 Rue DIDUCHE Mourad.



**Fig. 43** CYCLE JOURNALIER MOYEN  
 DES POLLUANTS NO, NO2 et O3  
 Rue Colonel AMIROUCHE.

L'examen des profils moyens montre que qualitativement les polluants présentent, quelque soit le site, la même évolution; le NO connaît les mêmes fluctuations au cours de la journée. On observe pour tous les sites les trois pics du NO avec un minimum entre 13H et 14H. A ce minimum correspond le maximum en  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$ .

En ce qui concerne l'ampleur de la pollution, on constate que les postes  $P_2$  place AUDIN,  $P_3$  rue colonel AMIROUCHE et  $P_1$  rue Beziers sont les sites les plus pollués par les émissions des oxydes d'azote; la teneur horaire moyenne du pic matinal en  $\text{NOx}$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) s'élève à environ 136 ppb au poste  $P_3$ , 135 ppb au poste  $P_2$  et 123 ppb au poste  $P_1$  alors que celle du NO est de l'ordre de 100 ppb pour les trois sites.

Cependant des différences notables dans les teneurs sont enregistrées lors des prélèvements horaires effectués au courant de la journée et ce en fonction de la nature du site et de son degré de motorisation.

La rue Beziers représente la principale voie d'accès et de sortie du côté EST du centre ville. Elle est sujette à un flux considérable de véhicules de tout genre notamment des poids lourds. A la sortie du centre ville, ce flux atteint des pointes de 3100 véhicules par heure engendrant ainsi des pics moyens de  $\text{NO}_x$  de l'ordre de 90 ppb avec des maximas horaires journaliers de l'ordre de 156 ppb.

A la place AUDIN et à la rue Colonel AMIROUCHE, le trafic routier est moins intense ( 1400 à 1700 véhicules/jour), mais l'emplacement de ces sites et leur configuration les prédisposent à une forte pollution.

En effet, le poste de prélèvement  $P_2$  est situé à quelques mètres de la sortie du " tunnel des facultés " qui est un véritable réservoir d'aérocontaminants primaires; en ce site, les teneurs en NO y dépassent souvent les 100 ppb et atteignent parfois des

Au niveau de la rue Colonel AMIROUCHE, on enregistre des concentrations horaires moyennes de l'ordre de 100 ppb avec des maximas atteignant les 185 ppb. Ces pics de NO, plus élevés que ceux de la rue Beziars peuvent s'expliquer par la topographie du site mais aussi par la nature des véhicules qui y circulent; en effet la rue Colonel AMIROUCHE est fréquentée par une grande proportion de véhicules légers dont les émissions en NOx sont plus importantes que celles des poids lourds.

Pour les sites DIDOUCHE Mourad, P<sub>4</sub> et Ali KHODJA, P<sub>6</sub> l'ampleur de la pollution est du même niveau; le pic moyen du NO varie selon le site entre 80 et 100 ppb. Ces teneurs élevées s'expliquent par la topographie commune et semblable à celle de la rue Colonel AMIROUCHE: ce sont des rues " canyon " qui, bordées de part et d'autre d'immeubles, sont très peu ventilées et ne permettent pas une bonne dispersion des polluants.

Avec un pic moyen de 75 ppb en NO, la place du 1<sup>er</sup> Mai, P<sub>3</sub> représente le site le moins pollué. Les teneurs modérées des oxydes d'azote s'expliquent d'une part par le régime de la circulation qui est réglée par les feux tricolores et d'autre part par la très bonne ventilation naturelle que connaît ce site qui est, rapellons le, un vaste rond-point ouvert sur plusieurs directions.

En ce qui concerne l'ozone, la comparaison inter-sites est plus complexe car cet oxydant dépend non seulement du niveau des précurseurs mais aussi de la turbulence locale et surtout de l'insolation c'est à dire de la période saisonnière.

C'est ainsi qu'on remarque qu'à l'exception des sites Colonel AMIROUCHE, place AUDIN et à un degré moindre la rue Beziars, tous les sites accusent des teneurs moyennes horaires en ozone qui sont inférieures à 40 ppb.

Les fortes teneurs en ozone se retrouvent au poste P<sub>3</sub> où l'étude a eu lieu pendant le mois de juin. En ce site, l'ozone atteint en moyenne des teneurs de 60 ppb avec des maximums horaires journaliers allant de 80 à 120 ppb.

Au niveau de la place AUDIN, les concentrations les plus élevées ont été enregistrées lors de la première campagne de mesure c'est à dire Aout-Septembre 92, où l'ozone a atteint en moyenne des teneurs horaires de 55 ppb avec des pointes de l'ordre de 75 à 100 ppb.

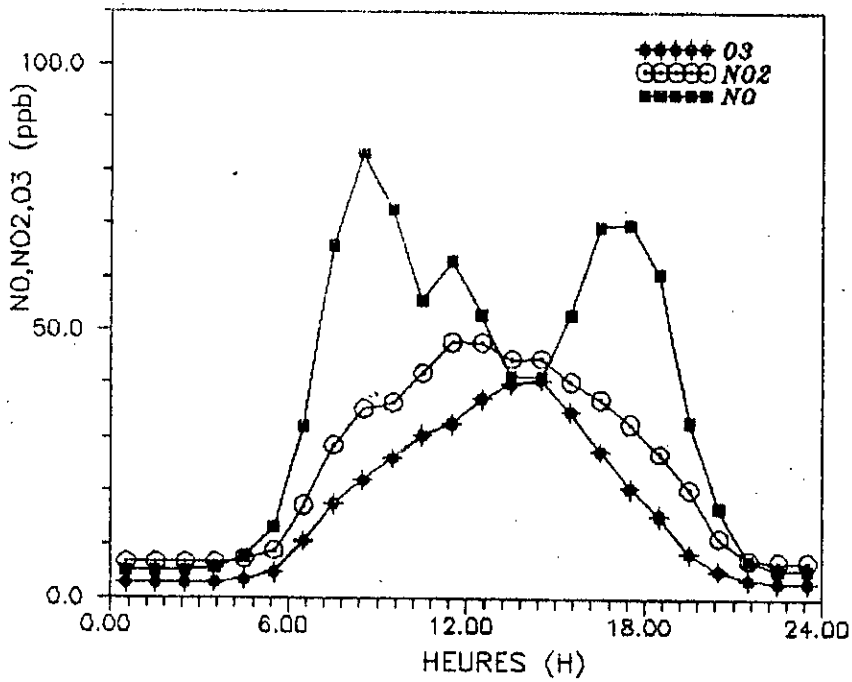
La similitude dans les teneurs et profils des polluants enregistrés au niveau des différents sites nous incite à proposer un cycle journalier moyen pour le centre urbain d'Alger. Un tel cycle est présenté en Fig.44. On présentera également en Fig.45 le cycle horaire moyen des "vendredi".

Le cycle moyen d'Alger reflète à notre avis la nature et l'évolution du trafic routier au centre ville. Il est aussi représentatif de la configuration et du taux de fréquentation de la majorité des rues Algéroises.

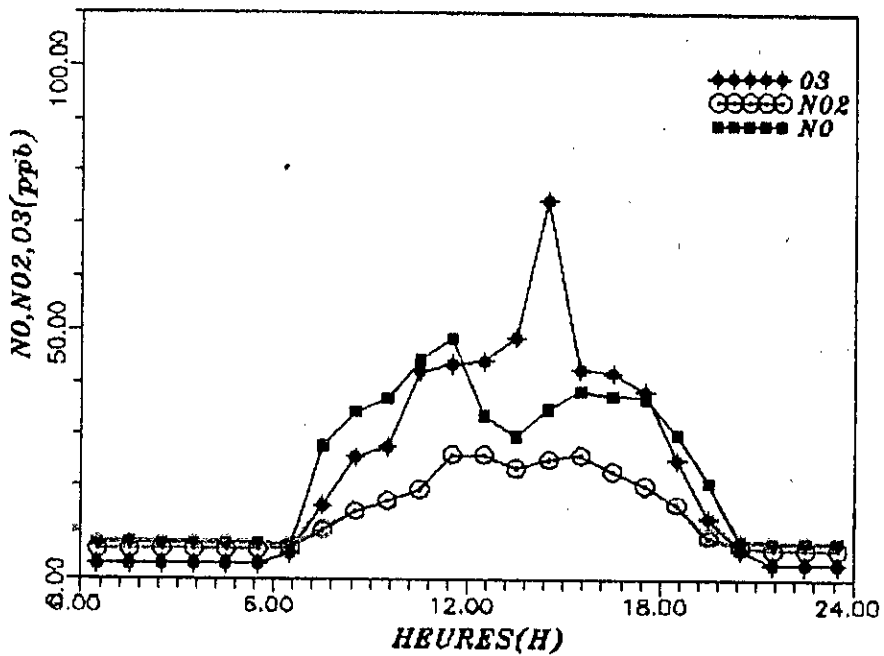
Que ce soit à El Biar ou en pleine city, les NO<sub>x</sub> atteignent des niveaux comparables. Le rapport [NO<sub>2</sub>]/[NO] est toujours inférieur à l'unité sauf en début d'après-midi où le NO<sub>2</sub> l'emporte sur le NO avec en parallèle un maximum en O<sub>3</sub>. S'agissant de sites de proximité, ce maximum en oxydant n'atteint cependant pas des teneurs excessives qui seraient le résultat d'une forte pollution photochimique.

En situation normale et avec la levée du couvre-feu, il faut s'attendre à une légère modification de ce cycle moyen, surtout en ce qui concerne les teneurs nocturnes des oxydes d'azote. L'ozone quand à lui ne devrait pas connaître de fortes modifications.





**Fig. 44: CYCLE JOIRNALIER MOYEN DES POLLUANTS NO,NO2 et O3 ALGER-CENTRE.**



**FIG 45: CYCLE MOYEN DES VENDREDI POUR LES POLLUANTS NO,NO2 et O3 ALGER CENTRE**

Ainsi et à la lumière de ces résultats, nous pouvons dire dans l'ensemble qu'Alger-Centre connaît un état de pollution globalement modéré. Ceci est certainement dû à la rareté des installations industrielles et aux conditions météorologiques défavorables à la persistance des inversions thermiques.

Toutefois, des niveaux très élevés des polluants peuvent être enregistrés à l'échelle de l'heure et même de la journée notamment en période estivale. Il faudrait dans ce contexte accorder une attention particulière au cycle du vendredi (Fig.45)

En ces journées, les niveaux en oxydes d'azote sont environ réduits de moitié alors que l'ozone augmente en moyenne d'environ 30% et c'est la pollution par l'ozone qui prédomine. Ceci signifie qu'en d'autres sites qui ne sont pas directement influencés par les échappements des véhicules, on peut avoir une intense production photochimique d'ozone. Ce point fera l'objet du paragraphe suivant.

### VII.3 : PROFILS D'EVOLUTION DES POLLUANTS NO, NO<sub>2</sub> ET O<sub>3</sub> AU NIVEAU DES SITES URBAINS ET SEMI-URBAINS.

Dans la première partie de notre étude, nous avons considéré les sites de proximité situés aux abords des voies à grande circulation automobile. Le résultat était qu'en ces sites directement influencés par les sources d'émission, les précurseurs de la pollution photochimique, les NO<sub>x</sub> et COV, sont prépondérants et que la production nette de l'ozone est freinée par l'abondance du monoxyde d'azote, NO.

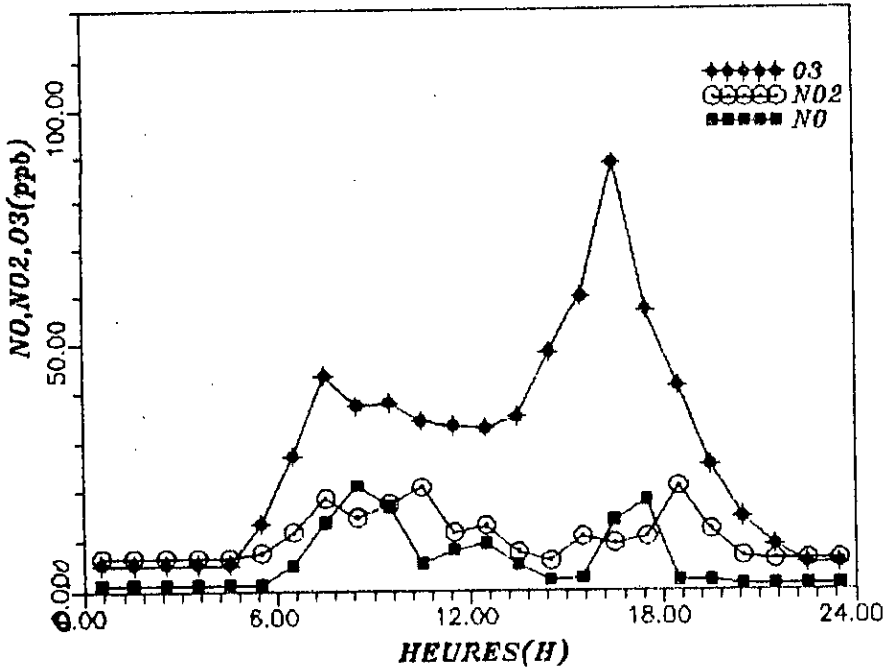
Aussi, il est important de suivre l'état de cette pollution en des sites suffisamment éloignés des sources émettrices des NO<sub>x</sub> et de voir si, comme certaines études l'ont suggéré, l'ozone est un polluant qui se forme sur de longues distances après transport de ses précurseurs [2,30,31,72].

C'est dans ce contexte que nous avons réalisé des campagnes de mesure en dehors d'Alger-city, plus exactement aux sites urbains de Kouba et El-Madania et au site de banlieue de Dar-El-Baïda.

Parmi les résultats obtenus, nous illustrons à titre d'exemple en Fig.46, 47,48 et 49 quelques évolutions des teneurs horaires du NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> mesurées respectivement à Dar-El-Baïda (Poste P9), à Kouba (Poste P7) et à El-Madania (Poste P8) pendant les jours ouvrables.

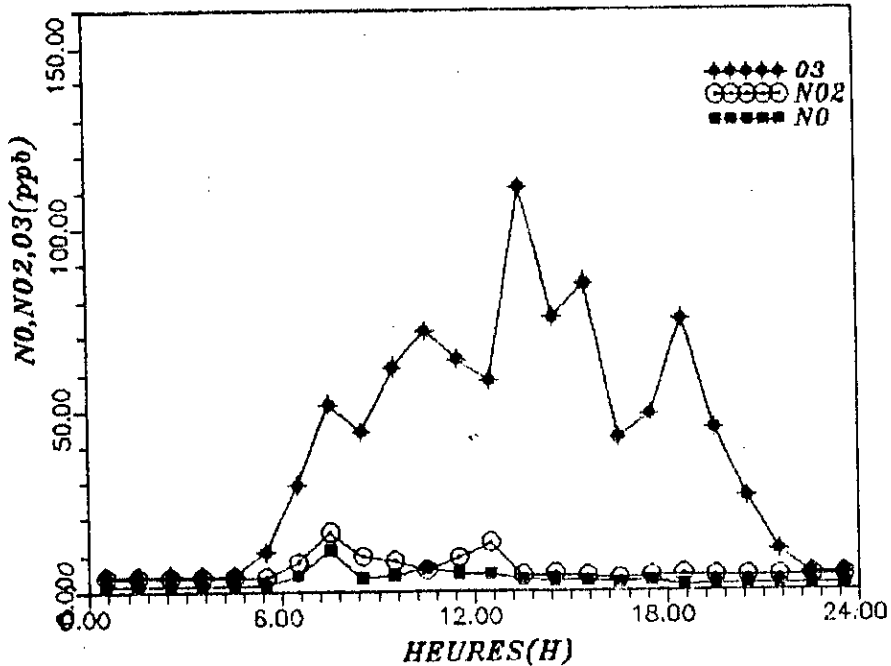
Les Fig.50 et 51 donnent l'évolution des mêmes polluants enregistrée respectivement à Dar-El-Baïda et à Kouba par des jours de vendredi.

L'analyse des profils obtenus montre que le NO et le NO<sub>2</sub> accusent une forte réduction en teneurs par rapport à celles observées aux sites de proximité. On y enregistre peu ou pas de pic du tout au cours de la journée. Les niveaux atteints sont très faibles surtout en ce qui concerne le NO dont la teneur



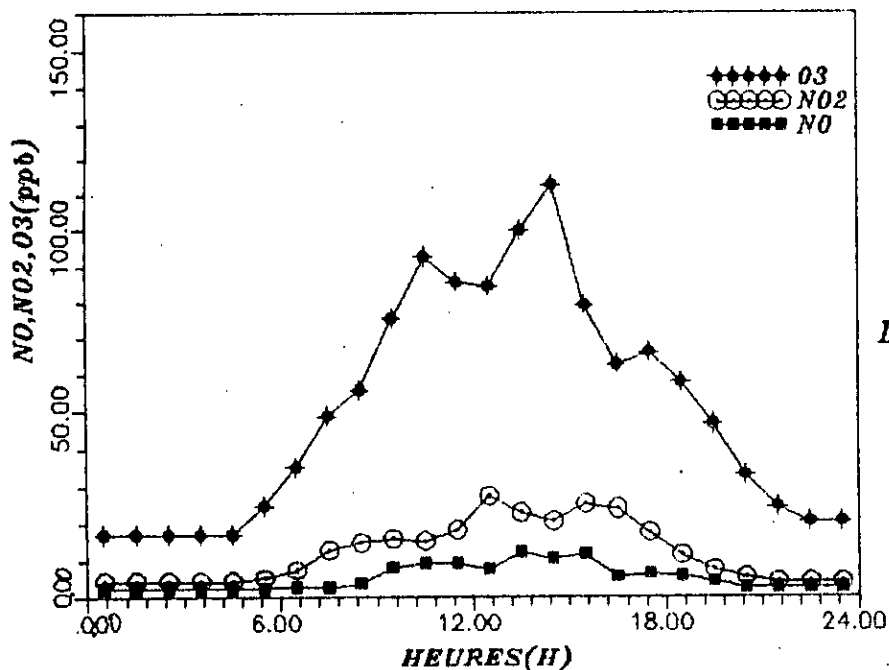
Mardi 18/05/93

Fig.46 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN NO,NO2 et O3 DAR EL BAIDA.



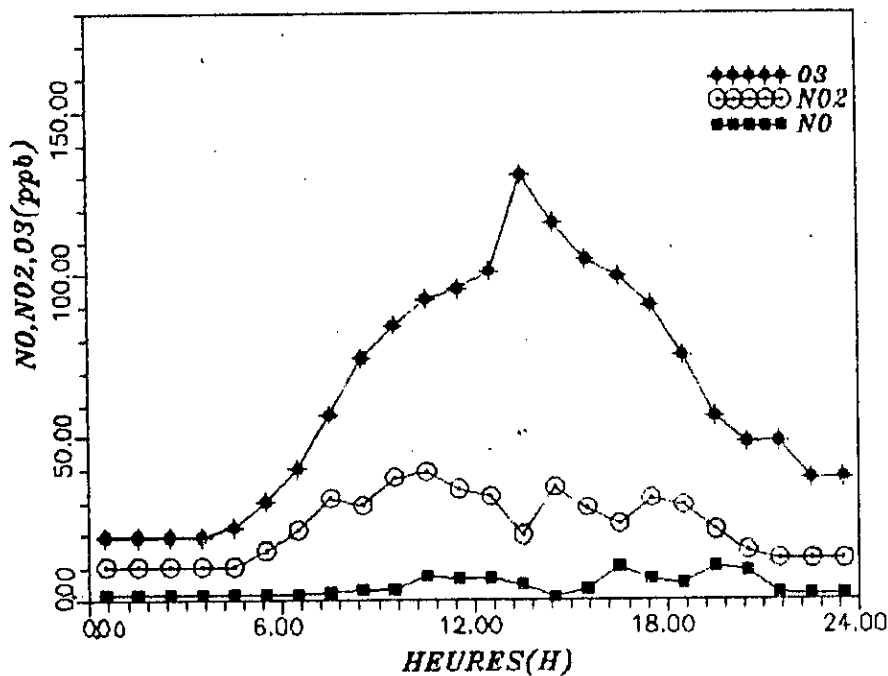
Lundi 24/05/93

FIG.47 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN NO,NO2 et O3 DAR EL BAIDA.



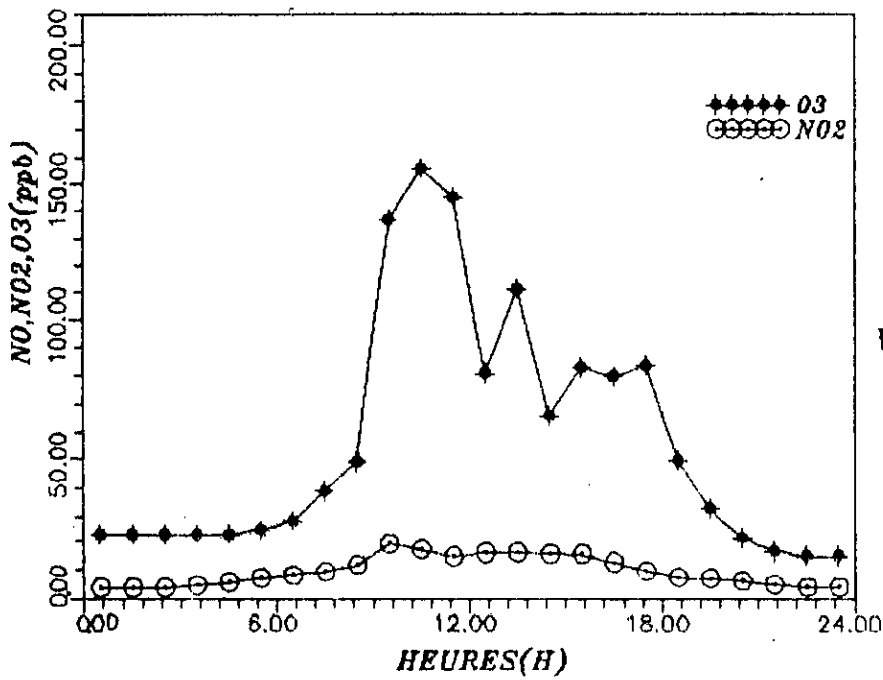
Dimanche 01/08/93

**Fig.48 : EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN NO,NO2 et O3 KOUBA.**

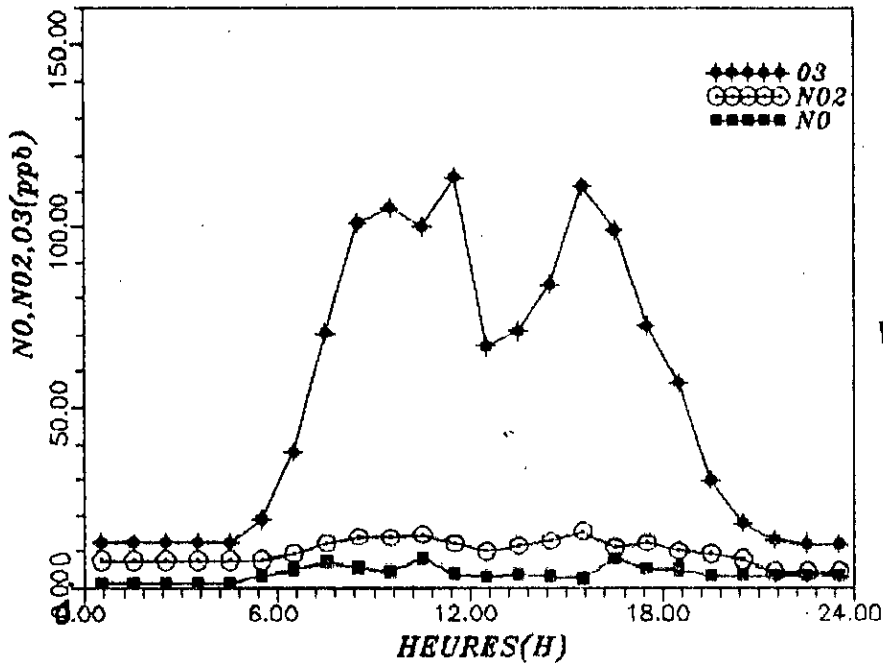


Mardi 24/08/93.

**Fig.49 : EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN NO,NO2 et O3 EL MADANIA.**



**Fig.50** EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS  
HORAIRE EN NO,NO2 et O3  
DAR EL BAÏDA.



**Fig.51** : EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS  
HORAIRE EN NO,NO2 et O3  
KOUBA.

Par ailleurs, les teneurs en  $\text{NO}_2$  sont quelque soit l'heure de la journée toujours supérieures à celles du  $\text{NO}$ . Ces sites ne sont donc pas influencés par les précurseurs issus du trafic routier local.

L'ozone par contre présente une variation diurne accentuée avec un minimum la nuit et un maximum très étalé en milieu de journée. En été, ce maximum se développe à partir de 6H du matin et entame sa déclinaison à partir de 18H de l'après-midi.

Ce profil semble être lié au développement en fin de soirée de l'inversion nocturne de température qui confine l'air des basses couches sur de faibles épaisseurs et entraîne de ce fait la réduction de l'ozone par destruction au sol ou par interaction chimique. Il n'y a alors apport ni par réactions chimiques ni par échanges avec les couches supérieures.

Inversement, la remontée en début de matinée de la couche limite permet son mélange avec les couches supérieures et un réapprovisionnement en ozone à partir de la troposphère libre. Le précurseur  $\text{NO}$  étant moins abondant, l'ozone peut s'accumuler et atteindre des teneurs plus élevées que celles mesurées aux sites de proximité. L'ozone étant prépondérant, le peu de  $\text{NO}$  existant est alors oxydé en  $\text{NO}_2$  ce qui entraîne un rapport  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$  supérieur à l'unité.

Les variations horaires des niveaux d'ozone peuvent donc être associées aux variations horaires de la hauteur de la couche de mélange qui conditionne les échanges verticaux avec les couches supérieures riches en ozone. Toutefois, ceci ne semble pas être suffisant pour expliquer ces teneurs excessives en ozone qui souvent dépassent les 100 ppb.

En effet, D'après certaines études [73], la pénétration importante de la couche de mélange dans la haute troposphère et les intrusions stratosphériques ne contribuent pas à l'apparition

au sol de teneurs d'ozone aussi élevées que celles que nous avons enregistrées . Ces niveaux élevés d'ozone ne résultent pas d'autre part d'une production photochimique locale c'est à dire sur le site lui-même, car les précurseurs qui y seraient nécessaires ne sont pas suffisamment abondants.

L'explication la plus plausible est celle se rapportant au transport des polluants sur de plus ou moins longues distances. Le phénomène de transport a été d'ailleurs souvent évoqué dans les études similaires [26,74,75].

Ainsi, les fortes teneurs rencontrées sur les trois sites résultent d'une production photochimique qui a lieu lors du transport des précurseurs en dehors de la ville polluée.

Le transport a lieu lorsque les masses d'air transitent au dessus du centre ville et se chargent en polluants primaires, précurseurs de la pollution photochimique. Ils sont ensuite entraînés sous la direction des vents dominants en dehors des zones fortement polluées où ils conduisent dans les heures suivantes, sous l'influence des radiations solaires, à une production élevée d'ozone et ce en des sites où à priori, il n'existe pas d'importantes sources émettrices de polluants.

Les postes de mesure de périphérie, implantés à Dar-El-Baïda, Kouba et El-Madania reflètent parfaitement cette situation. Se trouvant sous les vents dominants et étant fortement exposés à la brise de mer, ils sont le plus souvent balayés par les masses d'air qui transitent sur le centre ville d'Alger transportant avec eux les polluants d'un important trafic routier .

Un changement de direction de vent se répercute plus ou moins rapidement sur les teneurs en ozone, en ce sens que le maximum diminue rapidement lorsque la trajectoire des masses d'air ne touche plus le site considéré . C'est probablement le cas du cycle donné en Fig.46 du 24 Mai 1993 à Dar-El-Baïda.



Ce phénomène de transport a lieu à Dar-El-Baïda sur une douzaine de Kms à vol d'oiseau. De tels transports peuvent selon la littérature atteindre des centaines de Kms [30,76,77]. Ce résultat rejoint ainsi l'idée émise par certains chercheurs à savoir que la pollution photochimique est un phénomène qui se manifeste de préférence en milieu rural ou extra-urbain, en des zones éloignées des sources polluantes [24,31].

Afin d'estimer dans le cas de Dar-El-Baïda l'origine des précurseurs qui induisent par transport des teneurs élevées en ozone, nous avons étudié l'évolution des teneurs d'ozone en fonction de la direction du vent mesuré sur site.

Cette évolution est illustrée en Fig.52 où nous reportons les teneurs maximales journalières d'ozone en fonction de la direction dominante du vent.

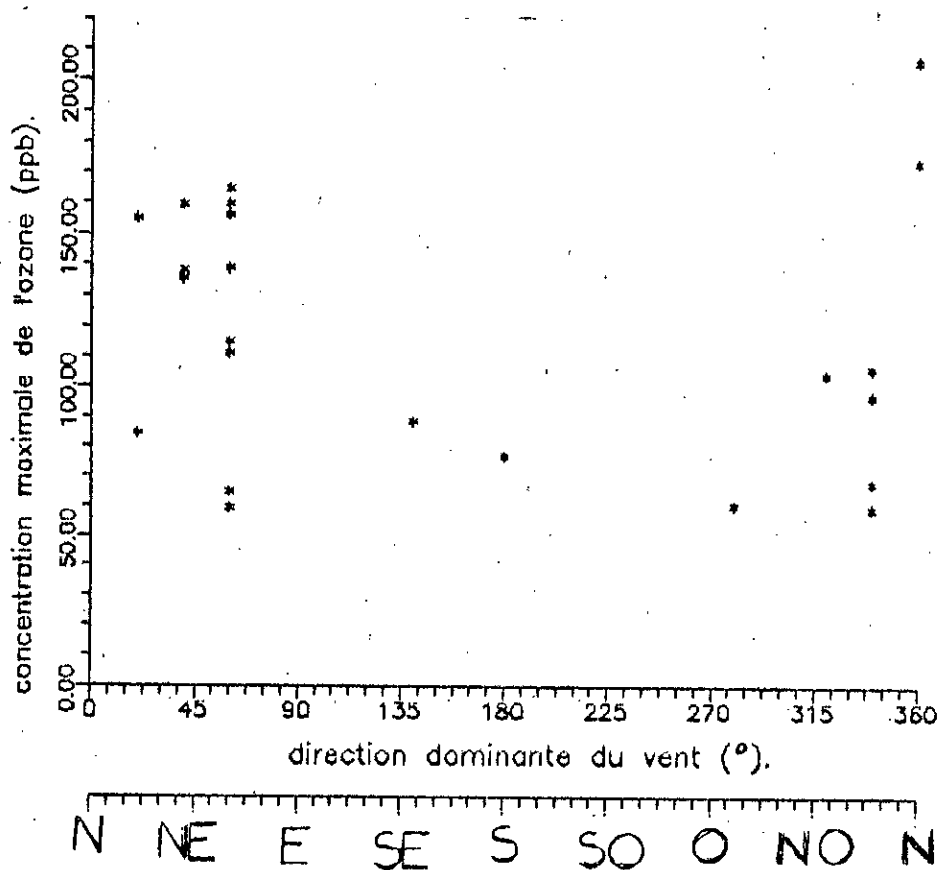


Fig 52: VARIATION DE L'OZONE MAXIMAL EN FONCTION DE LA DIRECTION DOMINANTE DU VENT POUR LE SITE DE DAR EL BAIDA

Il en résulte que les directions des vents les plus fréquentes qui engendrent un niveau élevé d'ozone sont la direction Nord-Nord-Ouest (NNO) et la direction Nord-Est (NE).

Dans le premier cas, ceux sont les vents transitant sur la ville d'Alger avec transport des polluants issus du trafic routier et dans le deuxième cas, ceux sont les masses d'air qui, en transitant sur la zone Rouiba-Reghaïa, transportent éventuellement les polluants urbains et industriels vers le site de Dar-El-Baïda.

Ainsi, en milieu urbain ou semi-urbain, les teneurs élevées en ozone résultent d'une part des apports à partir des couches supérieures et ce en relation avec la hauteur de la couche de mélange et d'autre part de la production photochimique de l'ozone, lors du transport, soit à partir des précurseurs du trafic routier d'Alger-Centre soit à partir des précurseurs urbains et industriels à partir de la zone Rouiba-Reghaïa.

En ce qui concerne les jours de repos (Fig.50 et 51), l'effet de week-end ou "sunday effect" qu'on a relevé lors du suivi des sites de proximité, ne semble plus se produire au niveau des postes urbains et semi-urbains.

Normalement c'est l'effet contraire qui devrait se produire c'est à dire une diminution de l'ozone sur les sites de périphérie. Cette diminution serait due au fait que les polluants transportés sont de moindre importance le jour de vendredi.

Bien que nos mesures montrent cette tendance vers la diminution des teneurs en ozone pendant le vendredi, il est trop tôt d'en tirer une conclusion rigoureuse, car le nombre de cas de "vendredi" étudié est très réduit.

Par analogie à l'étude effectuée sur les sites de proximité et en raison de la similitude dans les données recueillies en milieu urbain et sub-urbain, nous avons établi pour les postes

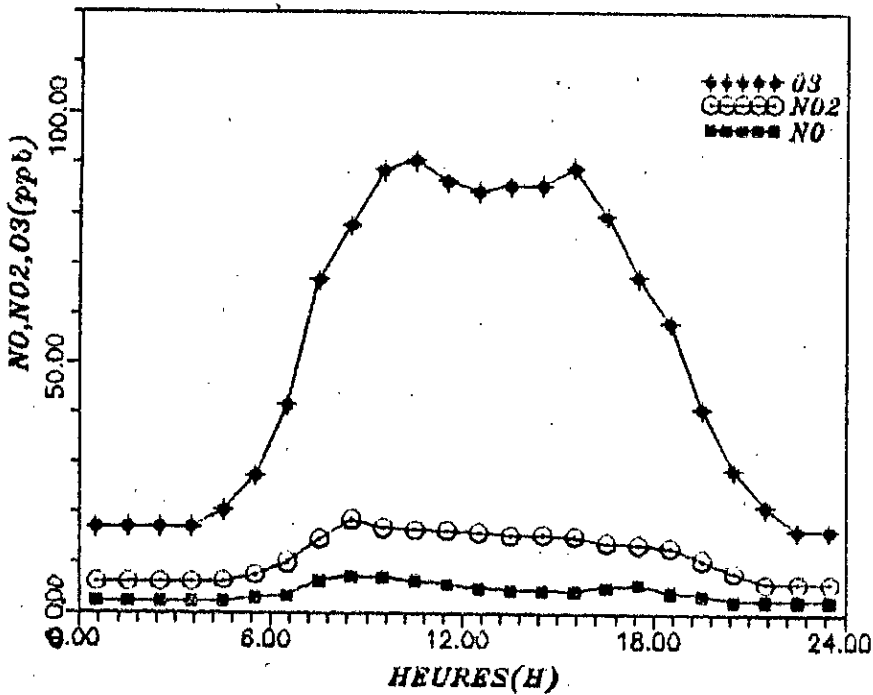
P7, P8 et P9 un cycle journalier moyen que nous illustrons en Fig.53. Ce cycle moyen est sensé être représentatif de la périphérie d'Alger pour la saison d'été, plus exactement du 15 Mai à fin Août.

Contrairement au résultat trouvé aux sites de proximité, le profil illustré en Fig.53 montre qu'en dehors du centre ville, la pollution qui se manifeste est beaucoup plus photooxydante qu'oxyazotée.

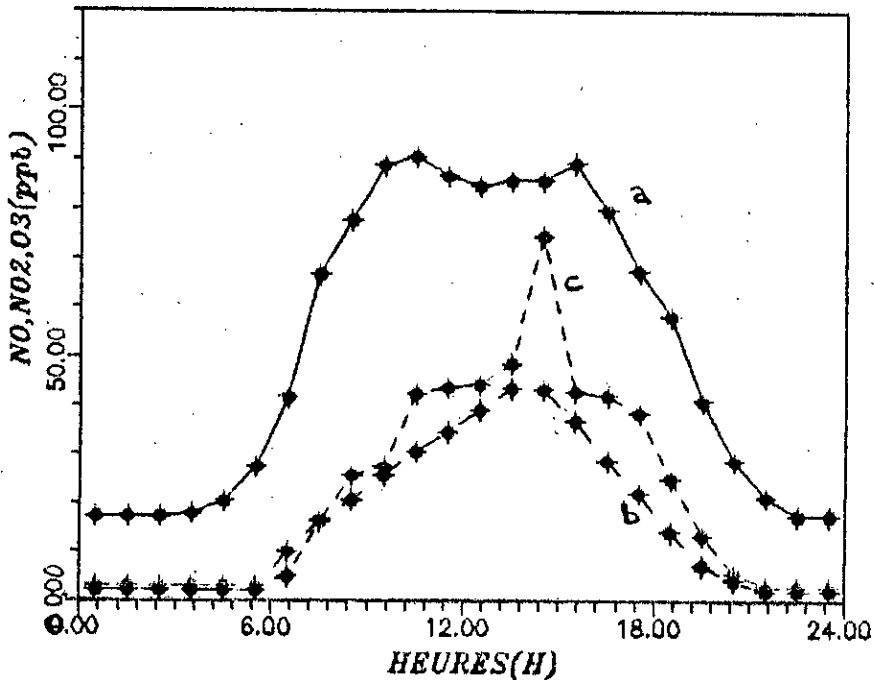
Tôt le matin déjà, l'ozone se retrouve à des valeurs appréciables, passe par un maximum qui atteint en milieu de journée les 90 ppb. Ce maximum est très étalé dans le temps et persiste quasiment pendant 6 à 7 heures; il retombe à sa valeur minimale tard dans la soirée. La concentration moyenne sur 24 heures s'élève à environ 50 ppb.

Ainsi et pour des raisons déjà citées, les niveaux d'ozone sont plus élevés en périphérie que sur les sites de proximité. Ce résultat est clairement illustré sur la Fig.54 qui compare les cycles d'ozone sur les deux sortes de sites et ce pour la même saison Avril-Août.

Il en ressort de cette figure qu'en sites périphériques les teneurs maximales d'ozone s'élèvent pratiquement au double de celles régnant aux sites de proximité. Un niveau intermédiaire est observé les jours du vendredi aux sites de proximité. Ce résultat peut être résumé d'une manière schématique par l'illustration donnée en Fig.55.

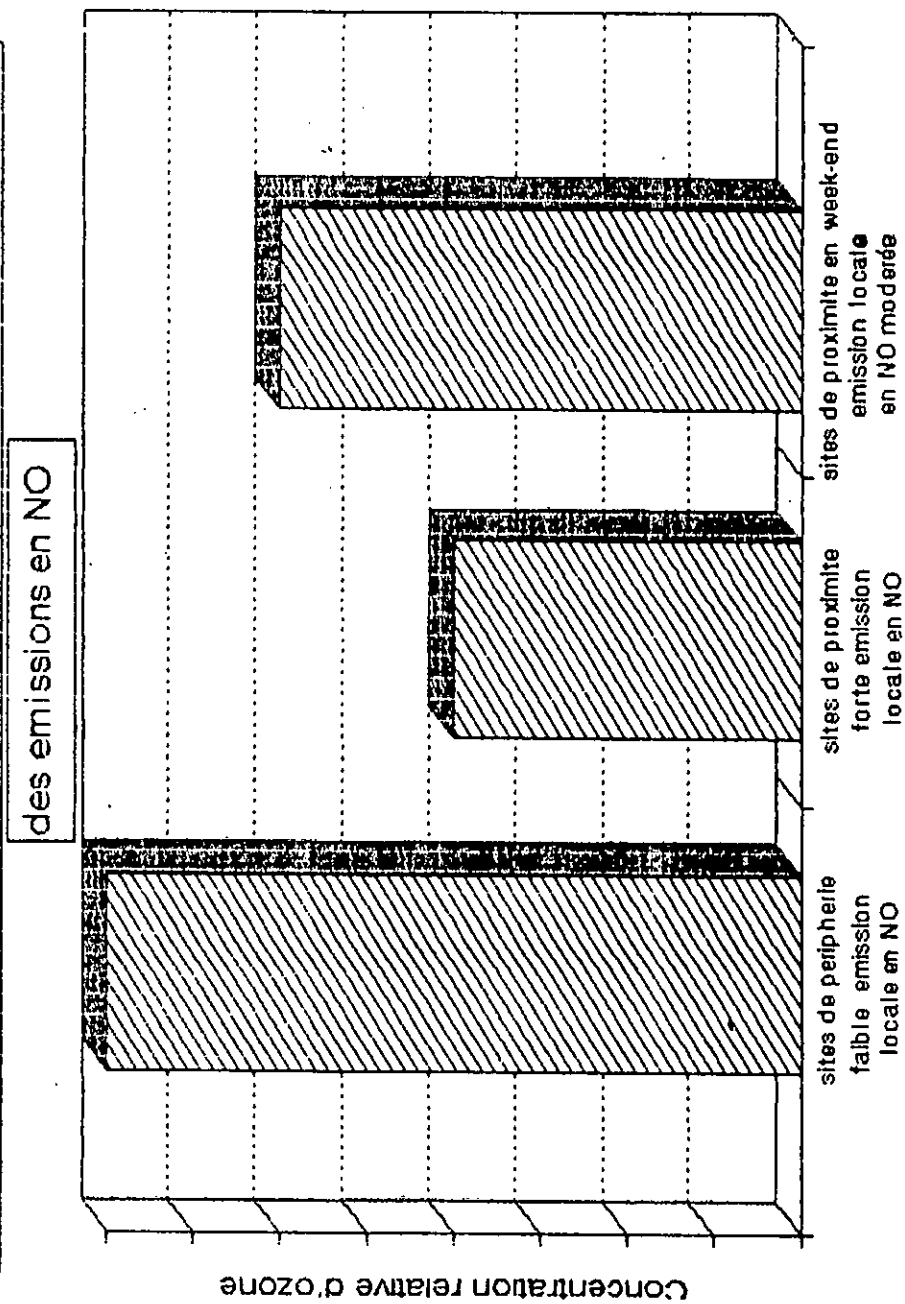


**Fig.53** CYCLE JOURNALIER MOYEN  
DES POLLUANTS NO,NO2 et O3  
EN MILIEU PERIURBAIN



**Fig.54** CYCLE JOURNALIER MOYEN DE L'OZONE  
DURANT LA PERIODE AVRIL-AOÛT  
a sites de peripherie(—)  
b sites de proximite(---)  
c proximite,jours de vendredi(---)

Fig . 55: Schema illustrant les niveaux d'ozone en fonction des sites et des emissions en NO



## ***CHAPITRE VIII***

### ***Niveaux d'Exposition et Dépassement des Normes***

VIII - 1 : CAS DES OXYDES D'AZOTE.

Les niveaux des oxydes d'azote auxquels sont exposés les citadins sur les sites de proximité lors de leur déplacement pédestre ou motorisé varient légèrement en fonction des sites et fortement en fonction de l'heure de la journée et naturellement de la durée d'exposition.

Par ailleurs, la transformation de NO en NO<sub>2</sub> par réactions photochimiques liée à l'ensoleillement implique pour le NO<sub>2</sub> des cycles qui dépendent des saisons, le maximum étant observé en été.

Pour le monoxyde d'azote, le taux journalier moyen calculé sur 24 heures varie selon les sites de proximité entre 30 et 60 ppb. Toutefois, il convient de souligner qu'en certains sites caractérisés par un trafic intense ou par une topographie rendant difficile la diffusion et la dilution des polluants (rues "canyon", sortie de tunnel) nous avons enregistré des pics horaires de plus de 300 ppb.

Le NO, bien que se trouvant à des taux élevés n'a pas d'effets nocifs sur la santé humaine mais son oxydation représente une importante source de NO<sub>2</sub> qui lui est un polluant redoutable. C'est ainsi que différents pays ont établi des normes et valeurs limites à ne pas dépasser que nous résumons en tableau

NOIX

Comme notre pays ne dispose pas de réglementation dans le domaine de la pollution atmosphérique, nous nous référons à ces normes.

Tableau N° IX : Valeurs guides et normes pour NO<sub>2</sub> [13] .

Pays	Normes ou valeurs guides de NO <sub>2</sub> en ppb	
CANADA	100	Moyenne sur 24H
	200	Moyenne horaire
SUISSE	40	Moyenne sur 24H
NORVEGE	50 - 75	Moyenne sur 24H
	100 - 170	Moyenne horaire
JAPON	37 - 55	Moyenne sur 24H
R.F.A	40	Prélèvement sur 1/2H
	150	Percentile 95 (prélèvement sur 1/2H)
C.E.E.	100	Moyenne horaire
O.M.S	80	Moyenne sur 24H
	210	Moyenne horaire

A Alger-Centre, les teneurs journalières moyennes de NO<sub>2</sub> oscillent selon les sites entre 20 et 30 ppb. Les concentrations horaires maximales sont naturellement plus élevées. On notera que dans 30 % des cas la teneur horaire maximale est supérieure à 60 ppb. Elle est en outre dans 90 % des cas inférieure à 100 ppb.

La norme horaire de 210 ppb édictée par l'OMS n'a pas été atteinte, la valeur la plus élevée étant de 179 ppb enregistrée une seule fois.

Ainsi en ces sites de proximité et durant la période considérée, les niveaux de NO<sub>2</sub> restent bien en deçà des normes internationales.

Par ailleurs, la comparaison avec les grandes métropoles étrangères que nous présentons dans le tableau NO<sub>x</sub>, montre qu'Alger centre présente relativement un niveau modéré de pollution par le dioxyde d'azote, NO<sub>2</sub>.



Tableau NOX: Teneurs en NO<sub>2</sub> mesurées dans l'air ambiant de quelques villes et pays

Pays ou Villes	Teneurs de NO <sub>2</sub> en ppb	Observations	Références
Paris	60 : moyenne journalière	Site de proximité (janvier 87)	68
	52 : moyenne annuelle	Site de proximité (janvier 87)	68
	242 : concentration horaire maximale	1989	17
Rouen	170 : percentile 98	1985	13
Londres	30 - 70 : moyenne annuelle 140 - 240 : percentile 98 320 - 951 : teneurs maximales	Selon les sites 1976 - 1984	78
U.S.A (divers sites)	124 : moyenne annuelle des concentrations maximales 78 : moyenne des concentrations journalières 30 : moyenne annuelle		10
Milan	254 : concentration horaire maximale	1989	17
Alger	20 - 30 : moyenne journalière 126 : percentile 98 des teneurs maximales 179.2 : concentration horaire maximale	Sites de proximité (1992 - 1993)	présente étude.

En ce qui concerne les sites urbains et de banlieue où les oxydes d'azote ne prédominent pas, les teneurs horaires maximales en  $\text{NO}_2$  restent inférieures à 50 ppb. Etant nettement plus faibles qu'au niveau des sites de proximité, elles ne participent que légèrement à la pollution du milieu .

#### VIII - 2 : CAS DE L'OZONE .

Les processus photochimiques étant plus intenses en été en raison de l'irradiation solaire supérieure, les niveaux d'exposition à l'ozone présentent à Alger, à la latitude  $36.5^\circ\text{N}$ , une importante variation saisonnière avec un maximum en été et un minimum en hiver.

Comme les effets néfastes de cet oxydant s'exercent à très court terme, les teneurs auxquelles sont exposés les citoyens sont souvent discutées sous forme de teneurs horaires maximales ou de fréquences de dépassement d'un seuil préalablement fixé par les directives.

Les plus importantes directives, normes ou valeurs guides qui visent la protection à long terme de la santé de l'homme et de l'environnement sont résumées dans le tableau  $\text{NOXI}$ .

En fonction de ces directives et en l'absence de seuils-limites propres au pays, nous exploitons les données recueillies à Alger par rapport aux cinq (5) niveaux limites suivants :

-Teneur horaire de 60 ppb qui correspondrait au maximum que l'ozone naturel peut atteindre à Alger en période estivale et à partir de laquelle l'ozone commence à exercer un effet inhibiteur sur le développement des cultures.

-Niveau moyen de 60 ppb observé sur une durée de 8 heures de la journée qui correspond aux orientations de l'O.M.S.

-Les niveaux de 80, 100 et 120 ppb qui se réfèrent aux normes de divers pays et qui sont traditionnellement utilisés dans l'étude des fréquences de dépassement [30].

Tableau NOXI : Normes et valeurs guides de l'ozone.

Pays	O <sub>3</sub> en ppb	Fréquences	Observations	Refer ence.
U.S.A.	120	teneur horaire à ne pas dépasser 1 fois/an	Norme	30
Allemagne	100	teneur horaire	Valeur-guide	30
Japon	60	teneur horaire à ne pas dépasser 1 fois/an	Norme	30
Suède	60	teneur horaire à ne pas dépasser 1 fois/mois	Valeur-guide	30
Canada	80	teneur horaire maximale acceptée	Norme	30
C.E.E	100	percentile 98 des valeurs moyennes horaires	Valeur-guide	79
C.E.E *	55	valeur moyenne sur 8 heures	seuil pour la protection de la santé .	80
	100	moyenne horaire	seuil pour la protection des végétaux .	
	32.5	moyenne sur 24H		
	180	moyenne horaire	seuil d'alerte à la population .	
O.M.S.	50 - 60	teneur moyenne à ne pas dépasser sur 8H	valeur-guide	81
	75 - 100	teneur horaire moyenne .		

\* Nouvelle valeur guide de la C.E.E qui entre en vigueur à partir de 1994.

Les résultats de la comparaison par rapport à ces niveaux limites sont résumés dans le tableau NOXII; Dans ce tableau, nous reportons pour chaque site étudié le nombre total d'heures suivies, le nombre de dépassement du seuil considéré et sa fréquence correspondante en pourcentage.

On observe ainsi qu'aux sites de proximité, le niveau maximal d'ozone naturel de 60 ppb a connu une fréquence de dépassement de 2.46 % c'est à dire que sur un suivi total de 2112 heures, la valeur 60 ppb a été dépassée 52 fois. Les dépassements les plus élevés concernent le site de Colonel AMIROUCHE et celui de la place AUDIN.

En ce qui concerne la valeur guide de l'O.M.S (60 ppb sur 8 heures), on constate toujours aux sites de proximité un seul dépassement sur les 88 jours étudiés. Le seuil limite de 80 ppb a connu 9 dépassements horaires soit une très faible fréquence de 0.43 % .

Relativement à la norme U.S de 120 ppb, on ne relève qu'un seul dépassement et ce au niveau de la rue Colonel AMIROUCHE.

En faisant correspondre ces nombres de dépassement aux différentes périodes de prélèvement, on constate que les fréquences de dépassements les plus élevées des normes 60 et 80 ppb sont observées aux mois d'Août et début septembre 1992 (poste P2) et en période Mai/Juin 93 (poste P5).

Globalement, ces résultats confirment les conclusions précédentes selon lesquelles les sites de proximité ne font pas l'objet d'une intense production photochimique d'ozone et ce en raison de l'abondance du monoxyde d'azote émis par le trafic routier.

La situation est cependant toute autre en ce qui concerne les sites urbains ou de périphérie. En effet, en ces sites qui ne sont pas fortement influencés par les activités urbaines, les dépassements des différentes normes se manifestent de manière très fréquente.

Tableau N°XII : Nombre et fréquence de dépassement des normes et valeurs guides de l'ozone aux différents sites étudiés.

Sites	NTH (H)	ND60/8H (J)	ND60 (H)	ND80 (H)	ND100 (H)	ND120 (H)	F60/8H %	F60%	F80%	F100%	F120%
Rue Beziers	240	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Place Audin	432	1	13	3	--	--	5.5	3.01	0.69	--	--
Place du 1 <sup>er</sup> Mai	360	--	5	--	--	--	--	1.39	--	--	--
Rue Ali Khodja El Biar	360	--	4	--	--	--	--	1.11	--	--	--
Rue Didouche Mourad	360	--	3	--	--	--	--	0.83	--	--	--
Rue Colonel Amirouche	360	--	27	6	1	1	--	7.5	1.67	0.28	0.28
Dar el Baida	552	11	148	110	86	55	47.83	26.81	19.93	15.58	9.96
Kouba	238	8	102	75	37	8	80	42.86	31.51	15.55	3.36
EL-Madania	240	6	76	44	22	6	60	31.67	18.33	9.17	2.50
l'ensemble des sites de proximité	2112	1	52	9	1	1	1.14	2.46	0.43	0.047	0.047
l'ensemble des sites de périphérie	1030	25	326	229	145	69	58.14	31.65	22.23	14.08	6.70
total	3142	26	378	238	146	70	19.84	12.03	7.57	4.65	2.22

NTH : nombre total d'heures suivies

ND60, ND80, ...ND120 : nombre d'heure de dépassement des heures en O<sub>3</sub> respectivement de 60,80,...,120 ppb.

ND60/8H : nombre de jours de dépassement de O<sub>3</sub> = 60 ppb sur 8 heures.

F : fréquence de dépassement en %

Tous sites périurbains confondus, on observe que plus de 30% des teneurs horaires mesurées sont supérieures au seuil limite de 60 ppb.

Le seuil limite recommandé par l'O.M.S pour la protection de la santé (60 ppb sur 8 heures) est dépassé dans plus de la moitié des journées suivies ( $F_{60/8h} = 58.14 \%$ ).

La norme U.S, qui est avec 120 ppb l'une des moins rigoureuse, a connu une fréquence de dépassement de 6.7 %.

Sur un même site, on rencontre selon la période de prélèvement des différences notables. C'est le cas de Dar-El-Baïda où, lors des mesures effectuées au mois de Mai, on note une fréquence de dépassement de la norme de l'O.M.S de 9 % alors qu'elle est nulle pour la norme Américaine de 120 ppb. En plein été par contre ( 2<sup>ème</sup> moitié de juillet ), les mêmes fréquences s'élèvent respectivement à 83 % et 19.10 %.

Ces différences mettent encore une fois en évidence l'influence des facteurs météorologiques.

La comparaison inter-sites montre par ailleurs que Dar-El-Baïda connaît le plus grand nombre d'épisodes de forte pollution par l'ozone. Le site d'El-Madania est relativement moins touché que les autres sites.

Il est ainsi certain que l'atmosphère de Dar-El-Baïda s'enrichit en ozone lors du transport par le vent nord-ouest du panache photochimique du centre ville d'Alger.

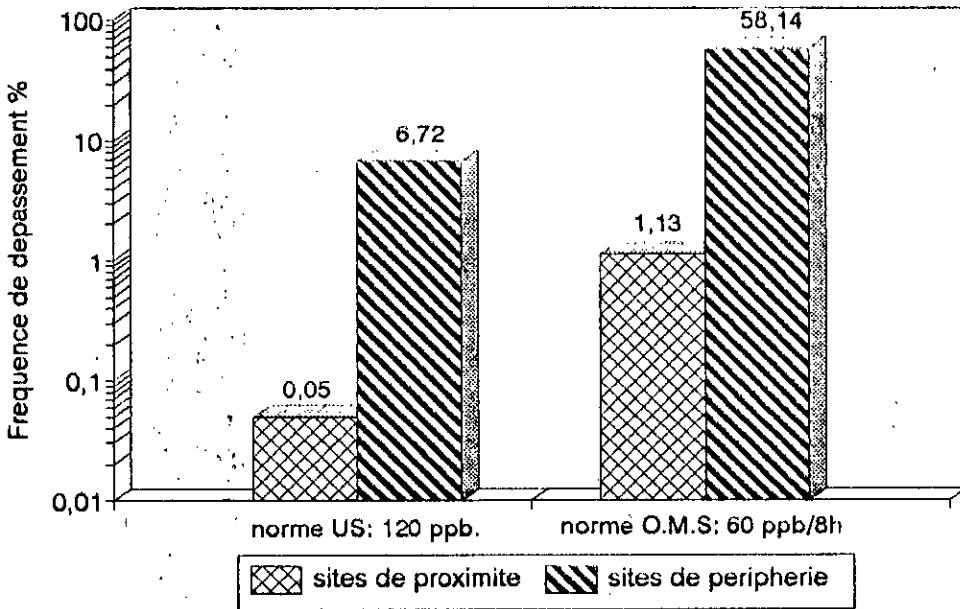
Le même phénomène a lieu aussi à Kouba. Ce site qui est situé à environ 140 m d'altitude par rapport au port, surplombe tout le centre ville et intercepte sous l'effet du vent et de la brise de mer le panache urbain chargé de précurseurs d'ozone.

Le site d'El-Madania par contre, situé légèrement en arrière plan d'Alger est moins exposé au panache urbain que le site de Kouba, ce qui lui confère des teneurs d'ozone relativement plus faibles.

Il n'en demeure pas moins que toutes ces zones représentatives des hauteurs résidentielles d'Alger et de l'Est de la capitale font l'objet en été d'une intense activité photochimique qui conduit à des teneurs excessives en ozone. De plus dans ces épisodes de forte pollution par l'ozone, le transport sous le vent de la ville d'Alger semble jouer un rôle prédominant.

En effet et afin de mieux illustrer l'influence des activités urbaines, en particulier celles du trafic routier sur les épisodes de pollution par l'ozone, nous présentons en fig.56, le taux de dépassement des normes en fonction de la nature des sites.

Fig 56: Taux de dépassement des normes en fonction de la nature des sites



En résumé, on retiendra que l'ozone photochimique qui vient s'ajouter aux teneurs naturelles engendre sur les hauteurs d'Alger et en sa banlieue-Est des niveaux excessifs qui dépassent en période estivale fréquemment et d'une manière significative les seuils admissibles.

Cependant et malgré ces fréquents épisodes de forte pollution photooxydante, Alger ne semble pas être, du moins d'après ces premiers résultats préliminaires, le siège de véritables smogs photochimiques comme ceux qui caractérisent certaines grandes métropoles étrangères.

Citons dans ce contexte quelques exemples pris dans la littérature.

A Mexico, l'un des points les plus pollués du monde, les chercheurs ont reporté des teneurs en ozone de 470 ppb [30]. Dans plusieurs villes américaines, on a mesuré sous le panache urbain des teneurs allant de 200 à 300 ppb [10]. A Athènes, l'ozone a atteint 300 ppb en juin 82 avec des teneurs nocturnes de pas moins de 150 ppb [30]. Le bassin de Los Angeles connaît quant à lui fréquemment des épisodes de smog photochimiques.

Bien que Alger possède quelques similitudes avec certaines de ces villes fortement polluées (situation géographique, intensité d'irradiation solaire, ...) il existe certains facteurs qui la préserve plus ou moins, pour le moment, d'une alarmante pollution. Parmi ces facteurs, nous citerons :

- Trafic routier moins intense d'où présence réduite de précurseurs.

- Tissu industriel urbain modeste.

- Période anticyclonique peu fréquente.

- Absence, dans un rayon moyen autour d'Alger, de grandes villes ou pôles industriels, qui par transport des précurseurs, affecteraient la ville d'Alger.

Toutefois, le développement du pays conjugué à des facteurs météorologiques propices peut amplifier davantage cette pollution photooxydante qui, d'après nos résultats, se trouve déjà à un état avancé.



## **CHAPITRE IX**

*Etude statistique :  
Loi de distribution et corrélation  
entre l'ozone et les facteurs  
météorologiques.*

IX . 1 : FREQUENCE DE DISTRIBUTION DES POLLUANTS NO, NO<sub>2</sub> ET O<sub>3</sub>

La description statistique des teneurs des polluants atmosphériques se fait en général par l'étude de leur fréquence de distribution .

Certaines études effectuées dans ce contexte ont montré qu'en milieu urbain, la distribution des polluants inertes tels que CO, SO<sub>2</sub>, poussières et autres, se rapproche beaucoup plus de la loi Log-normale que de la loi normale de Gauss [78,82]. Rappelons que la loi Log-normale est une distribution à deux paramètres qui est représentée par une droite sur un graphe log-probabilité .

Aussi, et afin de vérifier la loi de comportement des données recueillies à Alger, nous avons déterminé pour les trois polluants étudiés la distribution des fréquences des concentrations horaires mesurées .

A partir de la distribution des fréquences cumulées, on peut alors aisément déterminer les valeurs médianes, les modes, les divers percentiles ainsi que les déviations standards .

Par ailleurs, la connaissance de la distribution permet de fournir certaines données nécessaires aux projets de planification et préservation de la qualité de l'air (évolution dans le temps, élaboration de normes etc.).

Dans un premier temps, nous avons étudié séparément les sites de proximité et les sites de périphérie. Par la suite, nous avons opéré une analyse globale commune à tout les sites . L'analyse statistique a été faite à l'aide du logiciel GEO-EAS, travaillant entre autres sur la base du calcul statistique des données [83].

Les résultats obtenus sur un échantillon de 2588 valeurs révèlent que la loi Log-normale décrit le mieux la distribution des teneurs mesurées.

Nous présentons en Fig.57, 58 et 59 l'allure des distributions en histogramme et en fréquences cumulées des polluants respectifs  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$  tels que mesurés aux sites de proximité.

Pour les sites urbains et de banlieue, les mêmes distributions sont illustrées en Fig.60, 61 et 62.

En marge de ces figures sont portées certaines informations et données statistiques que nous explicitons en annexe 2.

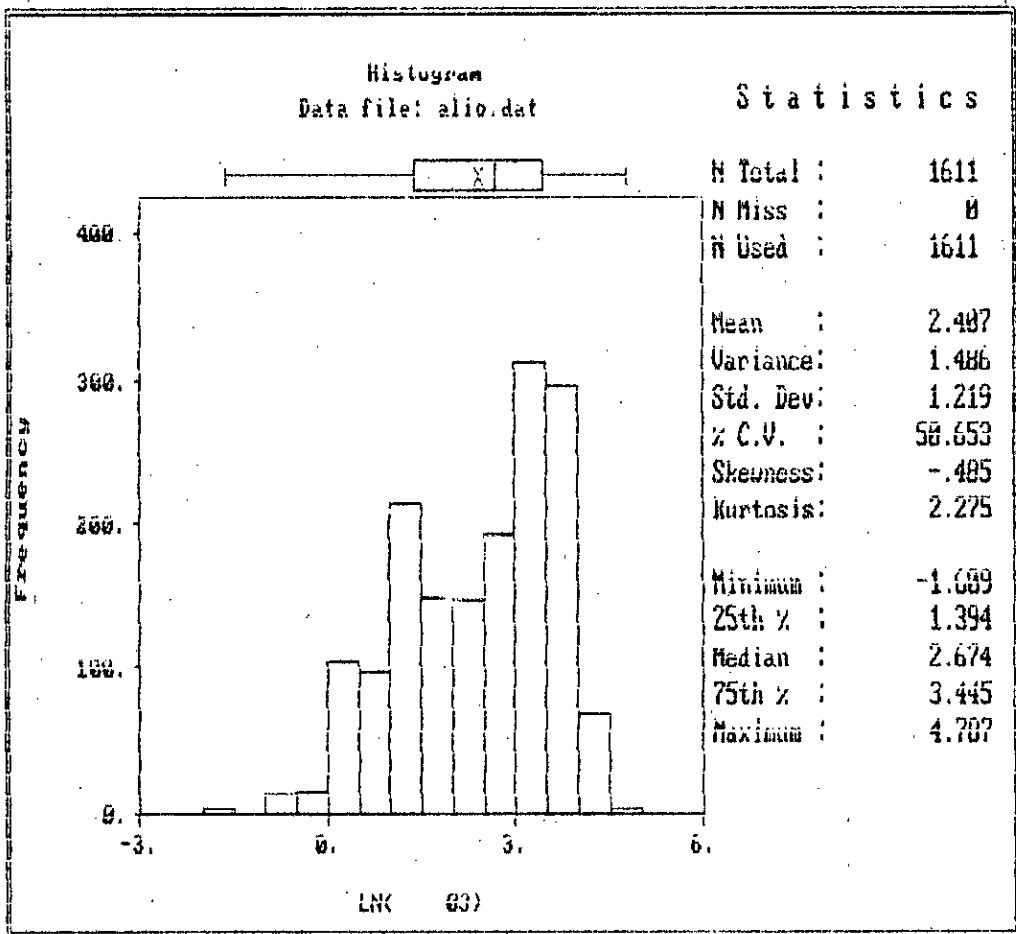
L'examen des figures montre que les polluants  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$  se distribuent d'une manière similaire quelque soit la nature du site. La tendance vers la distribution Log-normale est très prononcée.

Les résultats de l'analyse statistique globale relative à tous les sites sont données pour les trois polluants en Fig.63, 64 et 65. La aussi on y observe que les teneurs de  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$  se répartissent avec une bonne approximation selon la loi Log-normale.

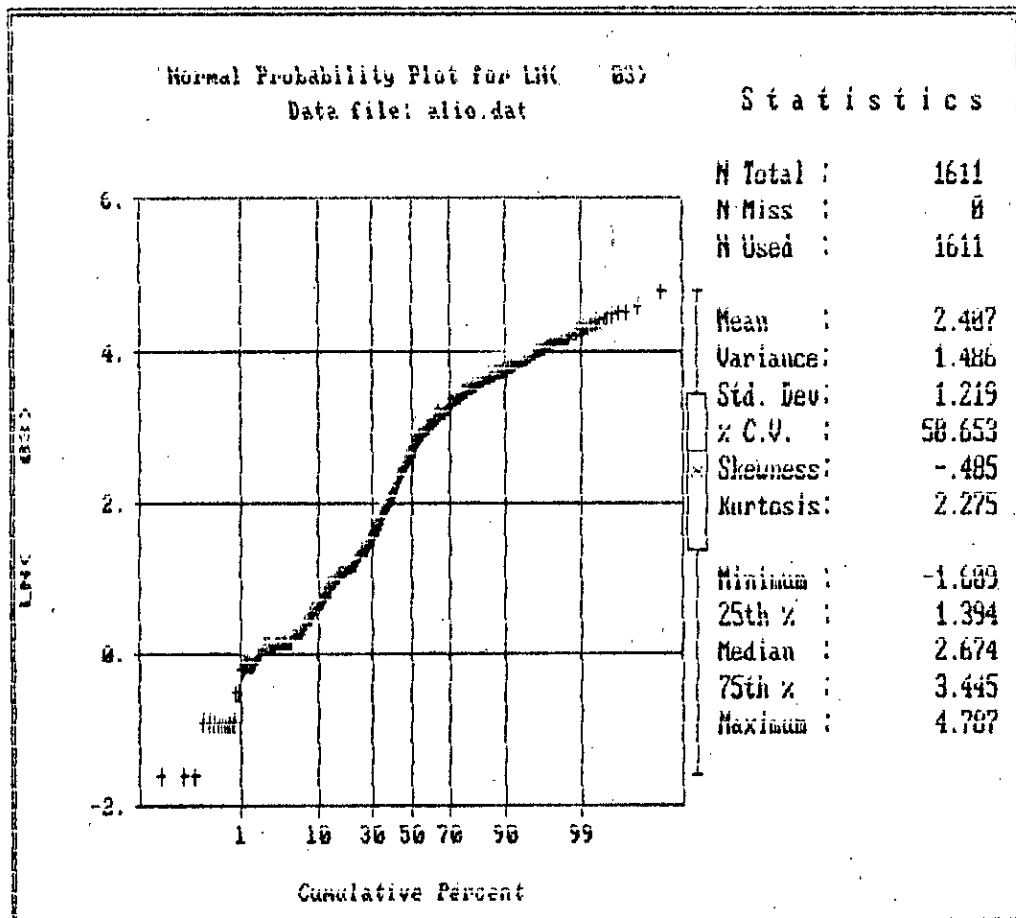
Cette étude confirme ainsi le comportement statistique des polluants en milieu urbain qui, quelque soit la ville et pays étudiés, se distribuent le mieux selon une loi Log-normale.

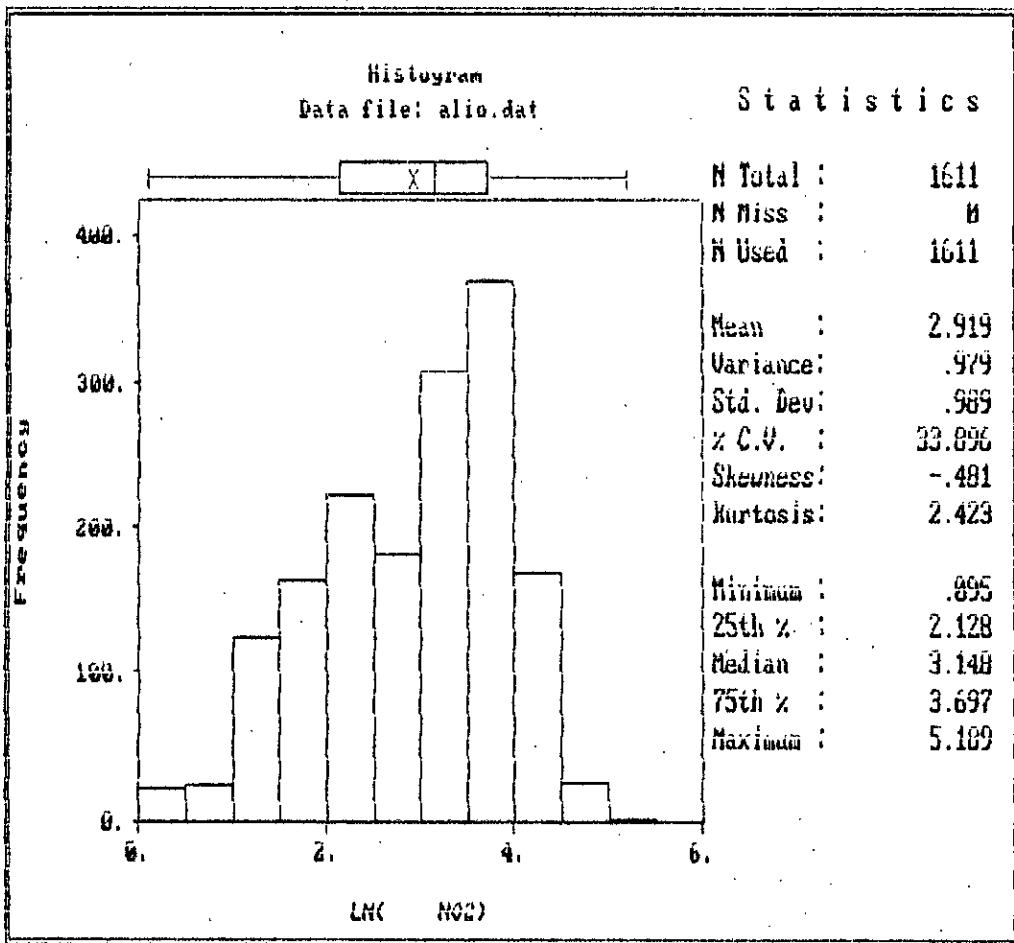
S'agissant ici de polluants réactifs qui subissent plus ou moins rapidement des transformations chimiques, cette loi de distribution n'est pas idéale mais représente une approximation acceptable pour les teneurs observées expérimentalement. D'ailleurs, même dans le cas des polluants inertes, la loi Log-normale n'est pas parfaitement réalisée.

Pour ce qui est du monoxyde d'azote mesuré sur les sites de proximité, il est certain que cette distribution est légèrement perturbé par le fait que les teneurs nocturnes ne reflètent pas

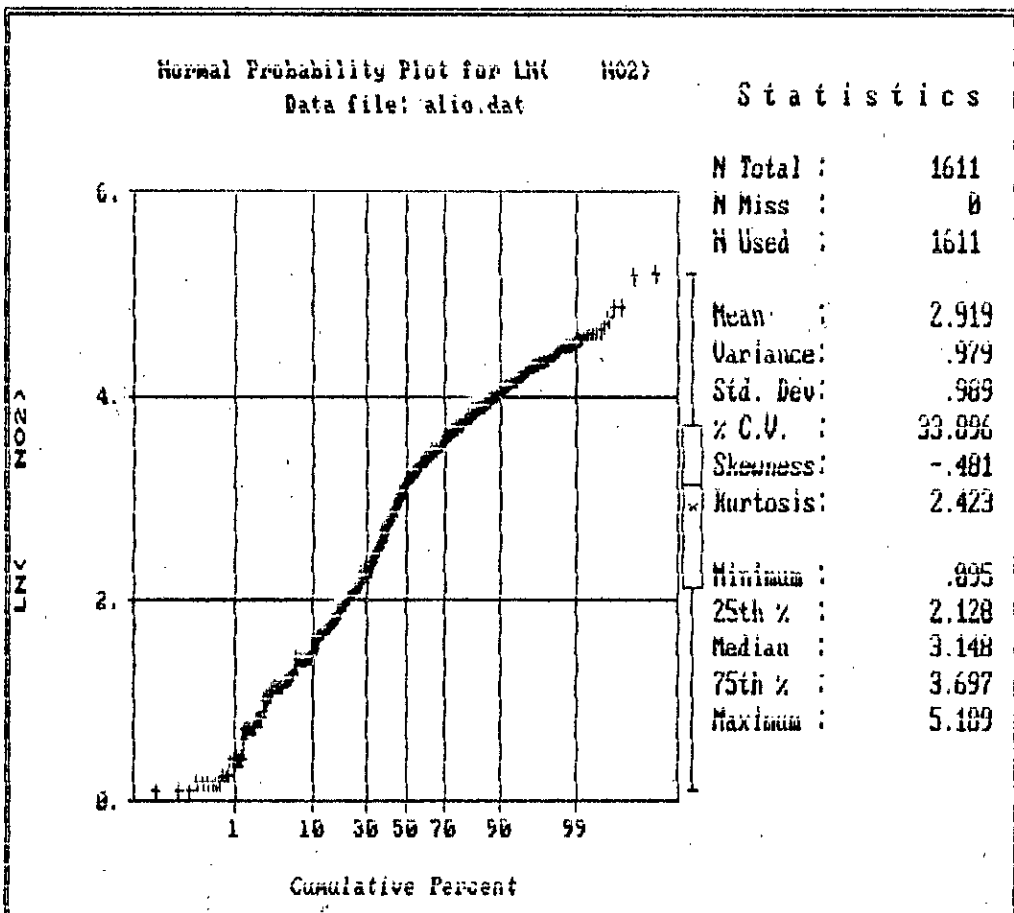


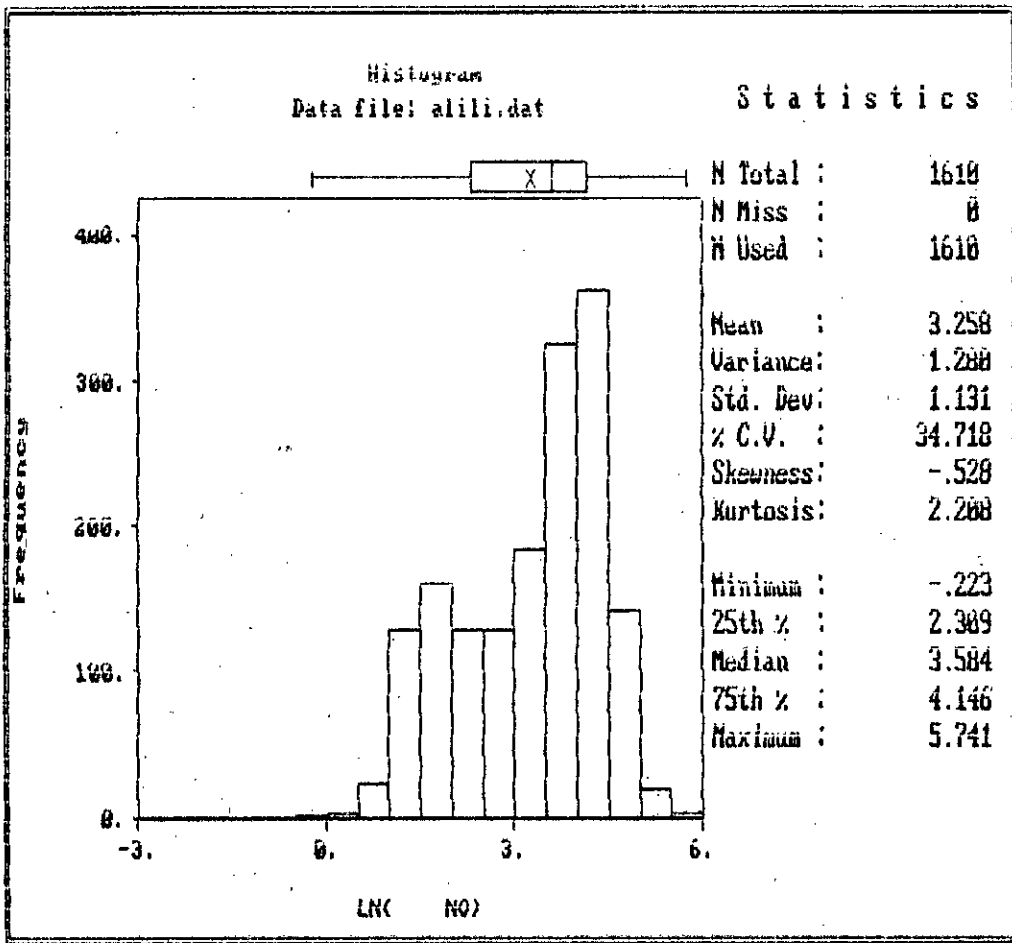
**Fig. 57: ANALYSE STATISTIQUE DE O3 AU NIVEAU  
DES SITES DE PROXIMITE.**



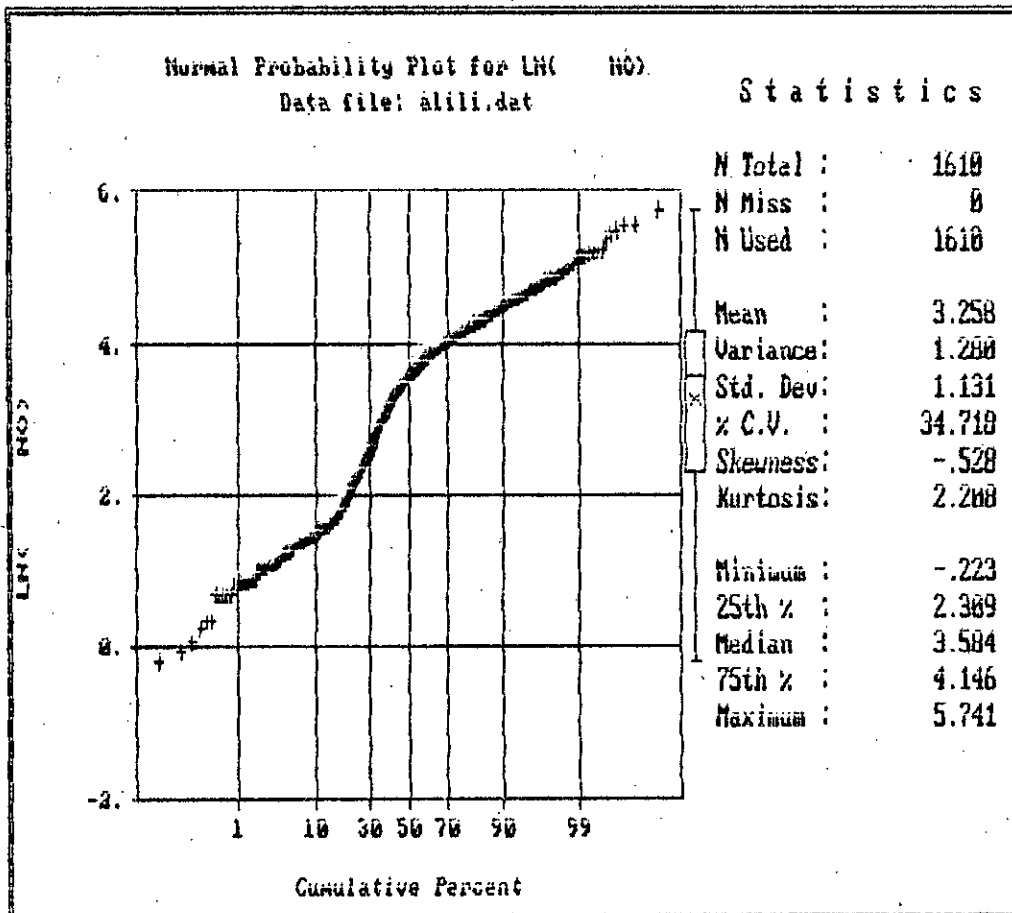


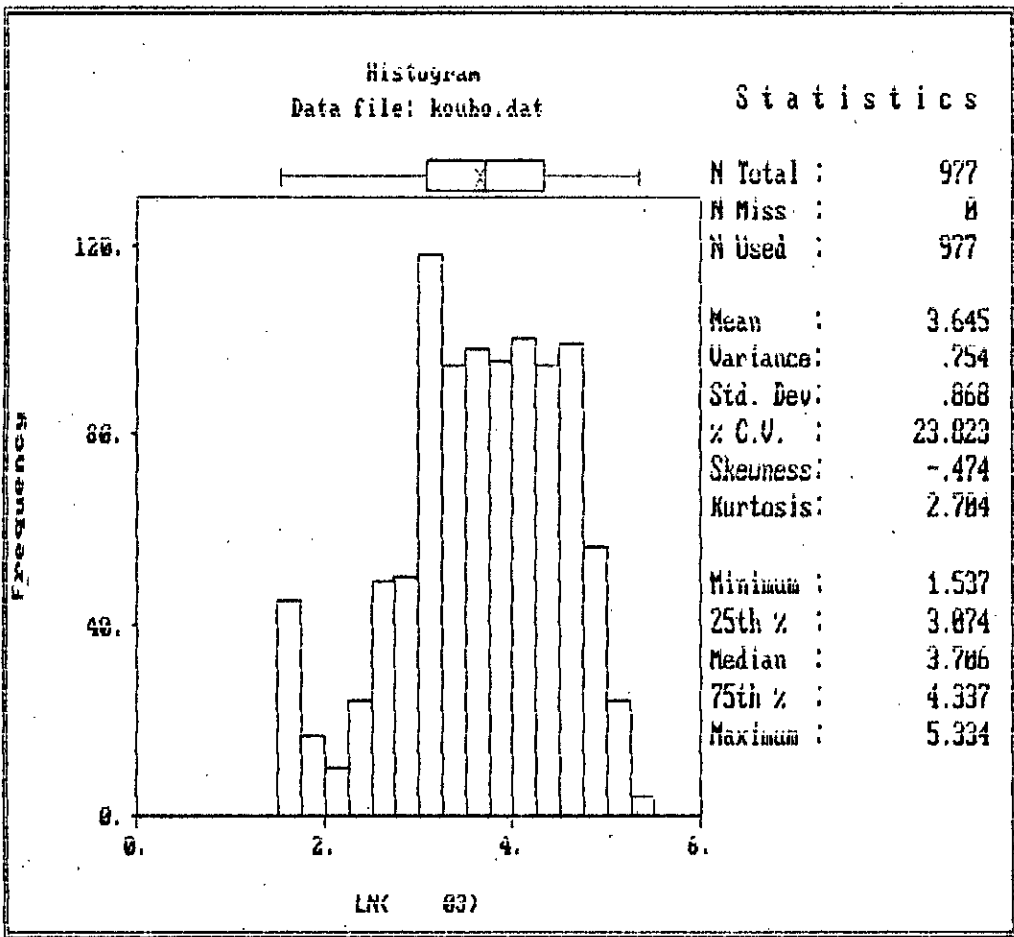
**Fig. 58: ANALYSE STATISTIQUE DE NO2 AU NIVEAU DES SITES DE PROXIMITE**



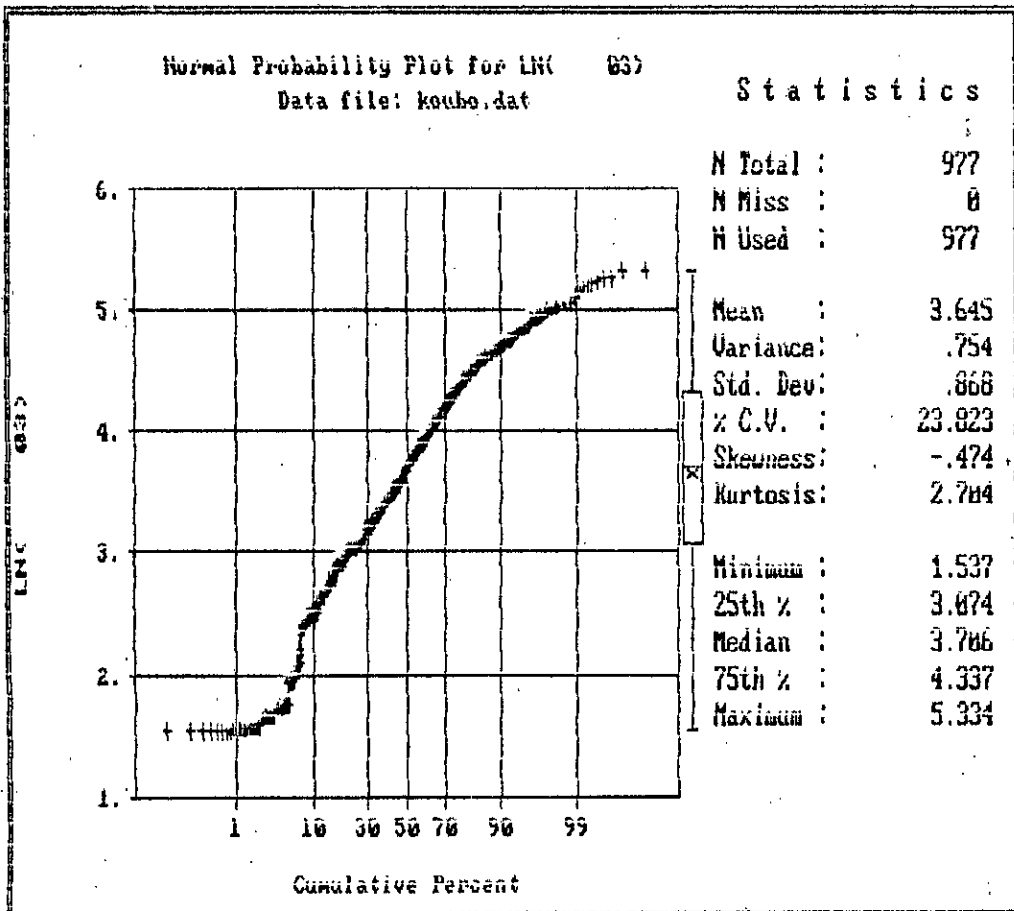


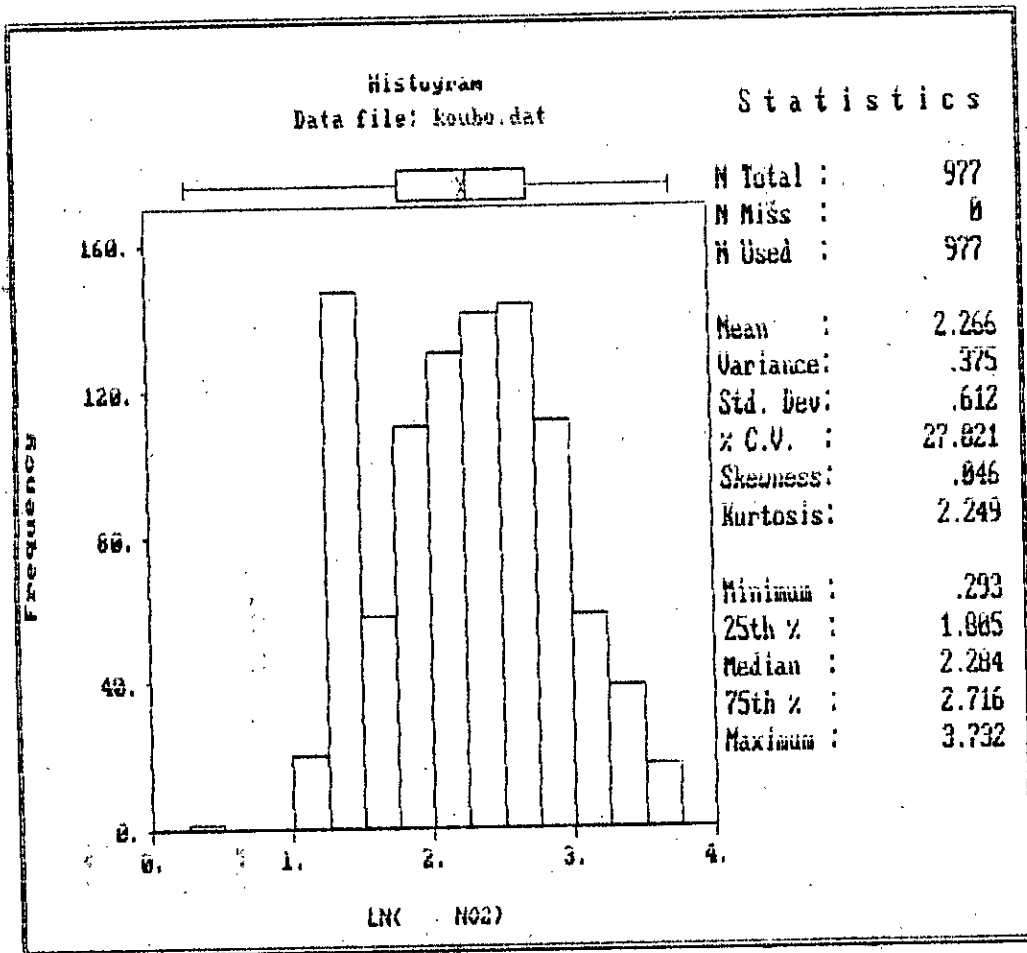
**Fig. 59: ANALYSE STATISTIQUE DE NO AU NIVEAU DES SITES DE PROXIMITE.**



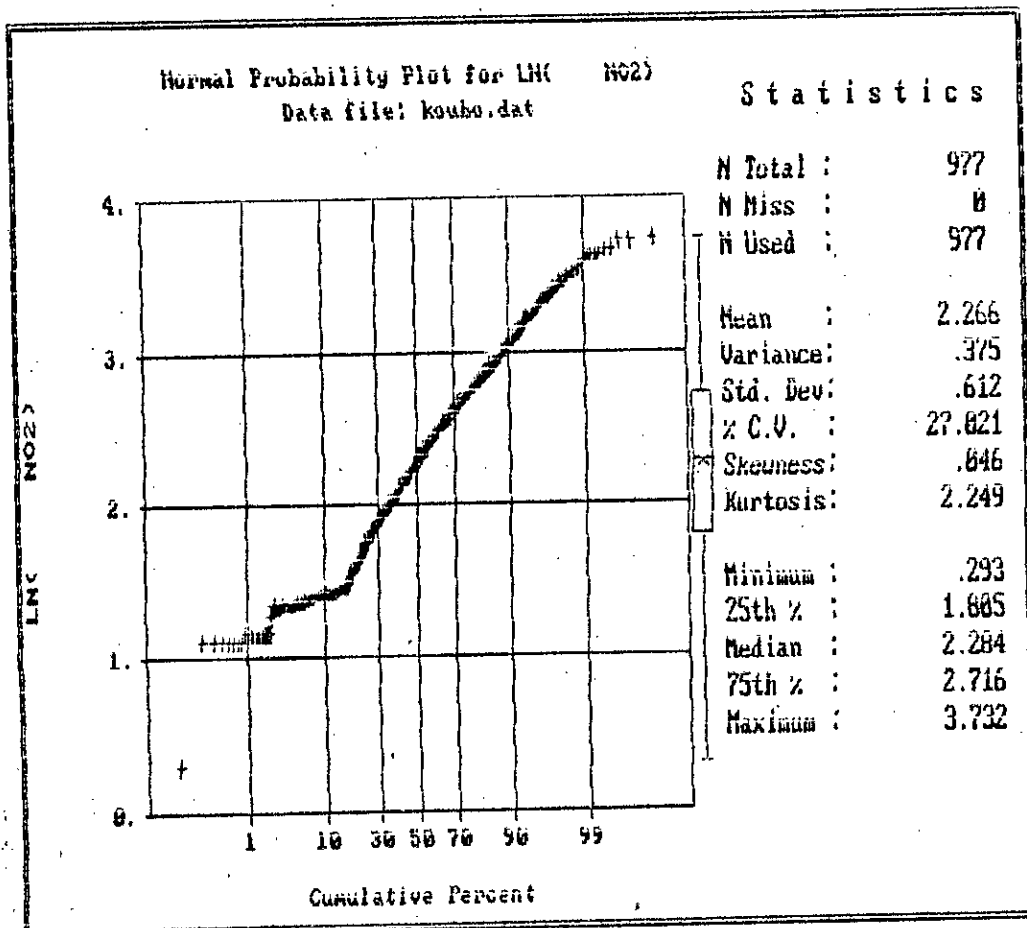


**Fig. 60: ANALYSE STATISTIQUE DE O3 AU NIVEAU DES SITES DE PERIPHERIE.**

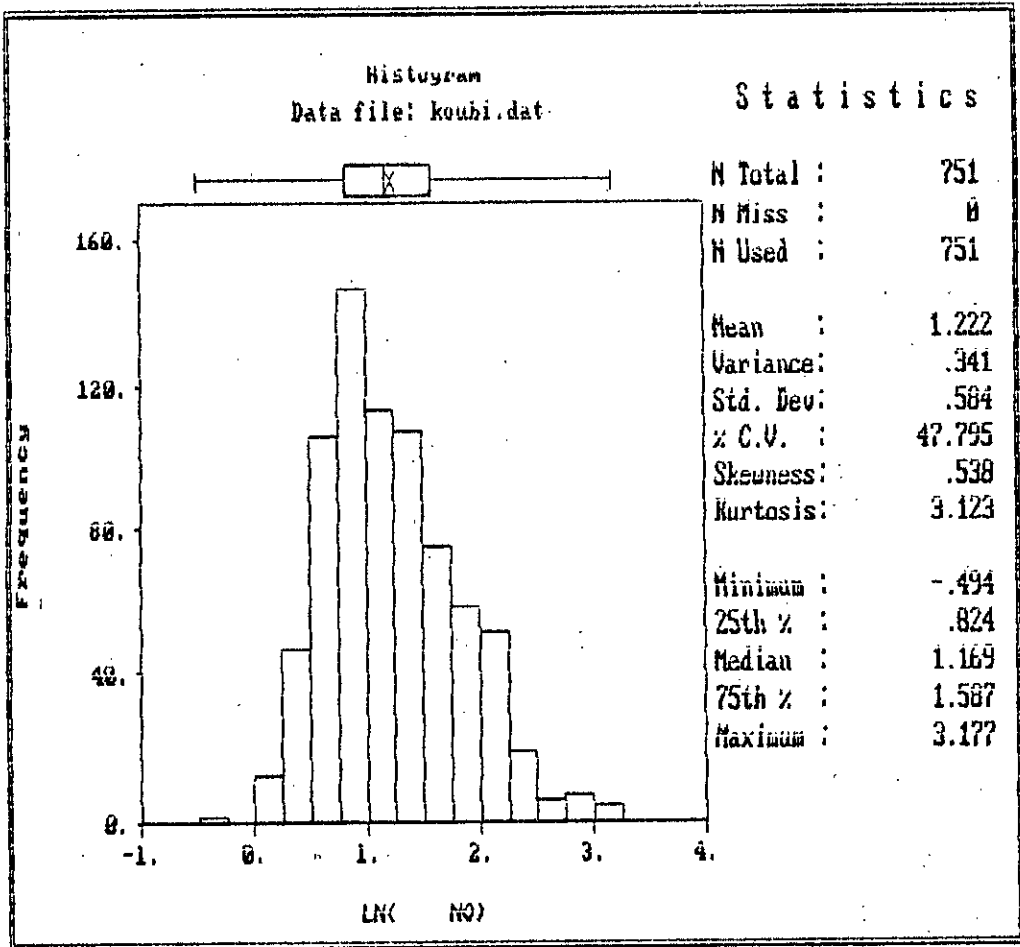




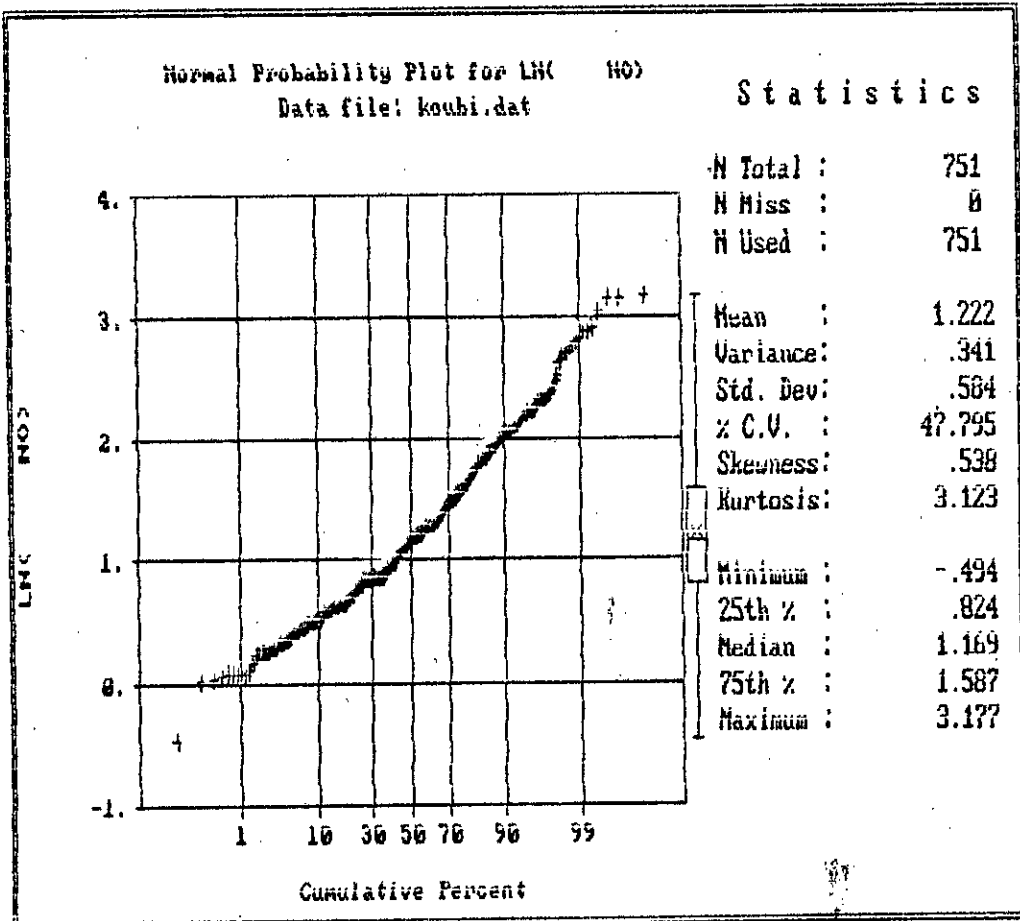
**Fig. 61: ANALYSE STATISTIQUE DE NO2 AU NIVEAU DES SITES DE PERIPHERIE.**

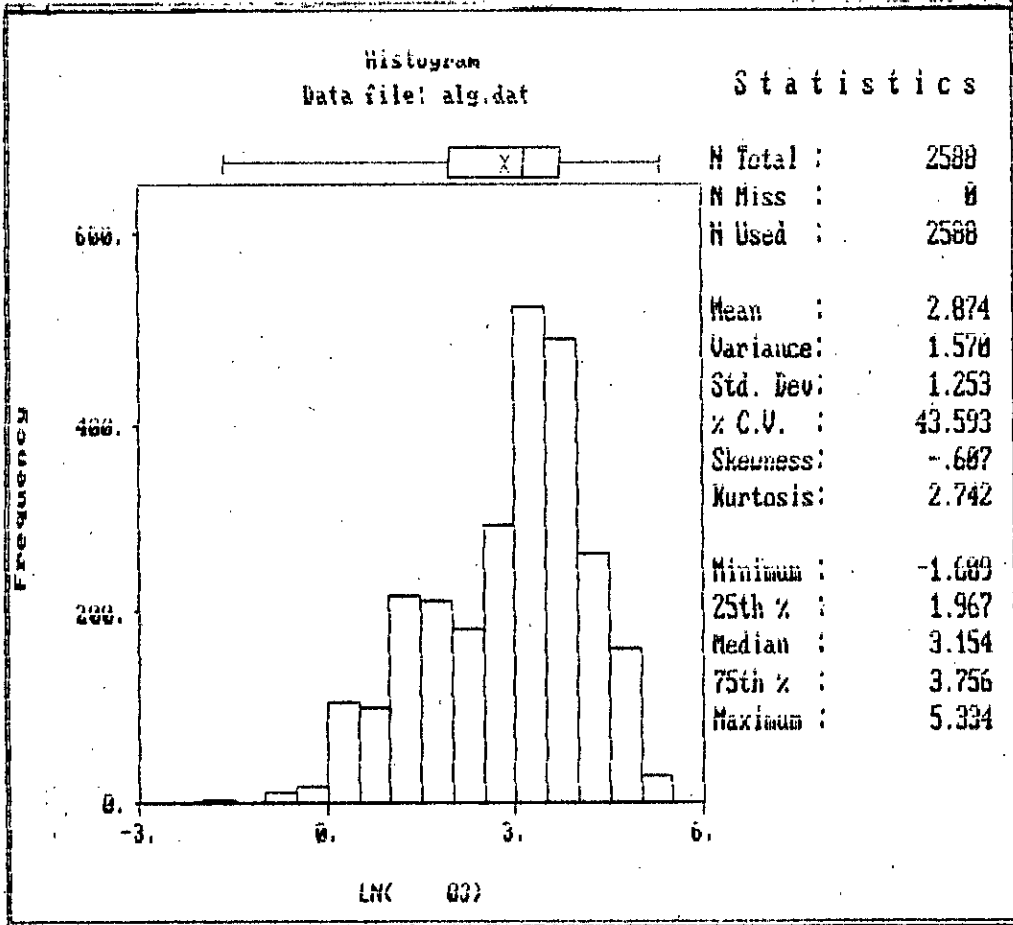




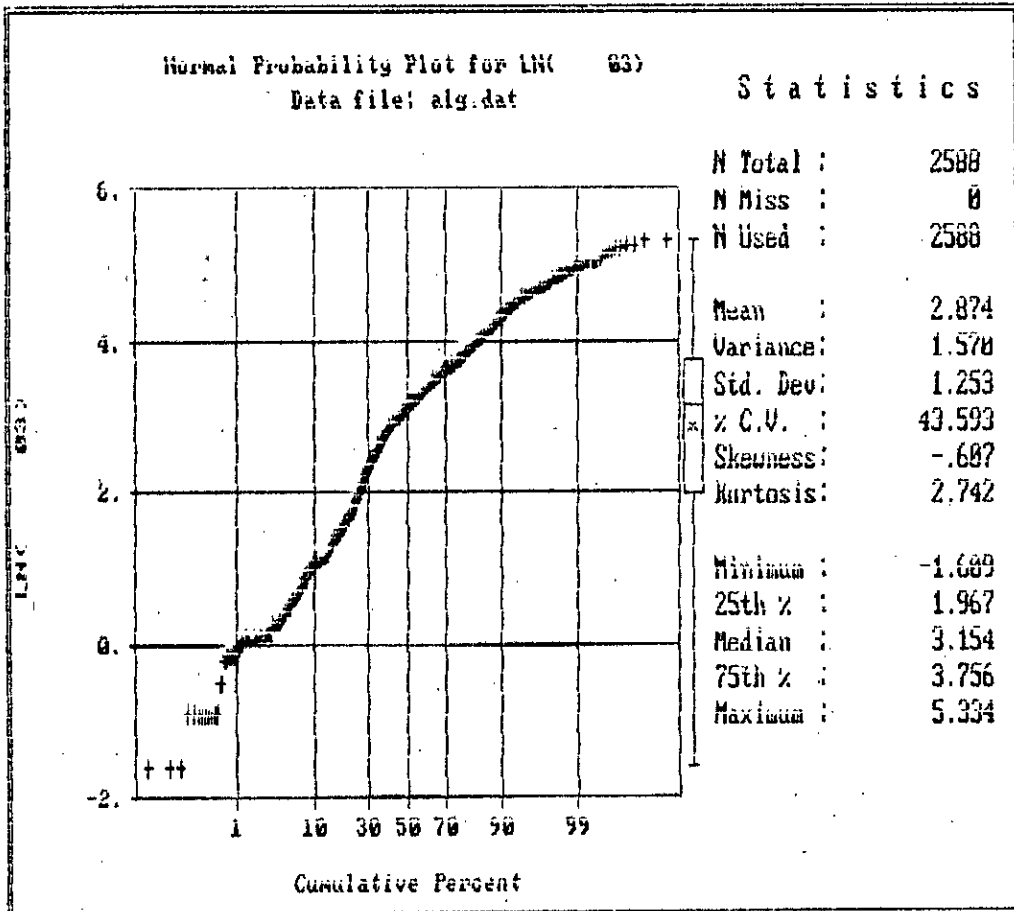


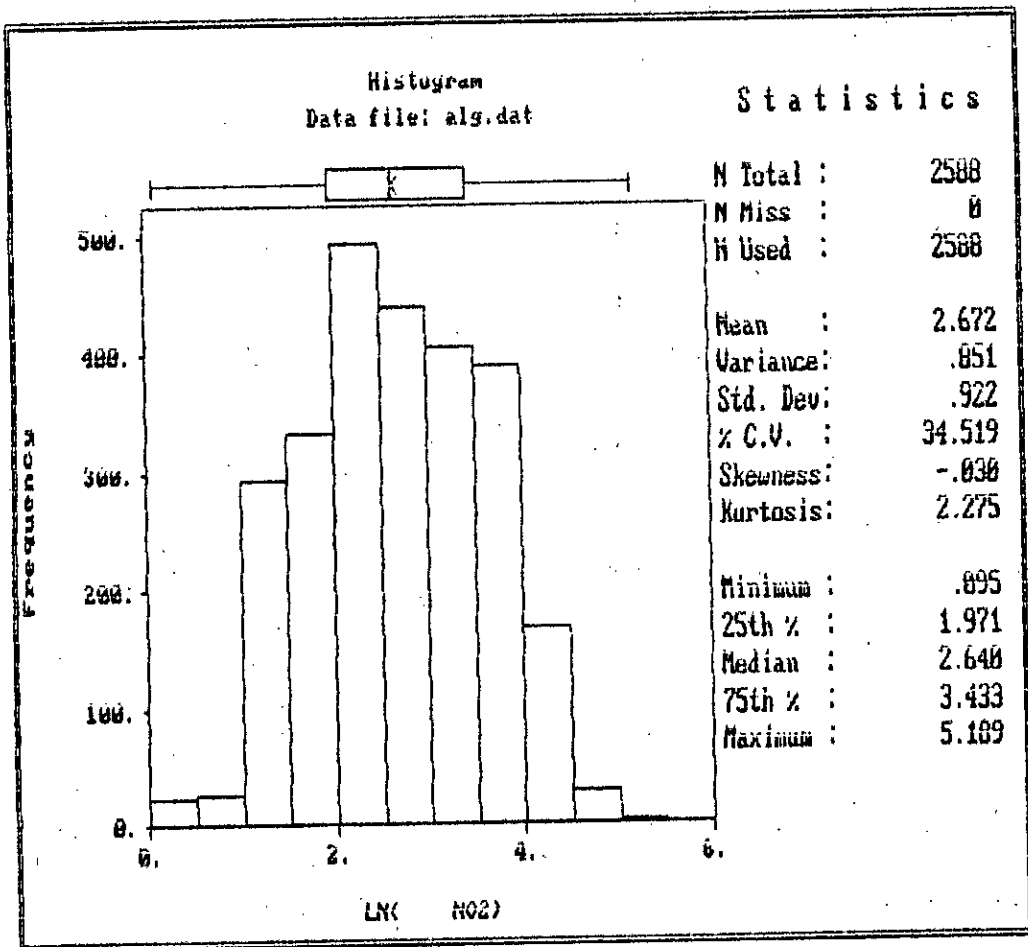
**Fig. 62: ANALYSE STATISTIQUE DE NO AU NIVEAU DES SITES DE PERIPHERIE.**



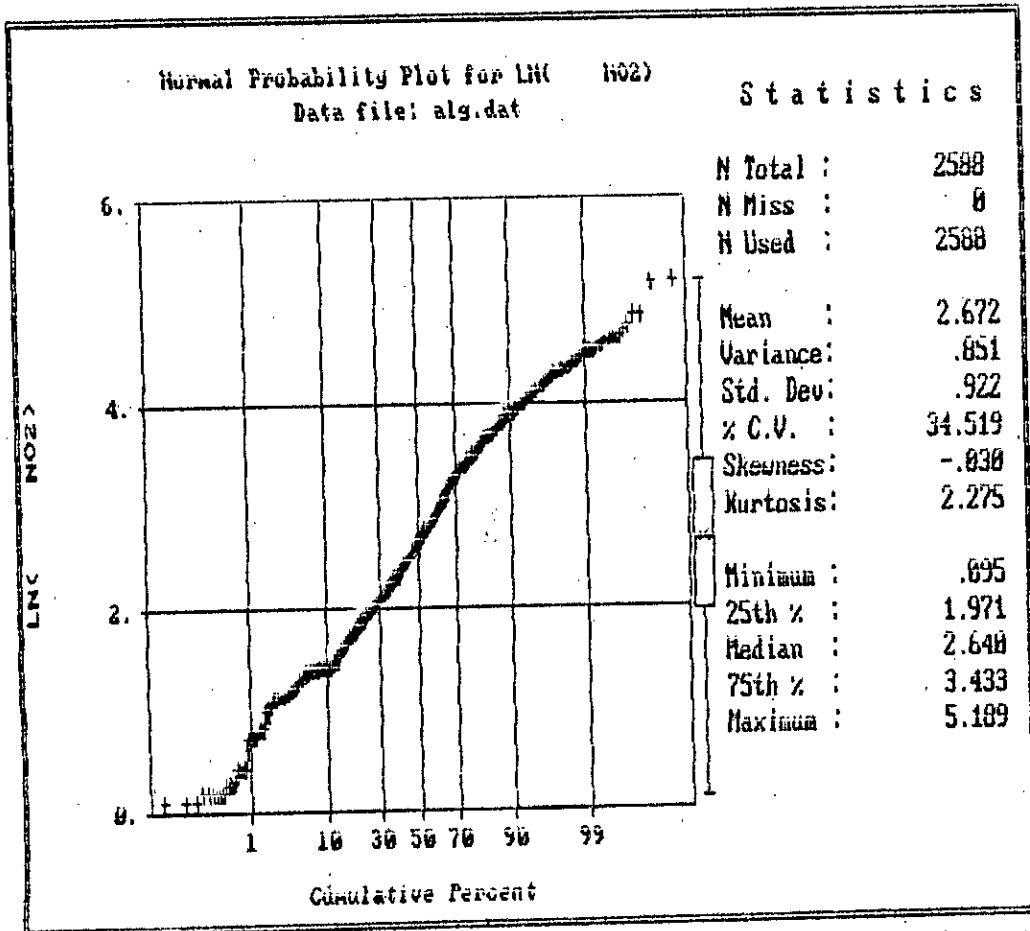


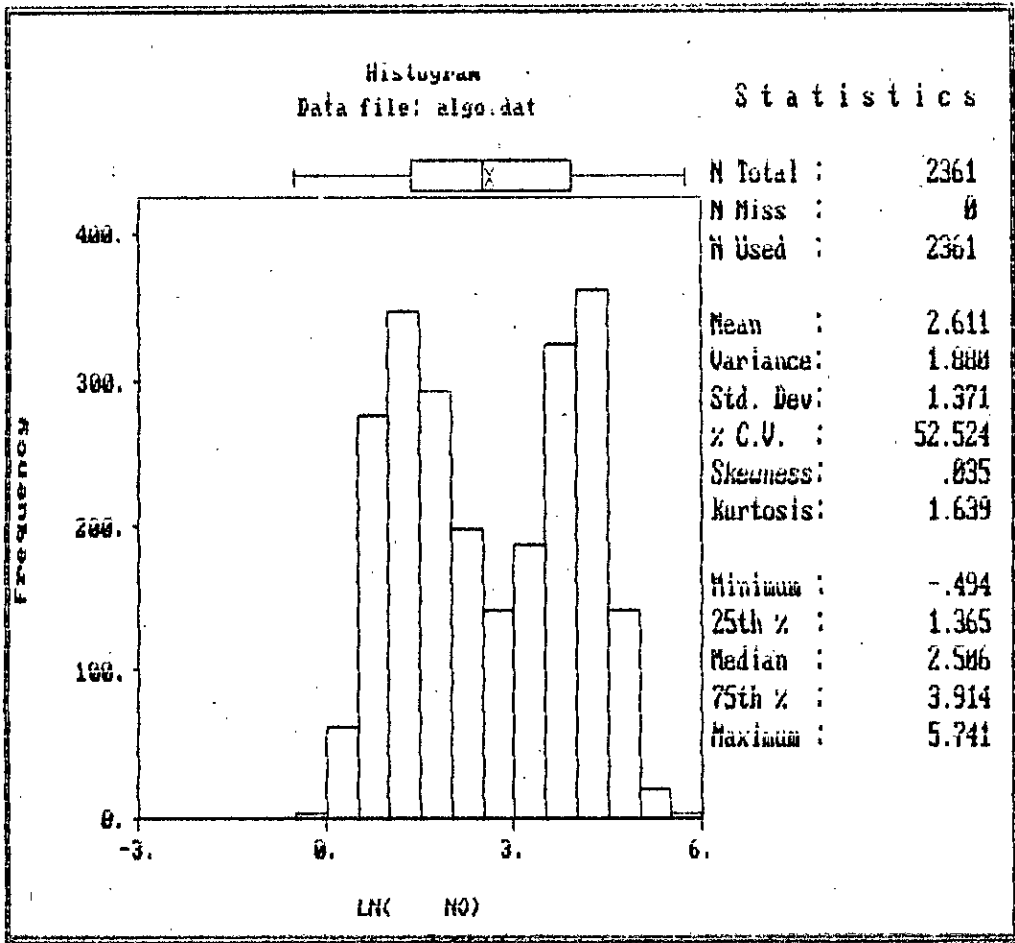
**Fig.83: ANALYSE STATISTIQUE DE 03 SUR  
L'ENSEMBLE DES SITES.**



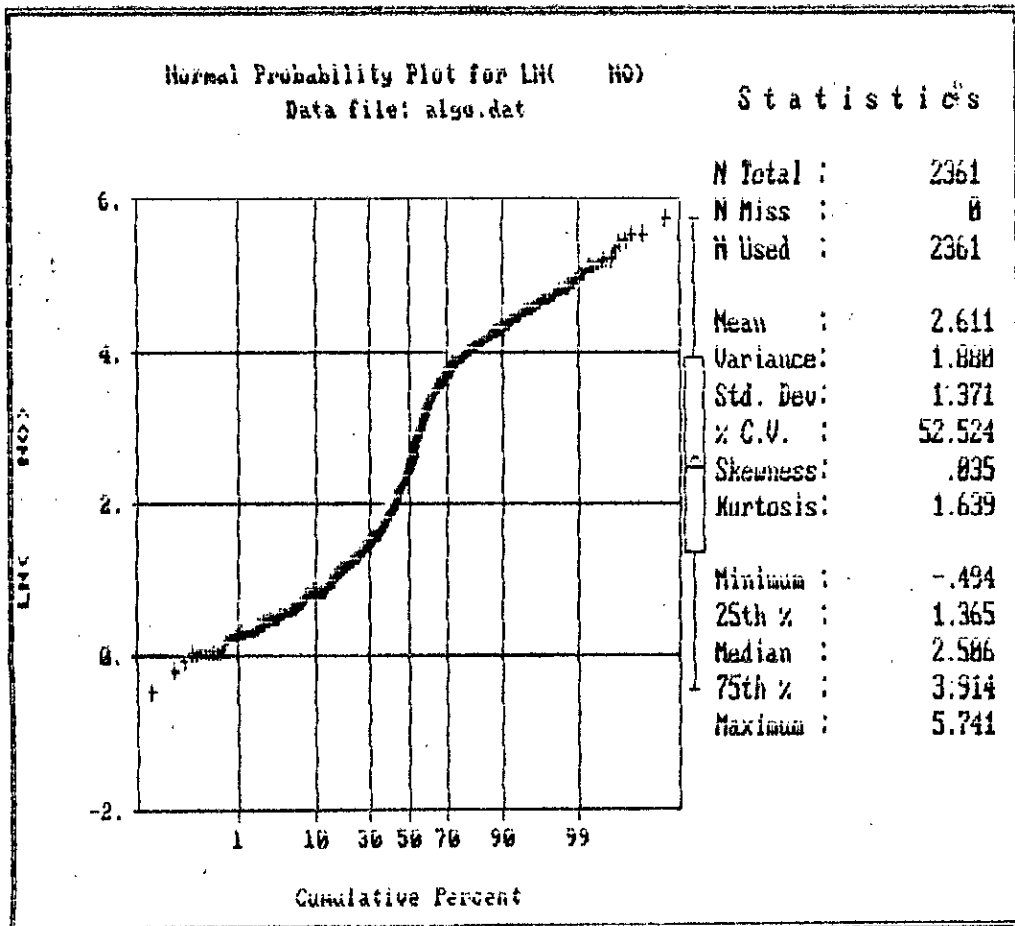


**Fig. 64: ANALYSE STATISTIQUE DE NO2 SUR L'ENSEMBLE DES SITES.**





**Fig.85: ANALYSE STATISTIQUE DE NO SUR  
L'ENSEMBLE DES SITES.**



la réalité qu'on rencontre habituellement en milieu urbain (influence du couvre-feu sur la vraie répartition des teneurs en NO).

La question qu'on peut maintenant se poser, c'est pourquoi un échantillon des teneurs urbaines de divers polluants est régit par une distribution Log-normale. Il n'existe apparemment pas de réponse physique exacte à un tel phénomène. Certains auteurs associent ce comportement à des paramètres météorologiques qui sont principalement les vitesses du vent et à un degré moindre les hauteurs de la couche de mélange [82].

En effet, la distribution des vitesses du vent suit elle aussi quelque soit le site considéré une loi Log-normale. Par ailleurs, il existe en général une relation inverse entre les teneurs des polluants et les vitesses du vent. Cette interrelation conduirait à la distribution Log-normale des polluants

L'influence des variations des hauteurs de la couche de mélange qui permettent une meilleure distribution est à rapprocher à celle exercée par les vitesses de vent.

## IX . 2 : CORRELATIONS ENTRE LES TENEURS EN OZONE ET LES FACTEURS METEOROLOGIQUES.

L'influence météorologique sur la formation du photooxydant  $O_3$  étant un fait admis, il est intéressant de voir dans quelle mesure et sous quelle forme cette influence s'exerce.

Certaines études statistiques effectuées aux U.S.A [84], en Angleterre [85], en Yougoslavie [86], en France [87] et en Allemagne [88] suggèrent que les facteurs météorologiques qui interviennent le plus dans le système "ozone-météo" sont la température, l'intensité de l'irradiation solaire et la vitesse des vents. Selon le pays, les études ont aboutit à des corrélations plus ou moins significatives.

Avec les niveaux d'ozone mesurés à Alger et sa périphérie, nous avons calculé des séries d'équations de régressions linéaires et de régressions multiples en considérant la concentration maximale journalière d'ozone ( $O_3$  max en ppb) comme variable dépendante et la température maximale ( $T_{max}$  °c), la durée d'ensoleillement (E en heures) et les vitesses moyennes du vent (V en m/s) comme variables indépendantes

Comme l'ozone est un polluant qui se manifeste surtout en milieu de journée, nous avons pour le choix de la variable dépendante deux possibilités soit la teneur moyenne d'ozone

$O_3$  moy, calculée sur 10 heures de la journée ( de 8H à 18H ), soit la teneur horaire maximale mesurée au cours de la journée,  $O_3$  max.

C'est ainsi que nous avons été amené à vérifier si les deux variables sont corrélables entre elles.

Le résultat obtenu est présenté en Fig.66 respectivement pour les sites de proximité (a), les sites de périphérie (b) et l'ensemble des sites (c).

On constate alors qu'il existe une étroite relation entre  $O_3$  max et  $O_3$  moy; la régression linéaire est quasi-parfaite; les coefficients de corrélation varient de 0.85 à 0.96. Connaissant ainsi une variable, on peut facilement à partir des droites de corrélation en déduire l'autre.

A titre d'exemple on voit qu'au site de périphérie  $O_3$  max dépasse  $O_3$  moy d'environ 30 ppb et ce quelque soit le jour étudié.

L'existence de cette droite de corrélation nous a permis d'utiliser  $O_3$  max comme variable dépendante dans la suite de nos investigations sur les corrélations statistiques avec les facteurs météorologiques.

L'étude statistique de l'influence de chaque facteur météorologique nous donne graphiquement un nuage de points ou diagramme de dispersion.

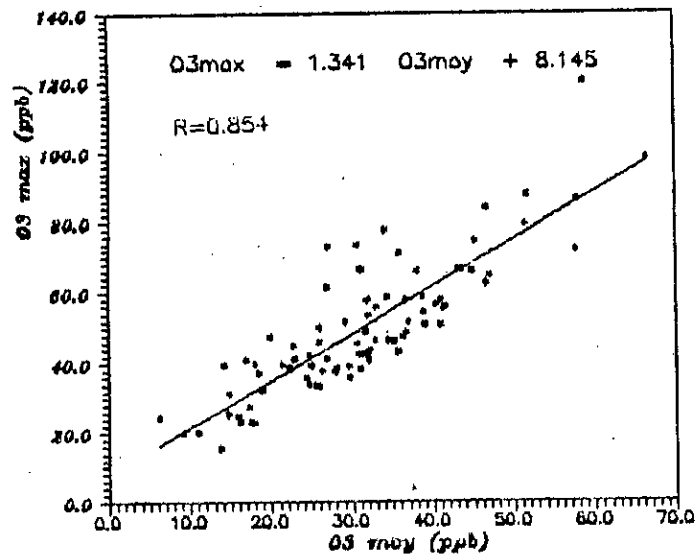


Fig. 66-a

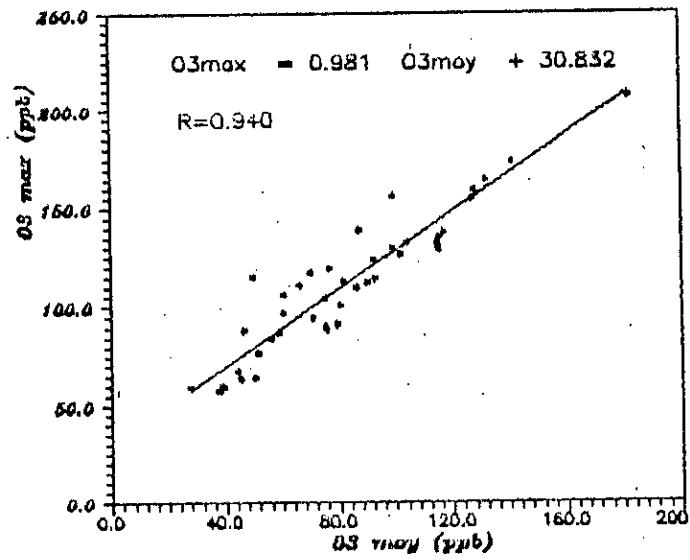


Fig. 66-b

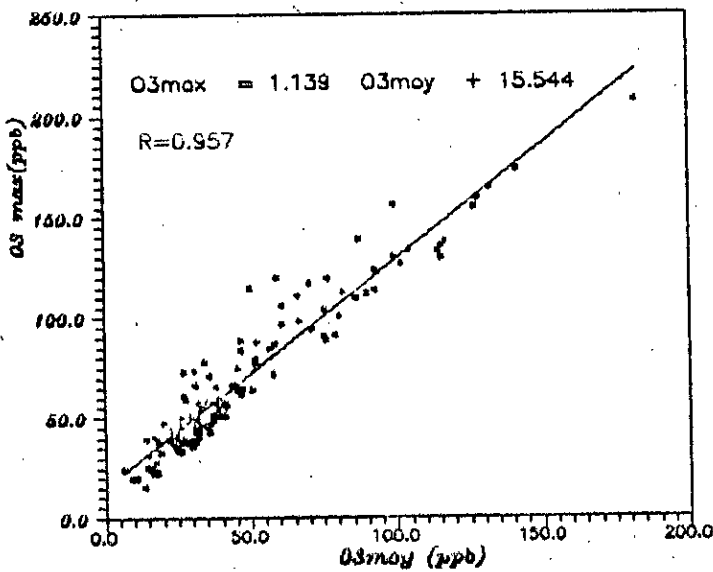


Fig. 66-c

- a/ Sites de proximite.
- b/ Sites de peripherie.
- c/ L'ensemble des sites.

Fig. 66: CORRELATION DE  $O_3max$  AVEC  $O_3moy$

Nous représentons en Fig.67, 68 et 69 les différents diagrammes de dispersion que nous avons obtenus .

Qualitativement, on observe que la température et la durée d'ensoleillement donnent des corrélations positives; la vitesse du vent par contre donne selon la nature des sites aussi bien des corrélations négatives que positives .

L'aspect quantitatif a fait l'objet dans un premier temps du calcul des coefficients de corrélation entre  $O_3$  max et chaque variable indépendante. Par la suite, nous avons déterminé, en introduisant les variables indépendantes étape par étape, les coefficients de régressions linéaires multiples.

Pour l'étude des régressions multiples, nous avons testé le modèle de combinaison linéaire simple décrit par :

$$O_3\text{max} = a + b.T\text{max} + c.E + d.V$$

et le modèle de combinaison multiplicative qui est linéaire à l'échelle logarithmique et qu'on peut décrire par :

$$O_3\text{max} = a.T^b\text{max}. E^c. V^d$$

ou d'une manière équivalente:

$$\text{Ln } O_3\text{max} = \text{Ln } a + b \text{ Ln } T\text{max} + c \text{ Ln } E + d \text{ Ln } V$$

avec a, b, c et d des constantes.

Par ailleurs l'allure de certains diagrammes de dispersion (voir Fig 68c) nous a incité à introduire dans le cas de l'influence de la température et de l'ensoleillement, des formes polynomiales de ces deux variables, en l'occurrence ( $T\text{max} + T^2\text{max}$ ) et ( $E + E^2$ ).



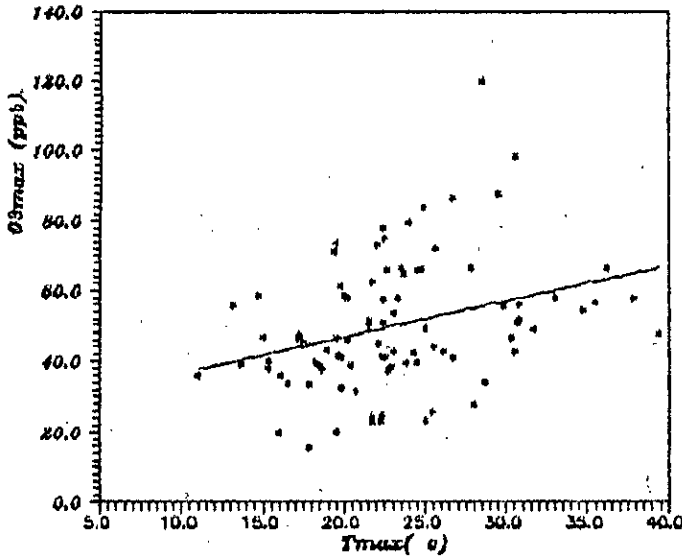


Fig. 67-a

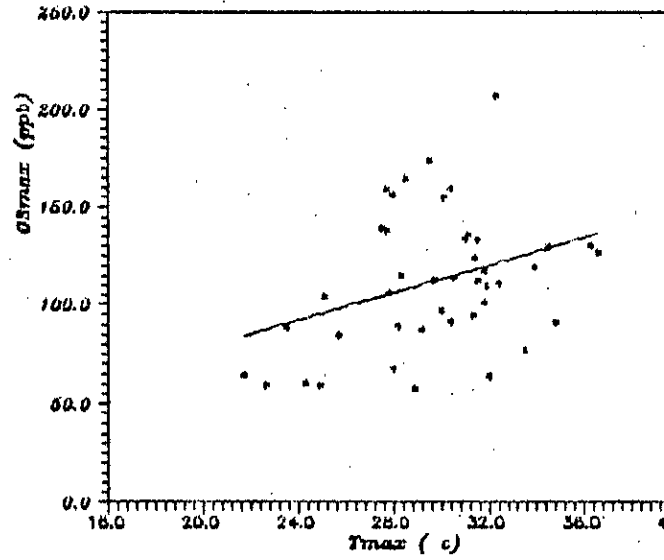


Fig. 67-b

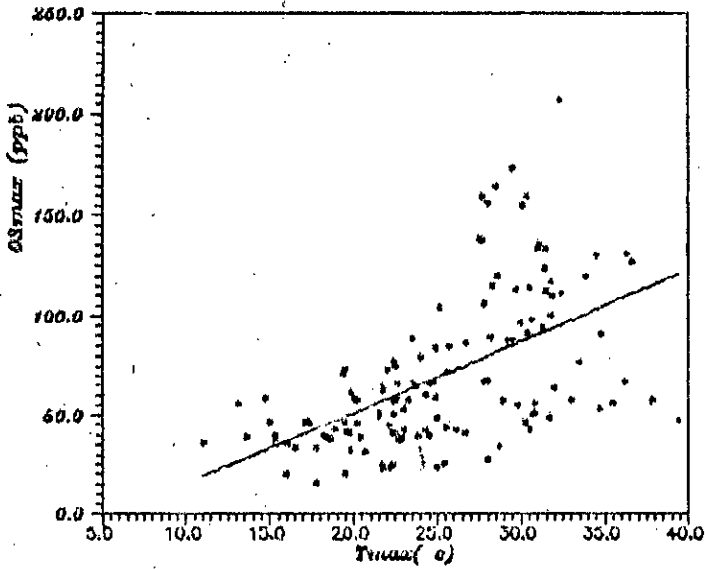


Fig. 67-c

- a/ Sites de proximite.
- b/ Sites de peripherie.
- c/ L'ensemble des sites.

**Fig. 67: CORRELATION DE OS<sub>max</sub> AVEC LA TEMPERATURE MAXIMALE.**

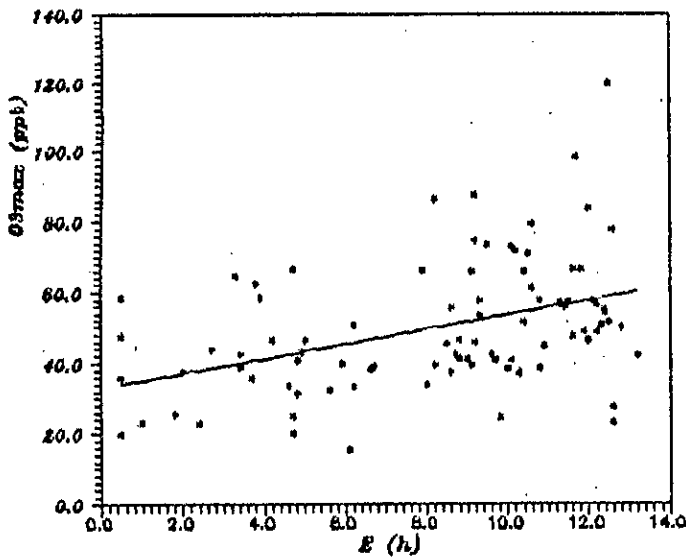


Fig. 68-a

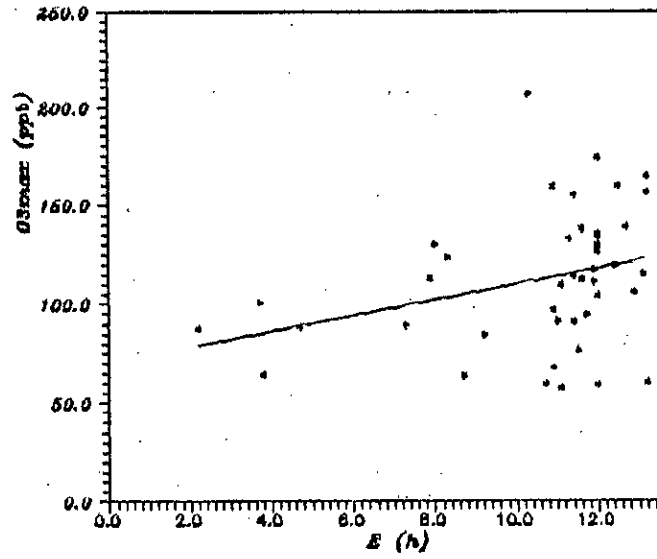


Fig. 68-b

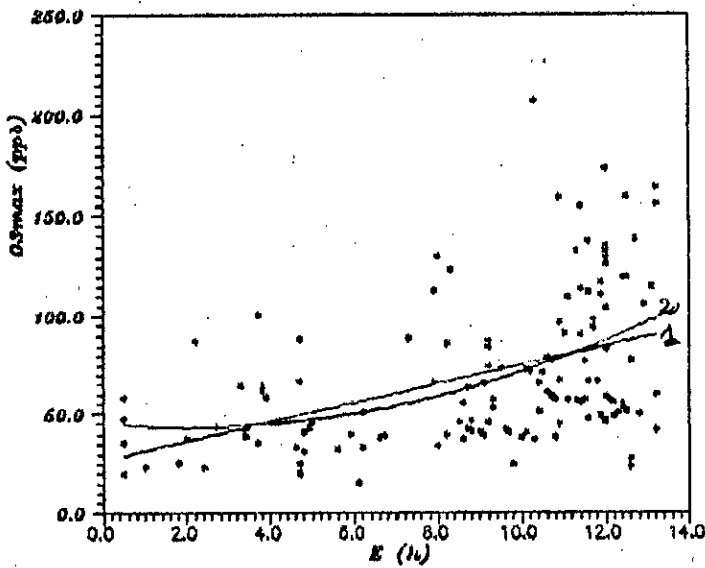


Fig. 68-c

- 1/ regression lineaire
- 2/ regression polynomiale

- a/ Sites de proximite.
- b/ Sites de peripherie.
- c/ L'ensemble des sites.

Fig. 68: CORRELATION DE  $O_3max$  AVEC L'ENSOLEILLEMENT

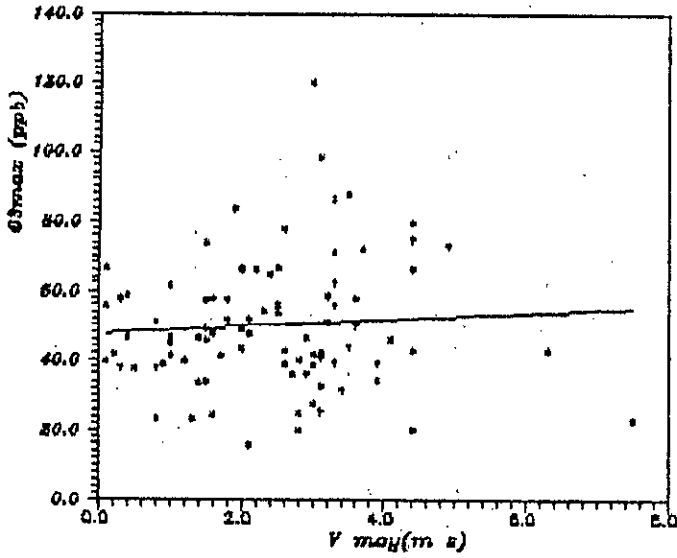


Fig. 69-a

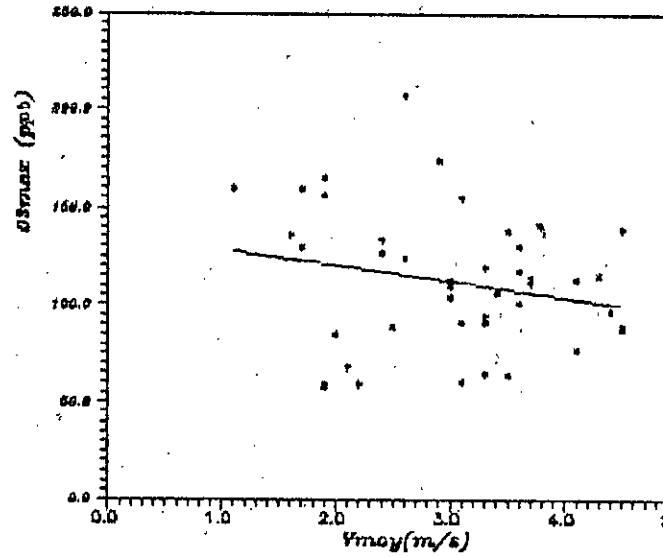


Fig. 69-b

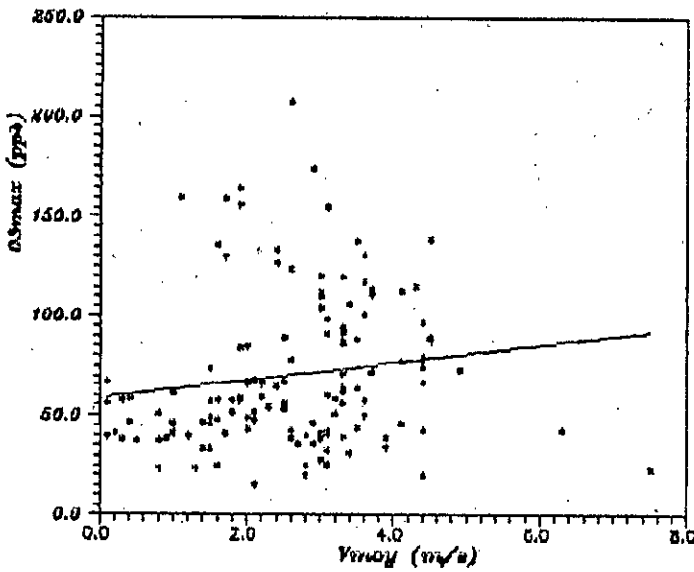


Fig. 69-c

- a/ Sites de proximité.
- b/ Sites de périphérie.
- c/ L'ensemble des sites.

Fig. 69: CORRELATION DE  $OS_{max}$  AVEC LA VITESSE MOYENNE DU VENT

Nous résumons dans le tableau N° XIII, les coefficients de corrélation ainsi obtenus pour les régressions linéaires simples et les régressions multiples.

Pour montrer que les corrélations obtenues ne proviennent pas des fluctuations d'échantillonnage, nous avons vérifié qu'à l'exception d'un seul coefficient, toutes les valeurs données dans le tableau N°13 diffèrent significativement de zéro et ce à un taux de confiance de 99% [89].

Le coefficient qui n'est pas significativement différent de zéro est  $R = 0.07$  obtenu pour le paramètre vitesse du vent aux sites de proximité.

A partir du tableau sus-cité, nous constatons d'une part que les régressions linéaires simples donnent de meilleures corrélations que la régression logarithmique. Par ailleurs, l'introduction de la forme polynomiale des paramètres Tmax et E dans le calcul des régressions donne selon les sites une plus ou moins forte amélioration du coefficient de corrélation. Les coefficients de corrélation des régressions multiples s'élèvent à:

- \*  $R = 0.46$  aux sites de proximité.
- \*  $R = 0.66$  aux sites de périphérie.
- \*  $R = 0.61$  pour tous sites confondus.

Les intervalles de confiance de ces coefficients calculés à l'aide du facteur de corrélation transformé [89] sont pour:

- \*  $R = 0.46$                      $0.28 < R < 0.61$
- \*  $R = 0.66$                      $0.45 < R < 0.81$
- \*  $R = 0.61$                      $0.49 < R < 0.70$

et ce pour un seuil de sécurité de 95 % .

Ces résultats montrent ainsi qu'il existe aux sites de proximité une assez nette corrélation entre  $O_3$  max et les facteurs météorologiques considérés. Cette corrélation est très significative aux sites de périphérie.

Tableau XIII: Coefficients de corrélations entre  $O_{jmax}$  et les facteurs météorologiques. (\*)

Paramètres	Sites de proximité	Sites de périphérie	Ensemble des sites
Tmax	0.32	0.35	0.55
$T^2_{max}$	0.30	0.33	0.54
E	0.42	0.31	0.45
$E^2$	0.43	0.38	0.49
V	0.07	-0.21	0.14
Ln V	0.10	-0.165	0.16
Tmax, $T^2_{max}$	0.33	0.44	0.56
Ln Tmax	0.32	0.42	0.56
E, $E^2$	0.43	0.47	0.50
Ln E	0.38	0.28	0.41
Tmax, $T^2_{max}$ , E	0.43	0.48	0.58
Tmax, $T^2_{max}$ , E, V	0.44	0.53	0.58
Tmax, $T^2_{max}$ , E, $E^2$	0.44	0.62	0.60
Ln Tmax, Ln E	0.41	0.47	0.59
Ln Tmax, Ln E, Ln V	0.42	0.49	0.59
Tmax, $T^2_{max}$ , E, $E^2$ , V	0.46	0.66	0.61

(\*): La détermination des coefficients de corrélation dans les différentes regressions a été réalisée à l'aide du logiciel multi-operationnel, le QPRO.

Ces corrélations auraient pu être améliorées si on disposait des données météorologiques propres à chaque site. Pour notre étude, nous avons pris les données mesurées à Dar-El-Baïda, données qui peuvent parfois différer de ceux d'Alger-Centre.

C'est peut être pour cette raison qu'aux sites de proximité situés tous à Alger, la corrélation avec les vitesses du vent est très faible.

Enfin nous représentons dans le tableau NOXIV les équations finales de régressions multiples qui, pour les périodes étudiées, régissent les niveaux de  $O_3$  max en fonction des paramètres  $T_{max}$ ,  $T^2_{max}$ ,  $E$ ,  $E^2$  et  $V$ .

A partir de ce tableau, on remarque que l'ozone estimé par ces équations est entaché d'une erreur d'environ 25 à 30 %. Par exemple pour une teneur moyenne de  $O_3$  max de 100 ppb au site de périphérie, l'estimation par la régression multiple aboutit à

$$O_3 \text{ max} = 100 \pm 27.8 \text{ ppb.}$$

Aux sites de proximité, on aurait en moyenne:

$$O_3 \text{ max} = 50 \pm 16.8 \text{ ppb.}$$

Bien que ces taux d'erreurs sur l'estimation de  $O_3$  max restent dans des limites acceptables, ils montrent que les paramètres météorologiques à eux seuls ne suffisent pas à prévoir avec une bonne approximation les niveaux réels d'ozone.

L'établissement de modèles plus performants est nécessaire. De tels modèles doivent, outre les paramètres météorologiques, faire intervenir les teneurs en  $NO_x$  et les composés organiques volatils ainsi que les constantes de vitesse des diverses réactions photochimiques.

En ce qui concerne la nature des effets exercés par chacun des facteurs météorologiques, on peut l'expliquer comme suit:

Tableau XIV: Equations des regressions multiples et erreurs d'estimations.

Site	Equations, coefficient de corrélation R et erreur d'estimation $\bar{O}^*$
Sites de proximité	$O_{3\max} = 17.376 + 1.194T_{\max} - 0.0192T_{\max}^2 + 0.356E + 0.116E^2 + 1.46V$ $R = 0.46$ $\bar{O}_{O_{3\max}} = 16.84 \text{ ppb}$
Sites de périphérie	$O_{3\max} = -583.20 + 50.190T_{\max} - 0.785T_{\max}^2 - 20.522E + 1.291E^2 - 10.667V$ $R = 0.66$ $\bar{O}_{O_{3\max}} = 27.84 \text{ ppb}$
Ensemble des sites	$O_{3\max} = -27.246 + 4.065T_{\max} - 0.031T_{\max}^2 - 3.054E + 0.390E^2 + 2.317V$ $R = 0.61$ $\bar{O}_{O_{3\max}}^* = 31.076 \text{ ppb}$

$\bar{O}_{O_{3\max}}^*$ : Erreur en ppb sur l'estimation de  $O_{3\max}$ .

- Effet de la température:

Il s'exerce d'une part par l'influence de la température sur les réactions photochimiques où une augmentation de la température favorise l'augmentation de la concentration des radicaux qui accélèrent l'oxydation du NO en NO<sub>2</sub> engendrant par là des maxima d'ozone plus élevés. Dans ce contexte, des expériences menées en laboratoire dans les chambres d'irradiation ont montré qu'une augmentation de la température de 21°C à 29°C entraîne une croissance d'ozone d'environ 20% [88].

Par ailleurs, il est certain que l'augmentation de la température favorise une plus forte émission de précurseurs d'ozone comme les composés organiques volatils et ce suite à une forte évaporation des hydrocarbures et des terpènes.

- Effet de l'ensoleillement:

La durée d'ensoleillement est en fait ici une grandeur représentative de l'intensité de l'irradiation solaire. Cette dernière conditionne la formation d'ozone par la photolyse du NO<sub>2</sub> et toutes les autres réactions photochimiques que nous avons présentées dans les chapitres précédents.

- Effet de la vitesse du vent:

De plus grandes vitesses du vent entraînent normalement une dilution des précurseurs et de l'ozone. Cette dilution serait à l'origine de la réduction des teneurs en photooxydants.

La topographie du site de mesure jouera ici un rôle important selon que l'on soit sur un site protégé des vents ou un site totalement exposé.

Le problème majeur que nous avons rencontré dans l'étude de l'influence des vitesses de vent concerne la représentativité et le détail des données. Nous disposions pour notre étude des vitesses moyennes journalières du vent, alors qu'il aurait été plus juste de prendre les vitesses du vent mesurées dans la tranche horaire 10H - 12H. Ceux sont ces vitesses matinales qui



entrent en compte dans le transport des précurseurs qui donnent le pic maximal d'ozone qui apparaît vers 13H de l'après-midi.

Cette imprécision sur les vitesses de vent s'est certainement répercutée sur la faiblesse des coefficients de corrélation que nous avons déterminé.

Aussi cette étude statistique ne constitue qu'une approche pour la prédiction des niveaux d'ozone. Les relations démontrées ici ont toutefois le mérite d'identifier certaines variables qui jouent un rôle dans la formation d'ozone dans l'agglomération d'Alger.

Il reste à étudier si l'introduction d'autres variables météorologiques ou de variables plus appropriées peuvent améliorer les performances du modèle. Dans ce contexte, nous pensons que de meilleures corrélations peuvent être obtenues en introduisant les modifications et les influences suivantes:

- Vitesses de vent appropriées.
- Insolation énergétique au lieu de la durée d'ensoleillement.
- Influence de la hauteur de la couche de mélange.
- Influence du taux d'humidité de l'air.

# ***CONCLUSION GENERALE***

## CONCLUSION

Le présent travail a porté sur l'étude de la pollution photochimique dans le Grand Alger. Nous avons à cet effet évalué en neuf sites les degrés de pollution atteints par les aérocontaminants  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$ .

Les sites de mesure ont été choisis de façon à ce qu'ils soient représentatifs de la configuration des rues algéroises, de leur taux de fréquentation par les véhicules et des divers micro-environnements où peuvent évoluer les citadins.

Ils englobent 6 sites de proximité qui sont directement influencés par le trafic routier et 3 sites de périphérie dont deux sites résidentiels sur les hauteurs d'Alger et un site de banlieue.

Le suivi simultané des polluants  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$  durant la période 1992-1993, nous a permis de recueillir pour chacun de ces composés plus de 2500 teneurs horaires.

Pour chaque site, nous avons élaboré les cycles diurnes complets et les profils d'évolution moyens des trois polluants. Des cycles diurnes moyens caractéristiques du centre ville et de la périphérie ont été présentés.

Aux sites de proximité, l'influence du trafic routier a été clairement mise en évidence. L'étude séparée des données relatives aux jours ouvrables, aux jours du week-end et aux jours du mois de Ramadhan, montre qu'à Alger le  $\text{NO}$  est un bon indicateur de la pollution engendrée par le trafic routier.

Ce polluant montre en effet des pics caractéristiques qui coïncident en général avec l'intensification du trafic routier associée aux heures de pointes. Toute circonstance qui conduit au gel du trafic (couvre-feu nocturne, heure du F'tour pendant le Ramadhan) réduit les teneurs de ce polluant à son niveau le plus bas.

L'évolution du  $\text{NO}_2$  et de  $\text{O}_3$  aux sites de proximité concorde dans ses grandes lignes avec la théorie décrivant les processus chimiques et photochimiques qui se produisent dans la basse troposphère entre l'ozone et ses précurseurs, les  $\text{NO}_x$ .

La réaction de titration dans laquelle le NO joue le rôle de piège d'ozone fait en sorte qu'au maximum d'ozone correspond un minimum de NO. En ces sites, l'abondance du NO contrôle et limite la production photochimique de l'ozone de façon que cet oxydant n'atteint que des teneurs modérées.

Le vendredi par contre où le NO est réduit de moitié, le maximum d'ozone augmente d'environ 30% par rapport aux teneurs des jours ouvrables. Il représente alors parmi ces trois polluants le constituant majoritaire.

S'appuyant sur ce résultat, qui signifie que la pollution par le photo-oxydant  $O_3$  serait plus importante au niveau des sites où règne un faible taux de ses précurseurs, nous avons suivi l'évolution des mêmes polluants en périphérie d'Alger, plus exactement sur les hauteurs d'Alger et à Dar-El-Baïda, 20kms à l'Est-d'Alger.

En ces sites qui ne sont pas directement influencés par le trafic routier, les niveaux des  $NO_x$  restent faibles, en particulier le NO qui n'accuse plus de pics maxima et dont les teneurs sont réduites à des teneurs équivalentes à celles du niveau de fond.

L'ozone par contre, présente un cycle diurne très accentué avec un maximum très étalé dans le temps et qui persiste sur une durée de six à huit heures pendant les jours d'été. Le NO étant moins abondant, l'ozone atteint alors des teneurs excessives qui dépassent souvent les 100 ppb, soit plus du double de celles enregistrées aux sites de proximité.

Cette importante production d'ozone résulte d'une part des échanges verticaux liées aux variations horaires de la hauteur de la couche de mélange avec les couches supérieures riches en ozone et d'autre part du phénomène de transport sur de plus ou moins longues distances.

Dans ce phénomène, il y a production photochimique d'ozone lors du transport vers les sites étudiés des précurseurs issus du trafic routier et qui sont entraînés en même temps que le panache urbain d'Alger-centre.

Dans le cas de Dar-El-Baïda, un tel transport s'effectue probablement aussi à partir de la zone industrielle de Rouiba-Reghaïa.

Ainsi c'est surtout le milieu extra-urbain qui fait l'objet d'une intense pollution photooxydante. La comparaison avec les normes occidentales montre que les teneurs mesurées en ces sites durant l'été donnent lieu à des dépassements très fréquents des seuils tolérés. La directive de l'O.M.S. connaît une fréquence de dépassement de plus de 58%; la norme U.S. de 120 ppb qui, de toutes les normes, est la moins rigoureuse connaît une fréquence de dépassement d'environ 7%.

Les résultats obtenus montrent ainsi la particularité du polluant  $O_3$  qui se manifeste le plus, là où à priori, il n'existe aucune importante source locale de précurseurs. Sa surveillance est alors nécessaire en dehors des zones polluées.

Le deuxième volet de ce travail a porté sur le traitement statistique de toutes les données recueillies. C'est ainsi que nous avons montré que les concentrations horaires des trois polluants  $O_3$ ,  $NO_2$  et  $NO$  se distribuent selon la loi Log-normale et ce quelque soit la nature du site considéré. Malgré le caractère non inerte de ces polluants, la loi Log-normale décrit le mieux la distribution statistique des teneurs horaires relevées.

L'analyse statistique a été élargie à l'étude de l'influence de certains facteurs météorologiques sur les teneurs en ozone. Dans ce contexte, nous avons d'abord montré qu'il existe une très bonne corrélation entre les teneurs horaires maximales d'ozone,  $O_{3max}$  et les teneurs journalières moyennes,  $O_{3moy}$ .

Nous avons par la suite abordé l'étude des corrélations entre  $O_{3max}$  et les paramètres météorologiques les plus déterminants à savoir la température maximale, la durée de l'ensoleillement et la vitesse moyenne du vent.

Pour déterminer le type de régression le plus approprié, nous avons testé le modèle linéaire et le modèle logarithmique. Les corrélations les plus significatives ont été obtenues avec les régressions linéaires multiples qui incluent les formes polynomiales de la température et de la durée d'ensoleillement.

En fonction de ces paramètres météorologiques, nous avons alors déduit une équation de régression linéaire multiple qui permet de prédire avec une erreur acceptable les teneurs horaires maximales que peut atteindre en un site donné, le polluant  $O_3$ .

Moyennant certaines données supplémentaires sur les facteurs météorologiques et l'introduction de la cinétique des interactions chimiques et photochimiques, il est possible d'améliorer le modèle pour atteindre une meilleure prédiction des épisodes de pollution photochimiques.

Il est par ailleurs possible avec les données de cette étude d'adapter les modèles étrangers existants et d'en faciliter les opérations de calage.

En fin et pour terminer, nous espérons que ce travail et les perspectives que nous lui avons proposées pourront constituer une base à une étude plus approfondie et surtout plus étalée dans le temps et dans l'espace afin d'appréhender le problème de la pollution photochimique dans notre pays sous ses divers aspects et dans toute sa dimension.

# *ANNEXE 1*

I. DOSAGE DU DIOXIDE D'AZOTE DANS L'AIR AMBIANT  
METHODE DE GRIESS-SALTZMANN [62]

I.1 Rappel du principe.

Lorsqu'on fait barboter de l'air ambiant renfermant du NO et du NO<sub>2</sub> dans une solution de chlorhydrate d'amine aromatique, le NO ne réagit pas et le NO<sub>2</sub> se transforme d'abord en acide nitreux lequel réagit sur l'amine aromatique pour donner un sel diazonium. Ce sel donne par copulation sur une autre amine une coloration rose stable dont l'intensité, mesurée par spectrophotométrie à 550nm, est proportionnelle à la concentration en NO<sub>2</sub>.

I.2 Préparation des solutions.

Les réactifs utilisés sont de qualité analytique reconnue. On utilisera également une eau distillée ou bidistillée, exempte de nitrites.

I.2.1: Solution de N-(1-naphtyl) ethyène diamine dihydrochloride à 0,1%

Dissoudre 0.1g de réactif dans 100ml d'eau distillée. La solution est stable plusieurs mois si elle est conservée au réfrigérateur, dans un flacon brùn bien fermé.

I.2.2 Solution d'absorption:

Dissoudre 5g d'acide sulfanilique dans un peu moins d'un litre d'eau distillée contenant 140ml d'acide acétique glacial. On peut chauffer légèrement pour accélérer la dissolution. Ajouter à la solution refroidie 20ml de la solution de N-(1-naphtyl)éthylène diamine à 0,1% et ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée.



Eviter tout contact prolongé avec l'air à la fois pendant la préparation et l'utilisation de la solution en raison de l'absorption du  $\text{NO}_2$ . La solution doit être gardée au frais et à l'abri de la lumière.

### I.2.3: Solutions étalons

Les solutions étalons sont préparées à partir d'une solution mère de nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$  contenant 2,03g/l. Diluer et préparer une solution fille à 20,3mg/l.

### I.3 MODE OPERATOIRE

L'échantillonnage se fait à l'aide du dispositif indiqué sur la Fig n°25, p.79.

On introduit 10ml de la solution absorbante dans le flacon barboteur muni de verre fritté. Le barbotage de l'air se fait à un débit constant de 0,5l/mn pendant un temps suffisant pour le développement d'une couleur susceptible d'être mesurée par spectrophotométrie

-la durée d'échantillonnage est 1 heure pour chaque prélèvement.

-A la fin de l'opération, on note le volume d'air prélevé et la température de l'air ambiant.

-Lors de l'échantillonnage, le flacon barboteur est protégé de la lumière.

-le dosage spectrophotométrique est effectué à 550 nm dans une cellule optique de 1 cm d'épaisseur en utilisant la solution d'absorption comme référence. On note alors la densité optique

#### I.4 ETALONNAGE ET EXPRESSION DES RESULTATS

##### I.4.1: Etalonnage

Des quantités croissantes de la solution fille de  $\text{NaNO}_2$  allant de 0.2 à 1 ml sont versées dans des fioles jaugées de 25ml qu'on dilue ensuite avec la solution absorbante jusqu'à 25ml.

Après agitation, on attend environ 15mn le développement de la couleur puis on mesure les absorbances on densité optique correspondant à chaque solution étalon.

##### I.4.2: Expression des résultats.

Il a été démontré empiriquement que 0,72 mole de nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$ , produit la même couleur qu'une mole de dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ , [61,63]. De là 2,03 $\mu\text{g}$  de  $\text{NaNO}_2$  est équivalente à 1 $\mu\text{l}$  de  $\text{NO}_2$ .

Les concentrations des solutions étalons sont ainsi exprimées en  $\mu\text{lNO}_2/10\text{ml}$  de solution absorbante.

La courbe d'étalonnage, donnée ci dessus, est obtenue en traçant la densité optique en fonction des concentrations en  $\text{NO}_2$  soit:

$$DO = f (\mu\text{lNO}_2/10\text{ml})$$

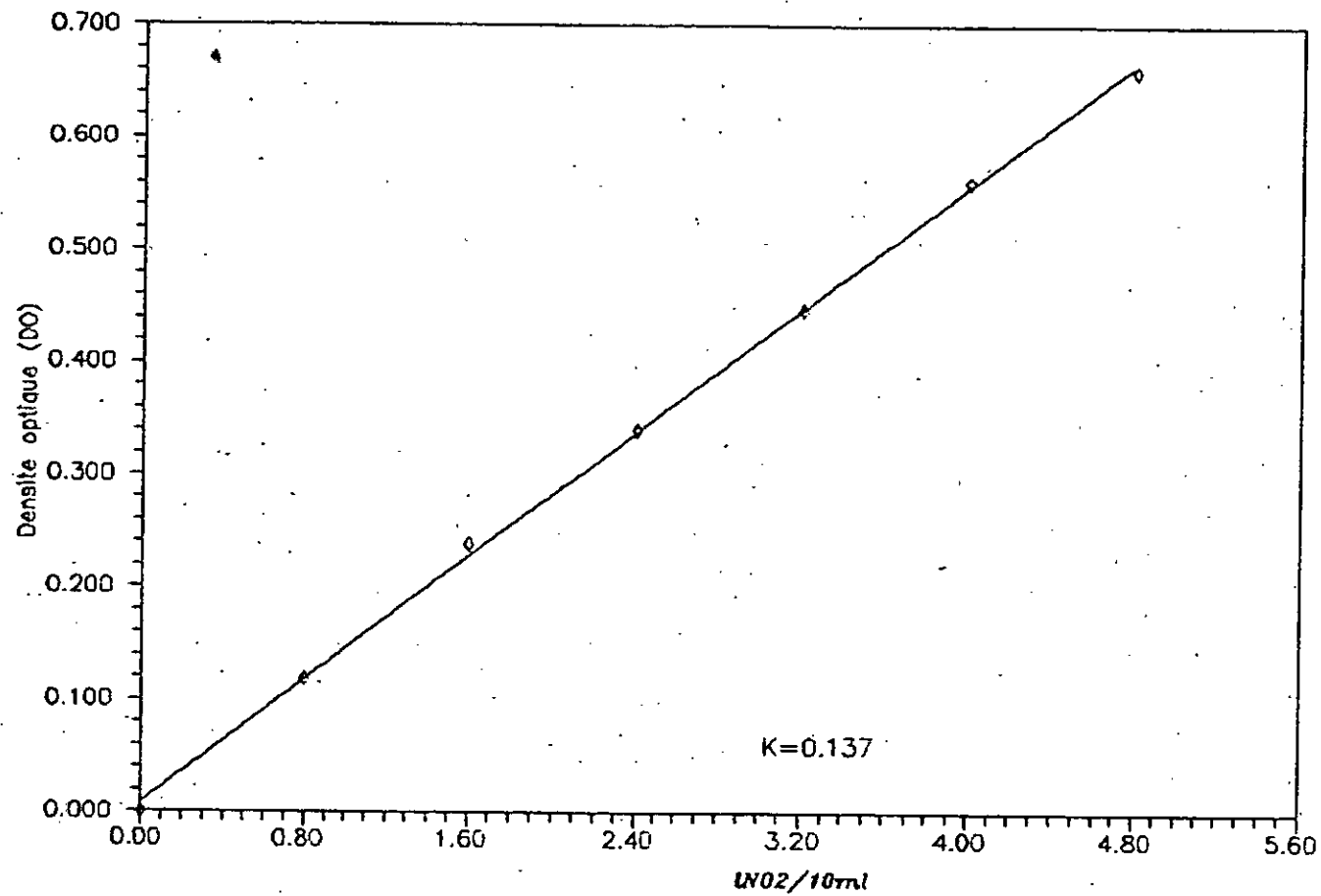
Les résultats sont alors donnés par l'équation:

$$\text{NO}_2 (\text{ppm}) = \frac{1}{k} \frac{DO}{V}$$

DO : absorbance de la solution échantillon

K : pente de la courbe d'étalonnage exprimée en 10ml/ $\mu\text{l}$   $\text{NO}_2$

V : volume d'air échantillonné en litre, rapporté aux conditions normales de pression et de température.

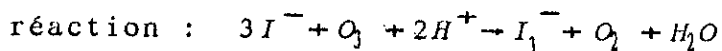


**Fig.71: COURBE D'ETALONNAGE DE NO2**

II. DOSAGE DE L'OZONE DANS L'ATMOSPHERE PAR LA METHODE NBKI  
(NEUTRAL BUFFERED-KI METHOD) [67].

II.1 RAPPEL DU PRINCIPE.

Lorsqu'on fait agir de l'air renfermant de l'ozone sur une solution d'iodure de potassium, il y'a libération d'iode par la



La quantité d'ion  $\text{I}_3^-$  libéré est dosée par spectrophotométrie à 352nm.

II.2 PREPARATION DES SOLUTIONS

II.2.1: Solution d'absorbtion (1% KI dans le tampon phosphate à 0,1M).

Dissoudre successivement 13,6g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 14,2g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et 10g de KI dans un peu moins d'1 litre d'eau distillée. Bien agiter la solution pour accélérer la dissolution puis compléter à 1 litre avec de d'eau distillée tout en agitant. Ajuster la pH à  $6,8 \pm 0,2$  avec du NaOH ou du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et porter à température ambiante un jour avant utilisation.

La solution peut se conserver plusieurs mois dans un flacon brùn à l'abri de la lumière et à température ambiante. Vérifier le pH avant utilisation.

II.2.2: solution mère de  $\text{I}_2$  à 0,025 M (0,05N).

Dissoudre successivement 16g de KI et 3,173g d'iode resublimé, puis ajuster à 500 ml avec de l'eau distillée. la solution ainsi préparée est portée à température ambiante un jour au moins avant utilisation.

II.2.3: Solution de  $I_2$  à 0,001M.

pipeter exactement 4ml de la solution d'absorption. Cette solution doit être protégée de la lumière.

II.2.4: Solution de calibration.

Pour la calibration, pipeter exactement 4,09ml de la solution 0,001M  $I_2$  et diluer avec la solution d'absorption juste avant utilisation à 100ml. la concentration de cette solution est équivalente à  $1 \mu I_2/ml$ . Jeter après utilisation.

II.3 ECHANTILLONNAGE

La procédure de prélèvement utilisée est la même que celle du dioxyde d'azote. Pour l'ozone, le barbotage de l'air se fait à débit constant, choisi dans la gamme 0,5 à 3 l/mn. Le débit et le temps d'échantillonnage sont fixés de façon à avoir une concentration suffisante d'oxydant dans la solution.

La mesure de la densité optique se fait au labo., au moyen d'un spectrophotomètre réglé à 352 nm.

II.4 ETALONNAGE ET EXPRESSION DES RESULTATS.

II.4.1: Etalonnage.

Pour obtenir un rang de concentrations, des quantités croissantes de la solution de calibration de 1 à 10 ml sont versées dans une série de fioles jaugées de 10ml. On dilue ensuite avec la solution absorbante et on agite. Après 30mn d'attente, on mesure les absorbances correspondant à chaque étalon. La courbe d'étalonnage est alors obtenue en traçant la densité optique en fonction du  $\mu I_2/10ml$  de solution absorbante.

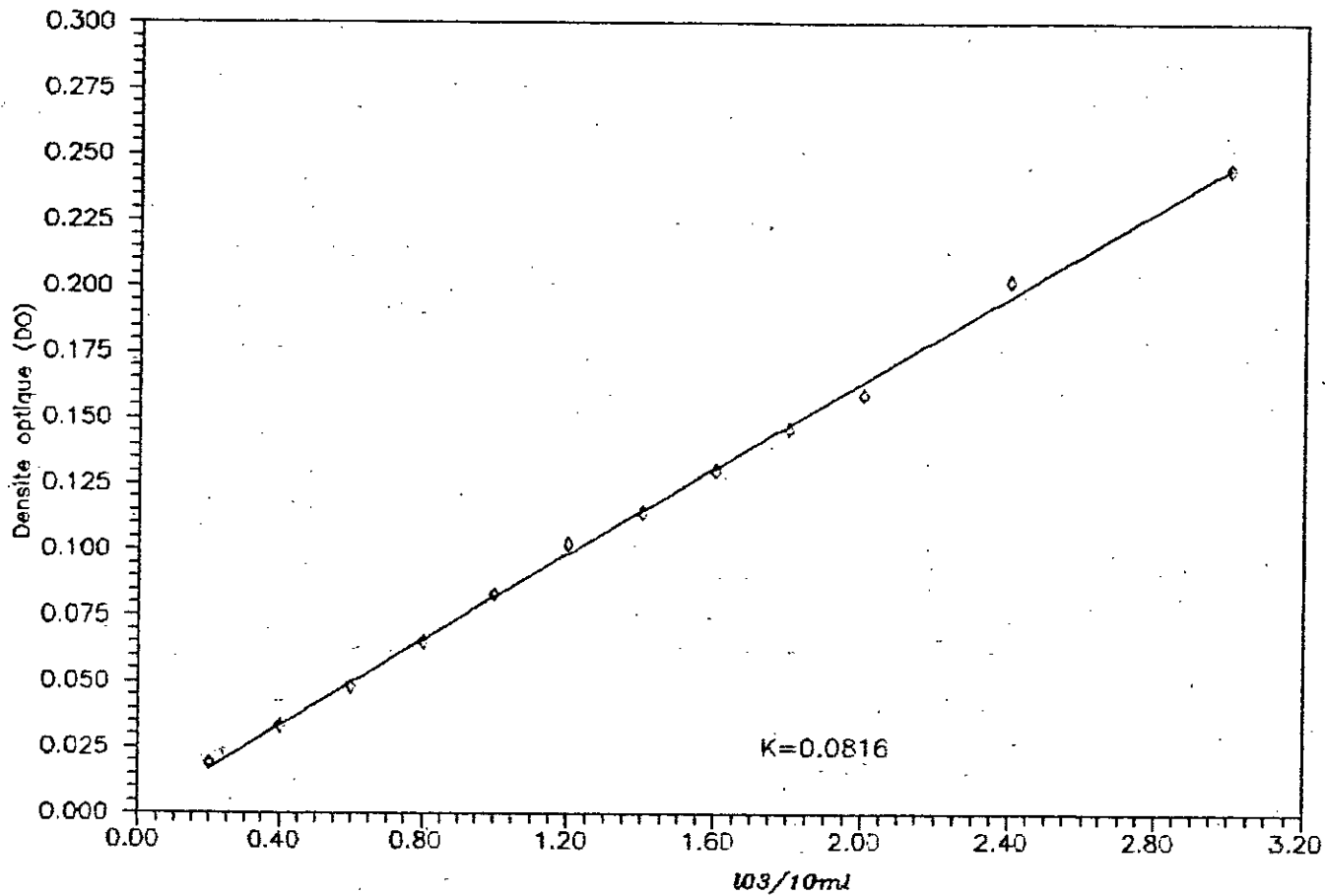


Fig.70: COURBE D'ETALONNAGE DE L'OZONE

II.4.2: Expression des résultats.

La concentration de l'ozone dans l'air échantillonné, exprimée en  $\mu\text{l/l}$  ou ppm, est donnée par la relation suivante:

$$O_3 \text{ (ppm)} = \frac{\text{concentration d'ozone } (\mu\text{l}/10\text{ml})}{\text{volume d'air échantillonné } (l)}$$

la concentration d'ozone ( $\mu\text{l}/10\text{ml}$ ) est déterminée à partir de la

courbe d'étalonnage par:  $\mu\text{l}O_3/10\text{ml} = \frac{1}{k} \cdot DO.$

On obtient finalement:

$$O_3 \text{ (ppm)} = \frac{1}{k} \cdot \frac{DO}{V}$$

V: volume d'air échantillonné, en litre, ramené aux conditions normales de pression et de température

K: pente de la courbe d'étalonnage, exprimée en  $10\text{ml}/\mu\text{l} O_3$ .

Do :Densité optique de l'échantillon analysé.

La concentration de l'ozone peut être également donnée en  $\mu\text{g/l}$ , soit.

$$O_3 (\mu\text{g/l}) = \frac{\text{ppm} \times \text{masse molaire } (O_3)}{\text{volume molaire } (O_3)} = 1,962 \times \text{ppm}$$

## ***ANNEXE 2***



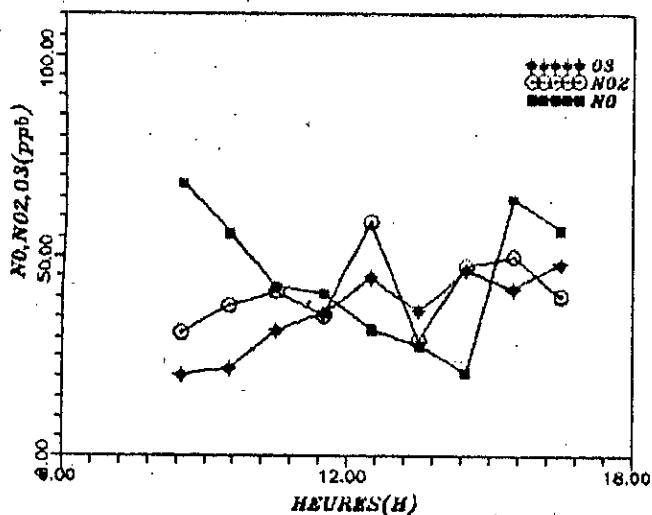


Fig. 1a Rue BEZIERS ALGER centre  
Lundi 03/08/92.

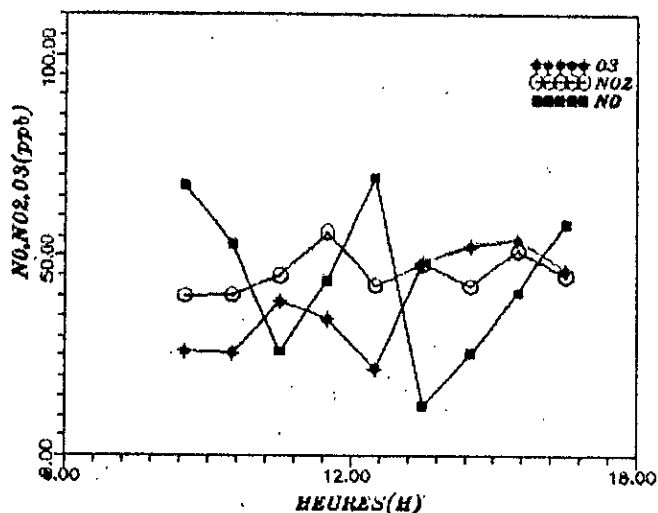


Fig. 1b Rue BEZIERS ALGER centre  
Mercredi 05/08/92.

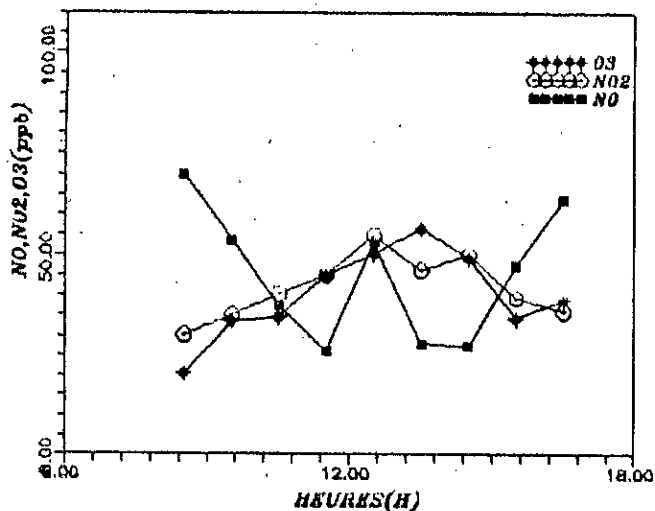


Fig. 1c Rue BEZIERS ALGER centre  
Samedi 08/08/92.

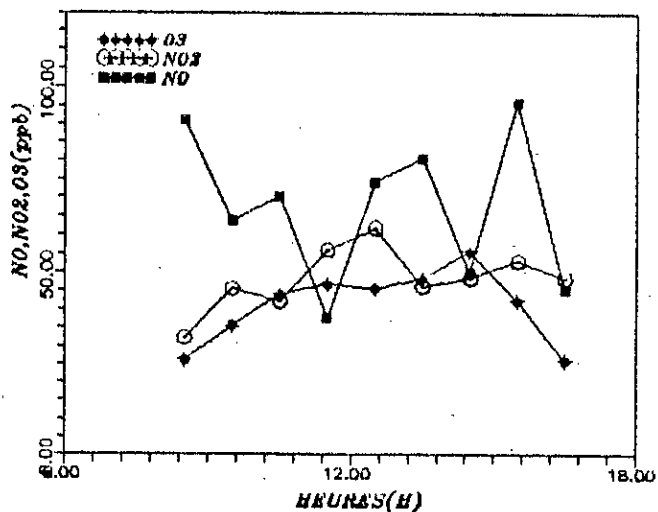


Fig. 1d Rue BEZIERS ALGER centre  
Lundi 10/08/92.

FIG. 1 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

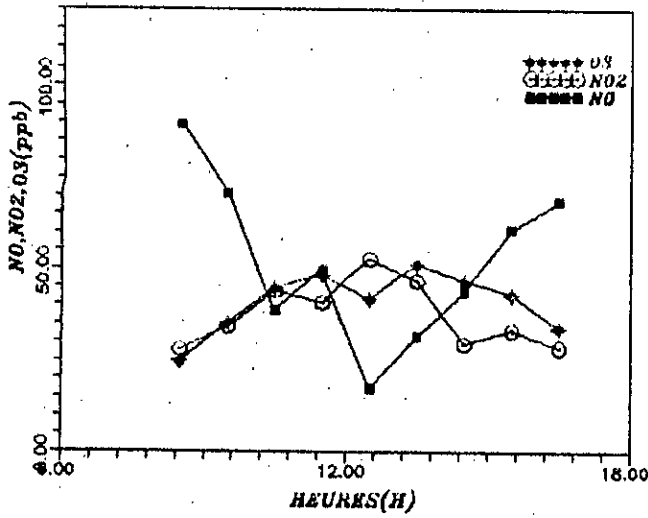


Fig.2a Rue BEZIERS ALGER centre  
Mardi 11/08/92.

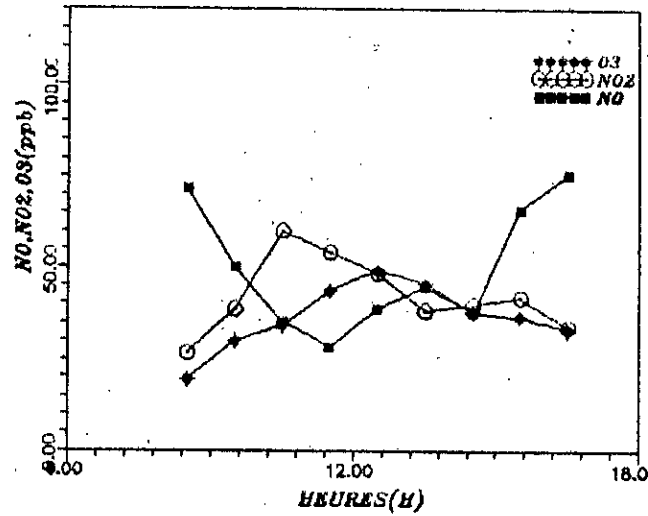


Fig.2b Rue BEZIERS ALGER centre  
Lundi 17/08/92.

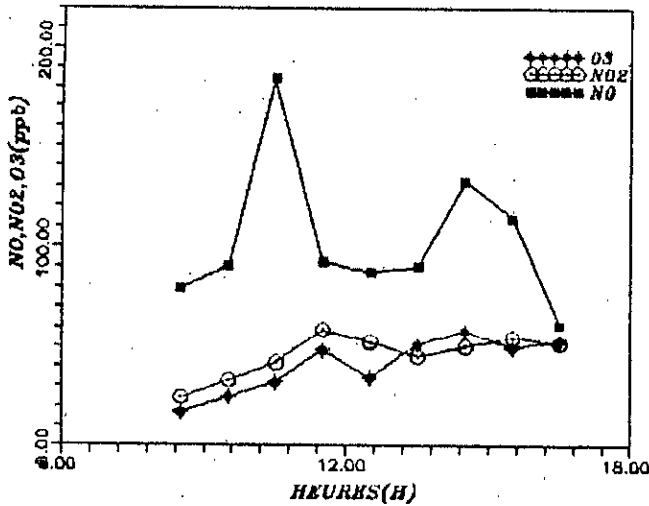


Fig. 2c 1, Place MAURICE AUDIN  
ALGER Centre  
Dimanche 23/08/92.

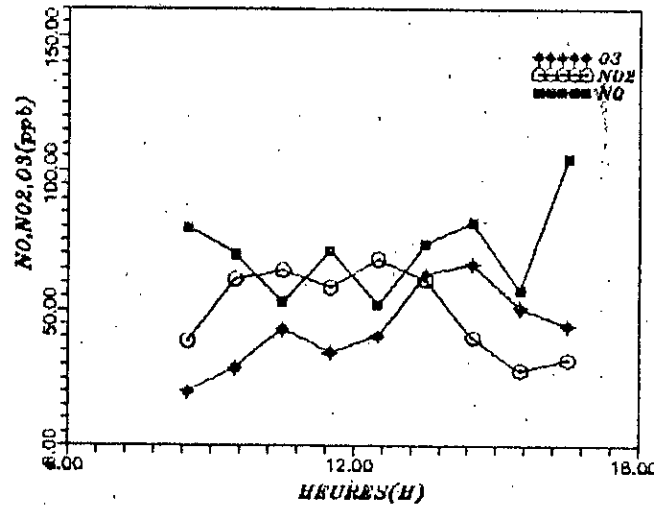


Fig. 2d 1, Place MAURICE AUDIN  
ALGER Centre  
Lundi 24/08/92.

FIG. 2 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

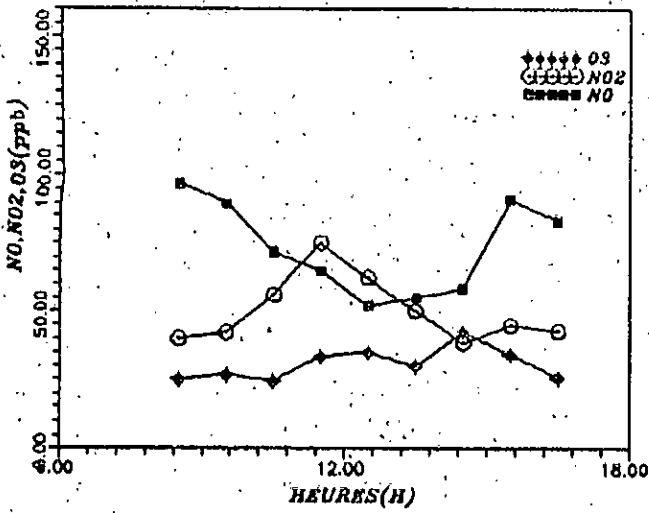


Fig. 3 a 1, Place MAURICE AUDIN ALGER Centre Samedi 29/08/92.

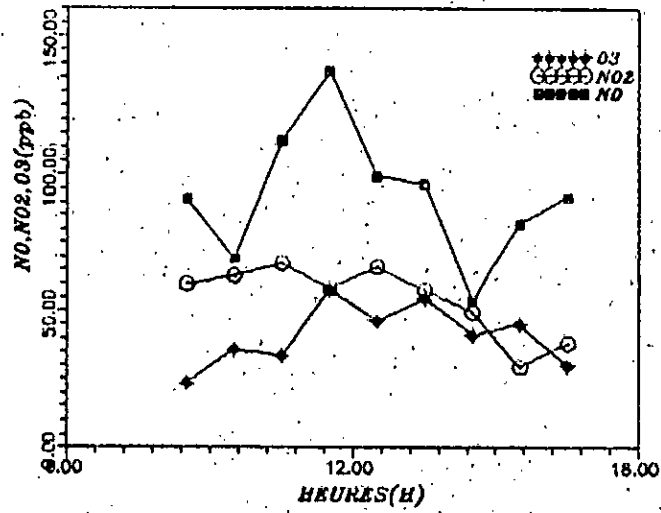


Fig. 3 b 1, Place MAURICE AUDIN ALGER Centre Lundi 31/08/92.

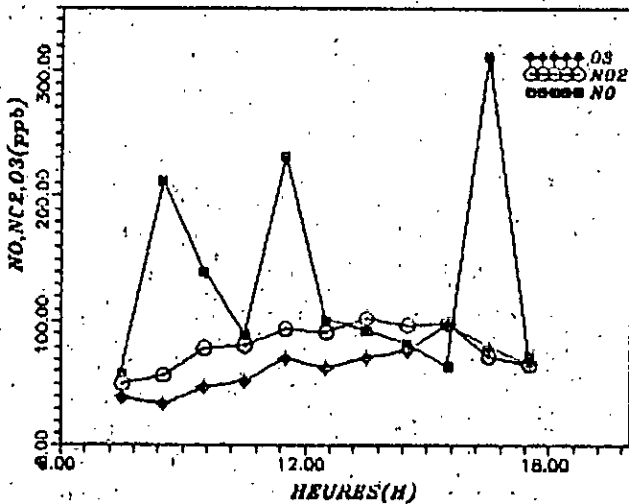


Fig. 3 c 1, Place MAURICE AUDIN ALGER Centre Samedi 5/09/92.

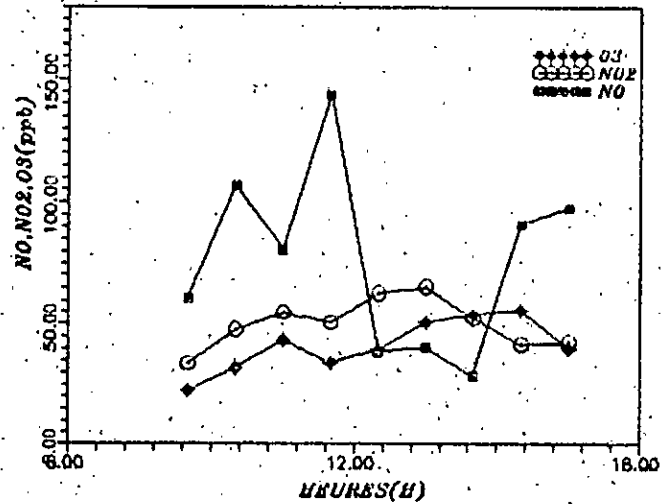


Fig. 3 d 1, Place MAURICE AUDIN ALGER Centre Dimanche 06/09/92.

FIG. 3 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

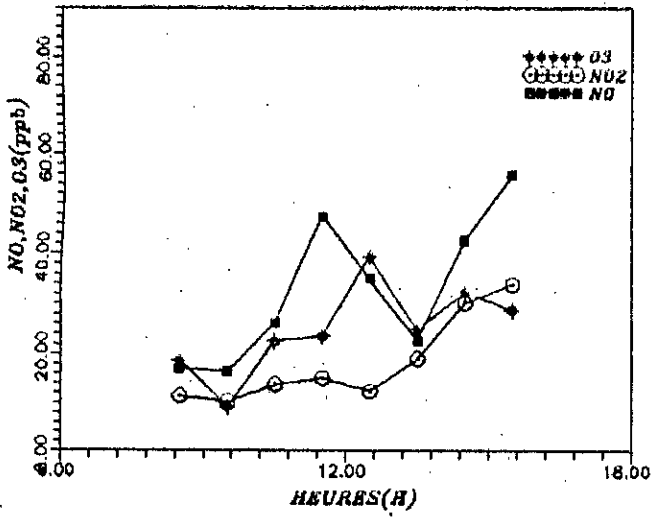


Fig. 5a Place du 1er MAI  
ALGER centre  
Lundi 12/10/92.

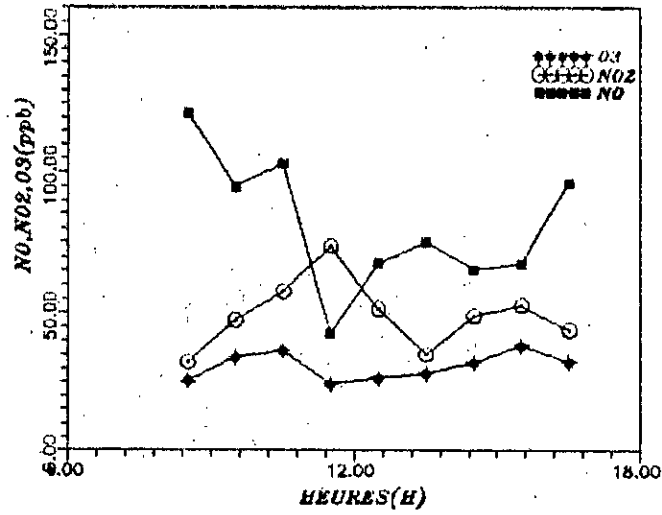


Fig. 5b Place du 1er MAI  
ALGER centre  
Dimanche 18/10/92.

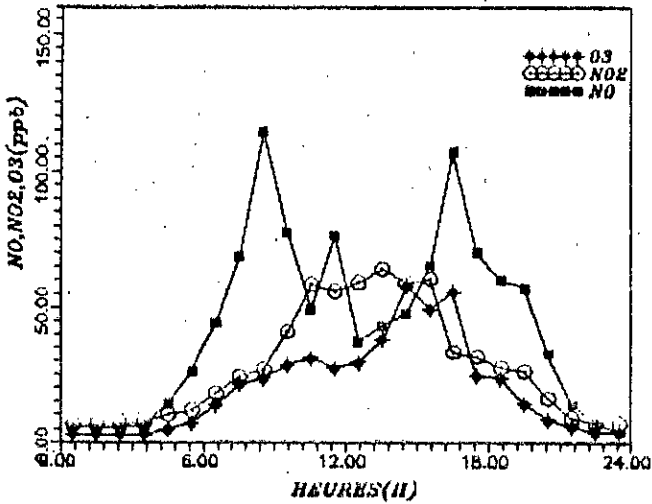


Fig. 5c Rue BEZIERS ALGER centre  
Lundi 23/11/92.

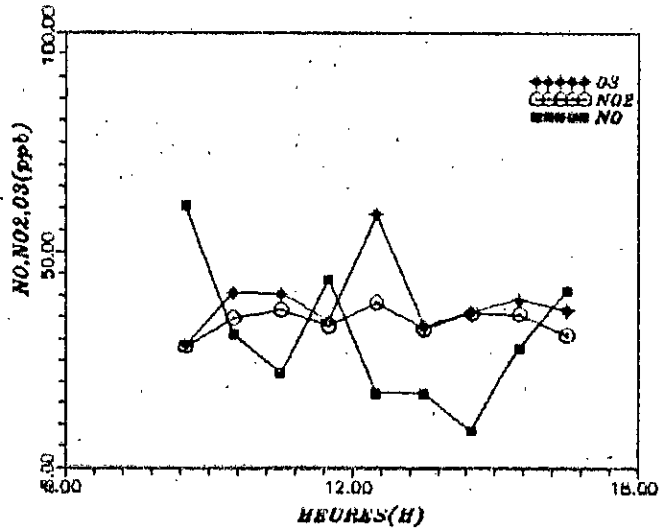


Fig. 5d 1, Place MAURICE AUDIN  
ALGER Centre  
Mardi 22/12/92.

FIG. 5 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

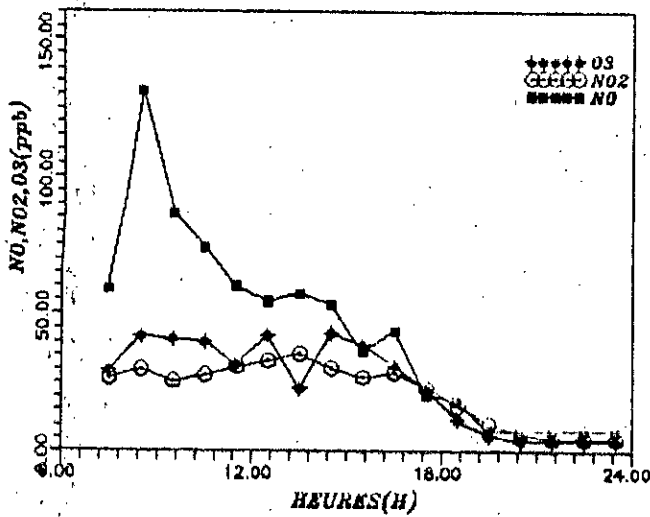


Fig. 6 a 1, Place MAURICE AUDIN  
ALGER Centre  
Samedi 26/12/92.

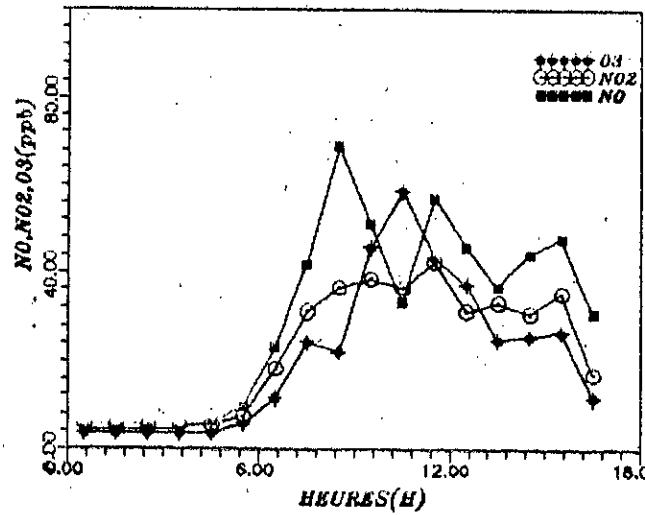


Fig. 6 b 1, Place MAURICE AUDIN  
ALGER Centre  
Lundi 28/12/92.

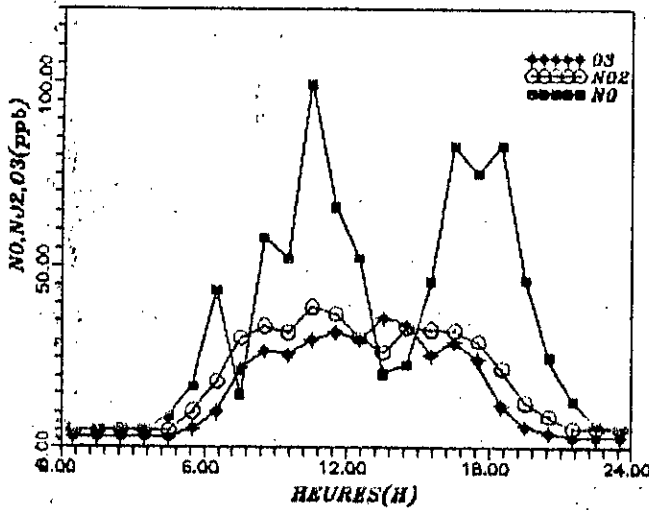


Fig. 6 c 1, Place MAURICE AUDIN  
ALGER Centre  
Dimanche 03/01/93.

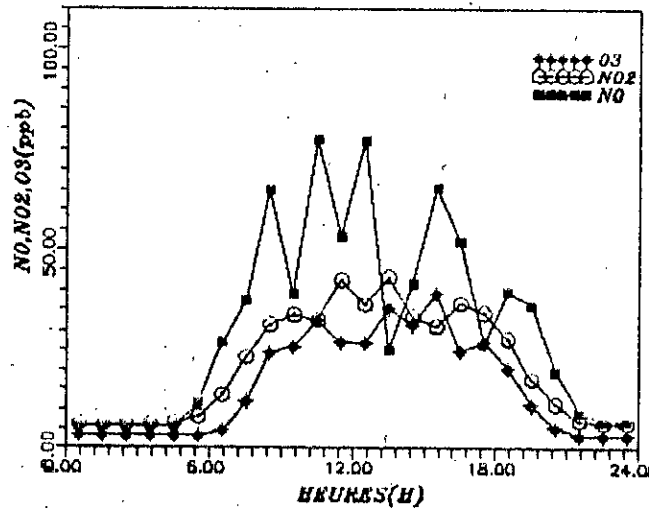


Fig. 6 d 1, Place MAURICE AUDIN  
ALGER Centre  
Mardi 05/01/93.

FIG. 6 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

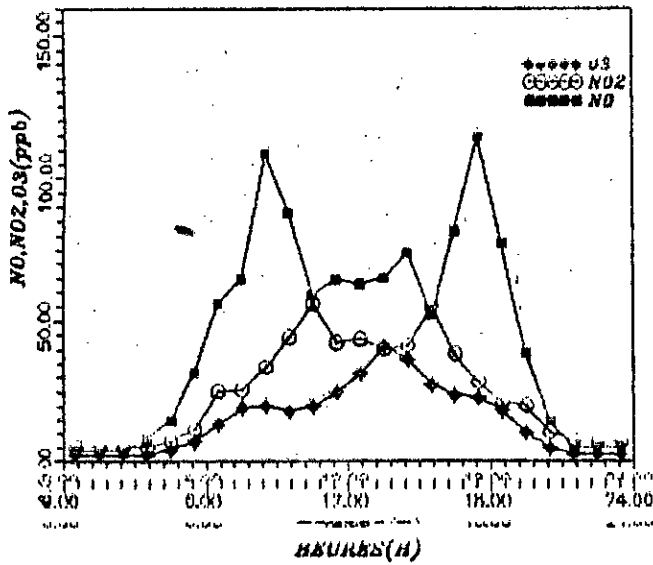


FIG.7a: Mercredi 25/11/92  
Rue BEZIERS.

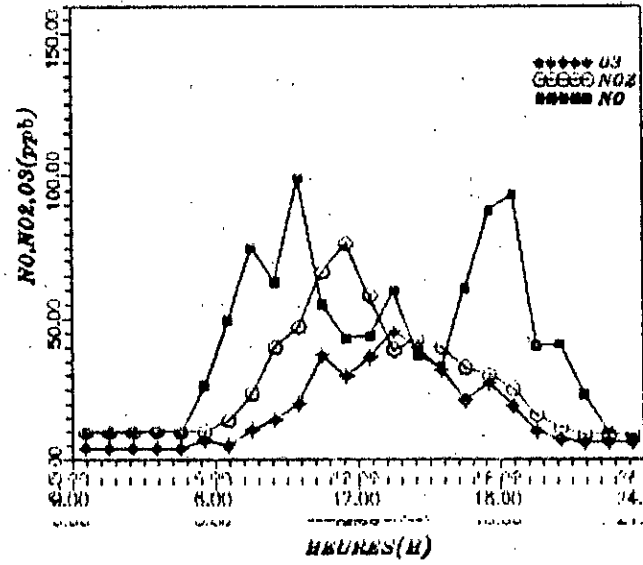


Fig.7b: Lundi 11/01/93.  
1, Place AUDIN.

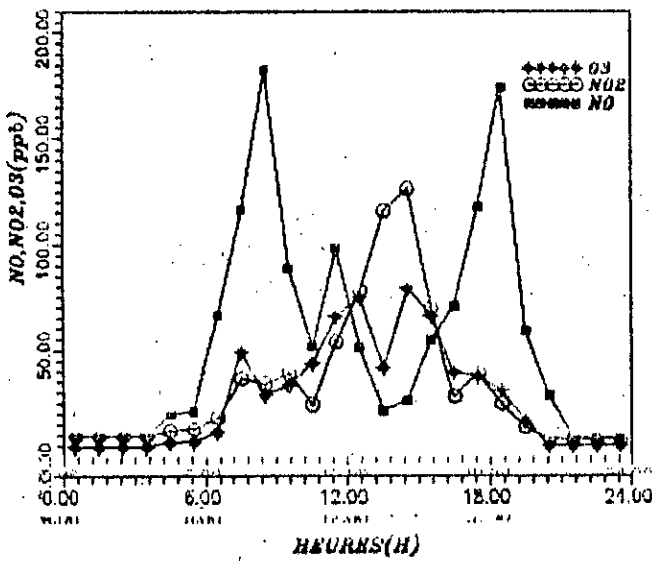


Fig.7d: Mercredi 19/05/93.  
Rue Colonel AMIROUCHE.

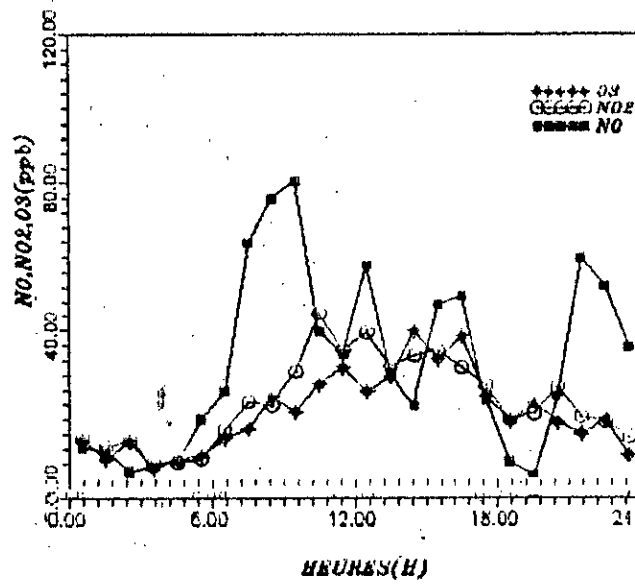


Fig.7c: Dimanche 07/03/93.  
Place du 1er Mai

FIG.7: EVOLUTIONS DES TENEURS HORAIRES EN NO, NO2 et O3.

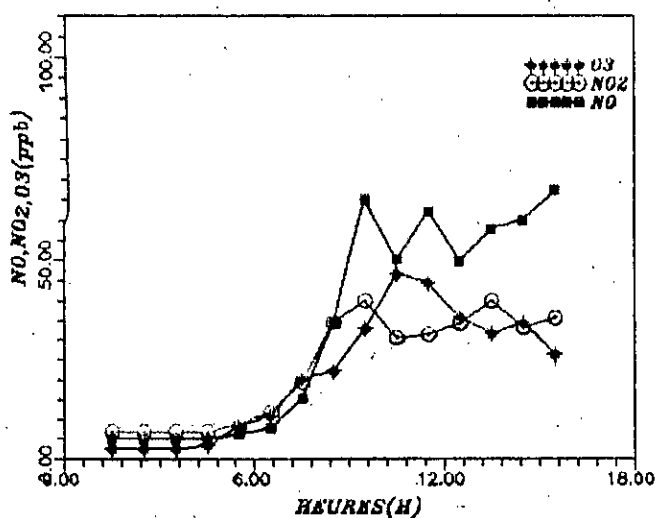


Fig. 8 a 1, Place MAURICE AUDIN  
Jeudi 07/1/93.

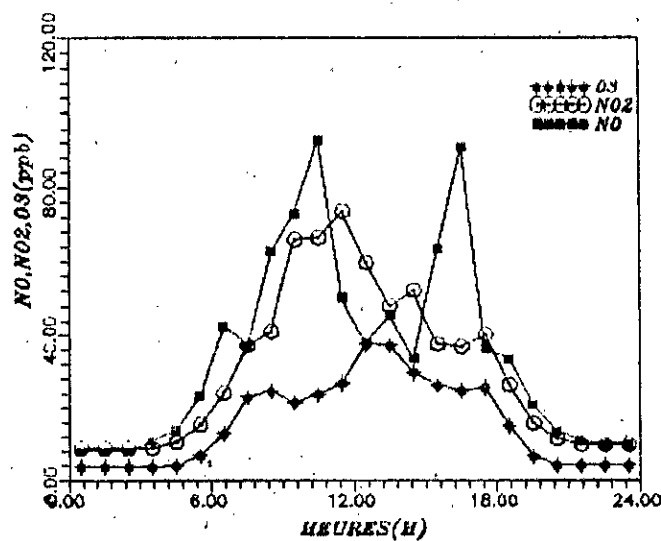


Fig. 8 b 1, Place MAURICE AUDIN  
ALGER Centre  
Dimanche 10/01/93.

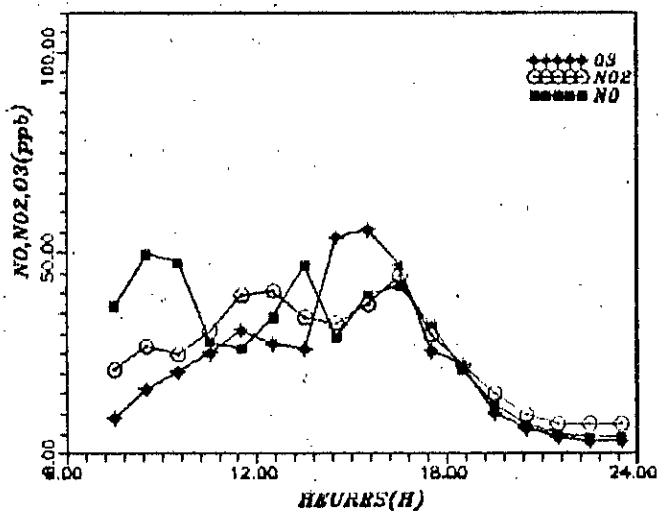


Fig. 8 c 1, Place MAURICE AUDIN  
ALGER Centre  
Samedi 16/01/93.

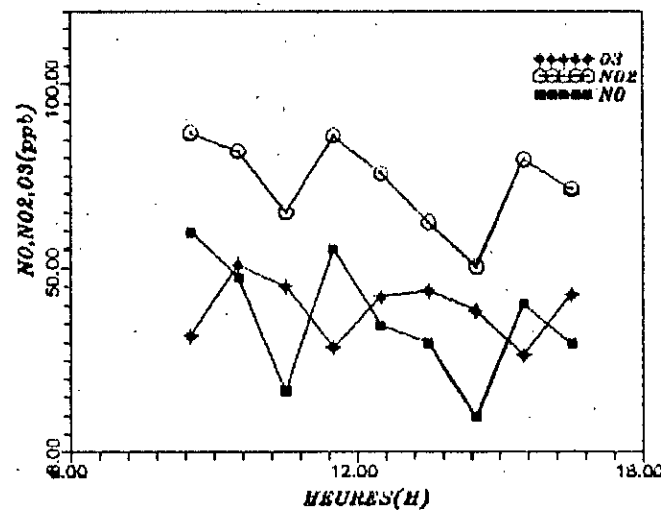


Fig. 8 d Place du 1er MAI  
ALGER centre  
Samedi 30/01/93.

FIG. 8 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

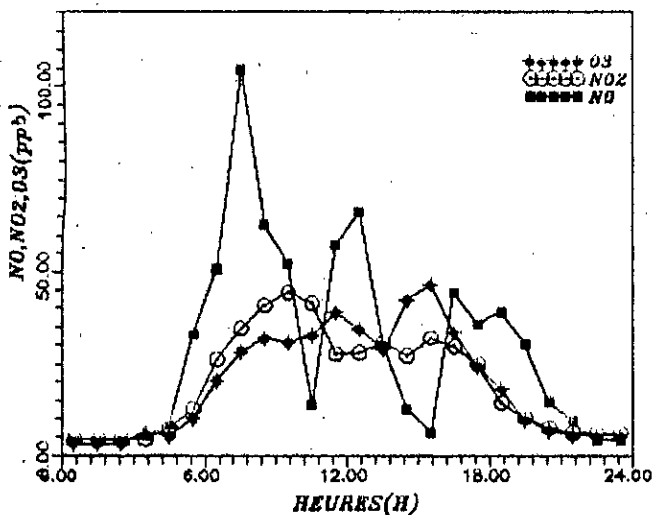


Fig.9a Place du 1er MAI  
ALGER centre  
Lundi 01/02/93.

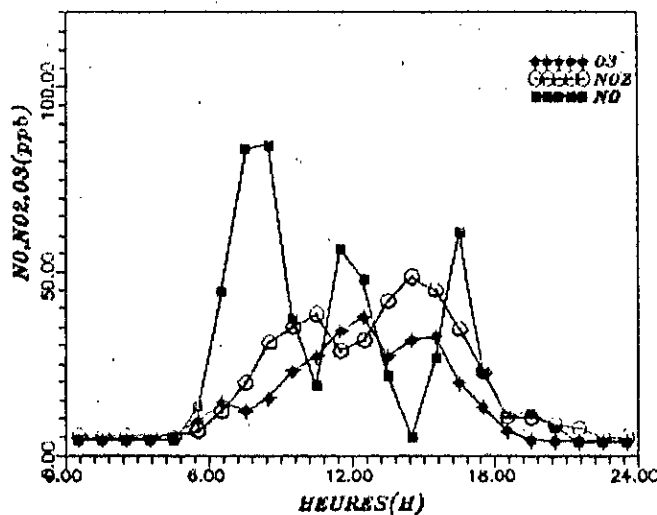


Fig.9b Place du 1er MAI  
ALGER centre  
Dimanche 07/02/93.

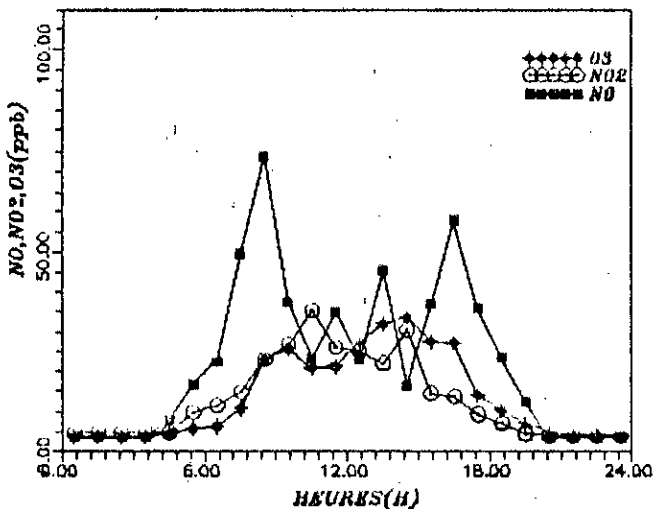


Fig.9c Place du 1er MAI  
ALGER centre  
Lundi 08/02/93.

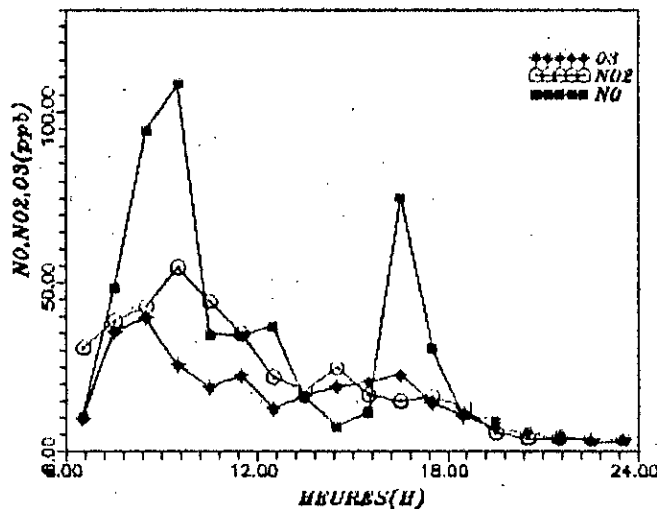


Fig.9d Place du 1er MAI  
ALGER centre  
Mercredi 10/02/93.

FIG.9 EVOLUTIONS DES CONCENTRAIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.



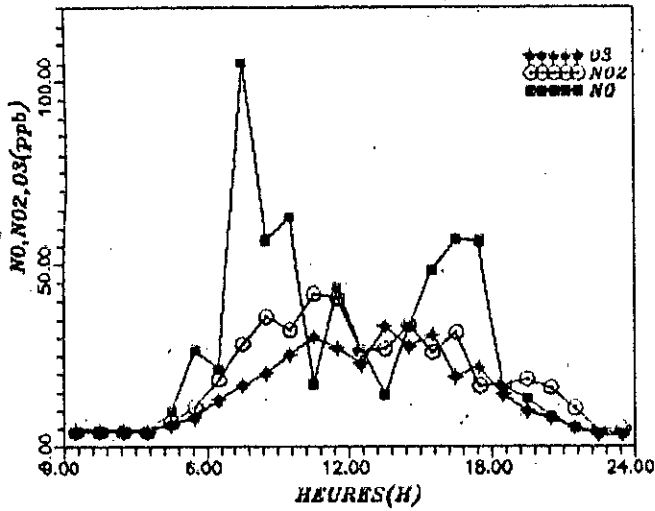


Fig. 10a Place du 1er MAI  
ALGER centre  
Dimanche 14/02/93.

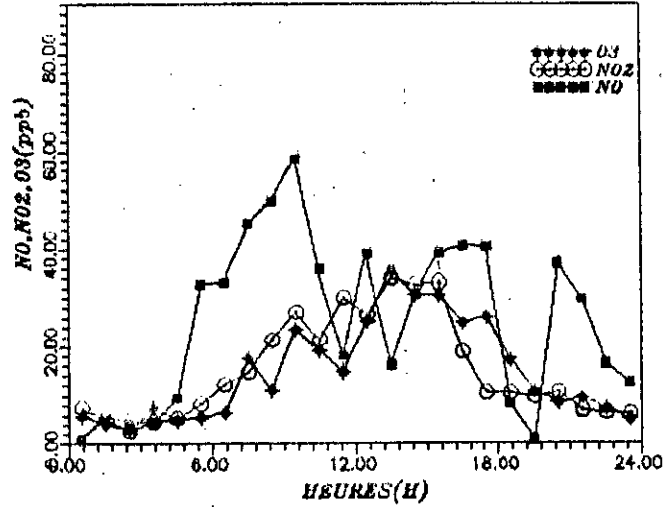


Fig. 10b Place du 1er MAI  
(mois de Ramadhan)  
Mardi 09/03/93.

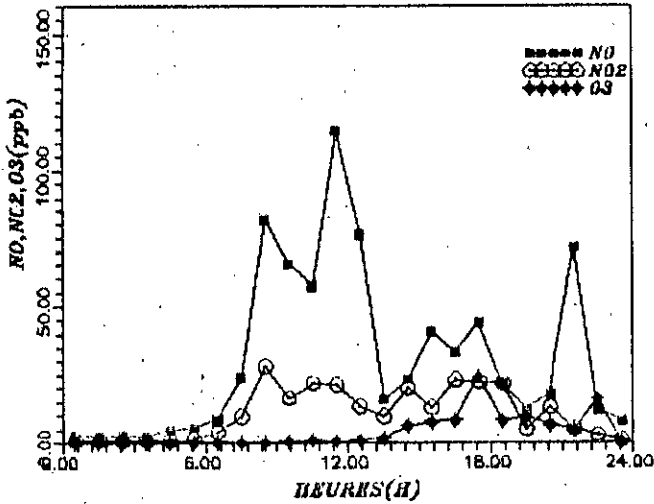


Fig. 10c Rue Ali KHODJA EL BIAR  
Samedi 20/3/93.  
(mois de Ramadhan)

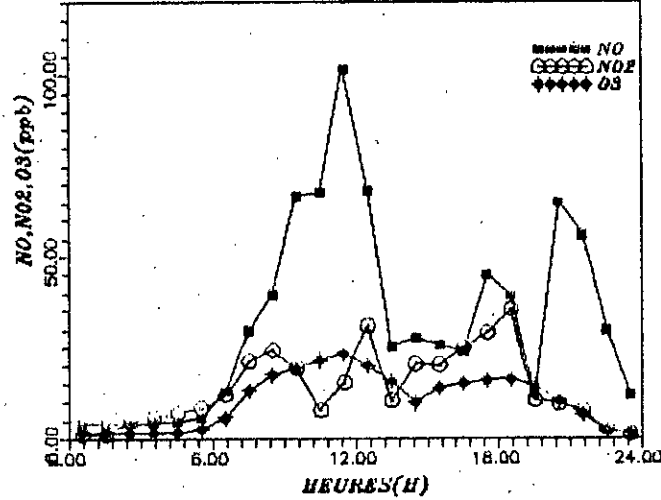


Fig. 10 d Rue Ali KHODJA EL BIAR  
Dimanche 21/3/93.  
(mois de Ramadhan)

FIG.10 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

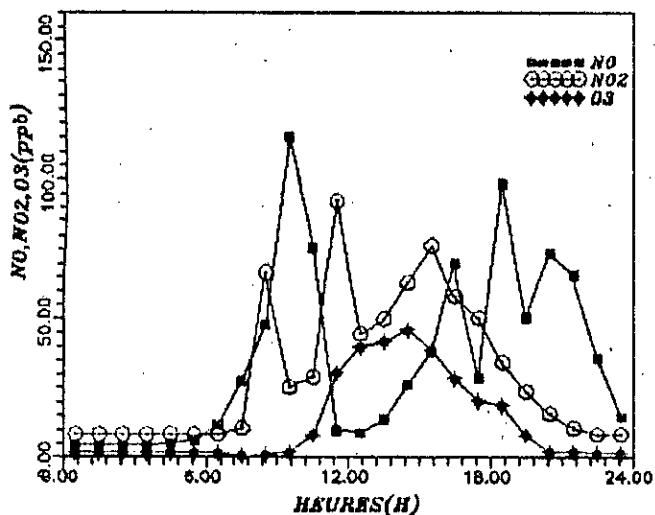


Fig. 11a Rue Ali KHODJA EL BIAR  
Lundi 22/3/93.  
(mois de Ramadhan)

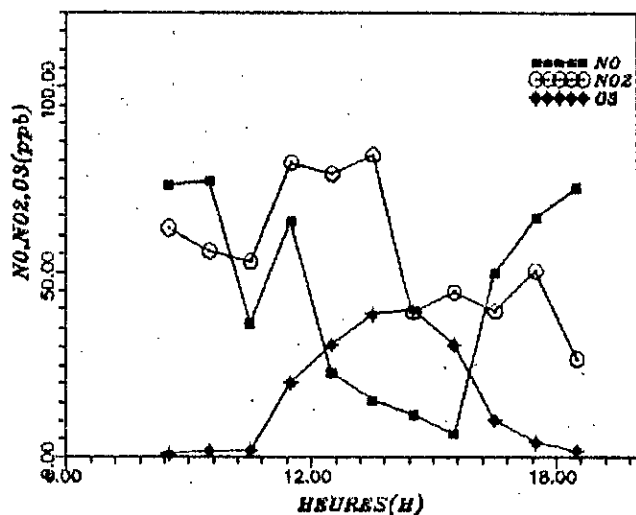


Fig. 11b Rue Ali KHODJA EL BIAR  
Samedi 27/3/93.  
(mois de Ramadhan)

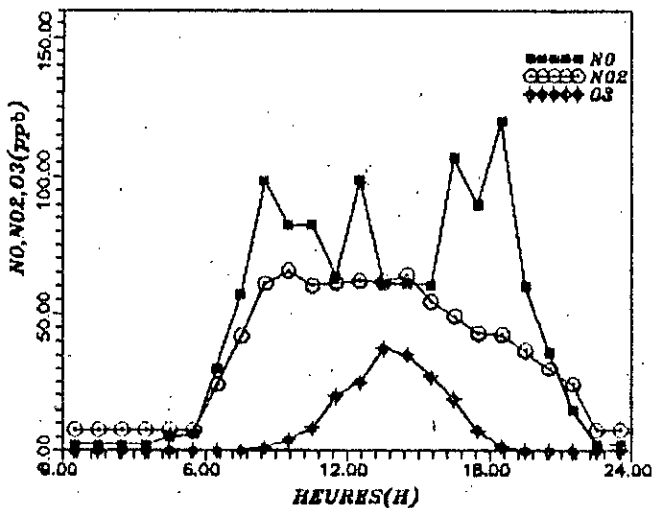


Fig. 11c Rue Ali KHODJA  
EL BIAR  
Dimanche 28/3/93.

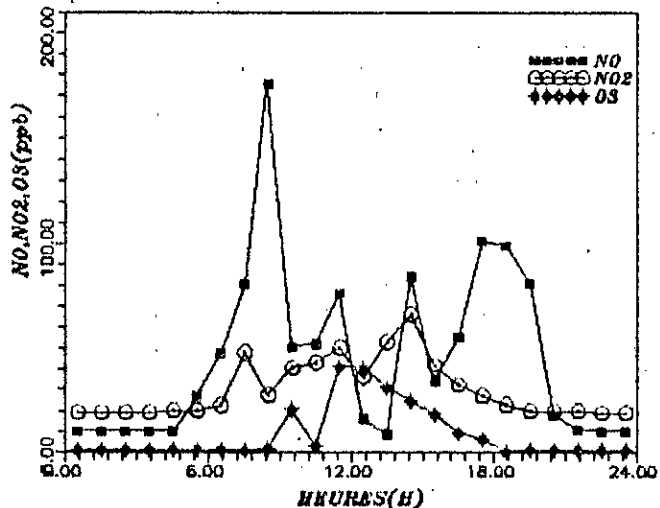


Fig. 11d Rue Ali KHODJA  
EL BIAR  
Lundi 29/3/93.

FIG. 11 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

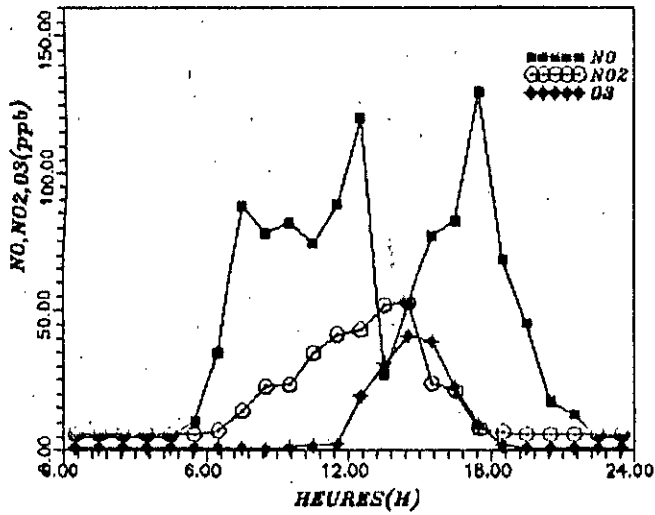


Fig. 12 a Rue Ali KHODJA  
EL BIAR  
Mercredi 31/3/93.

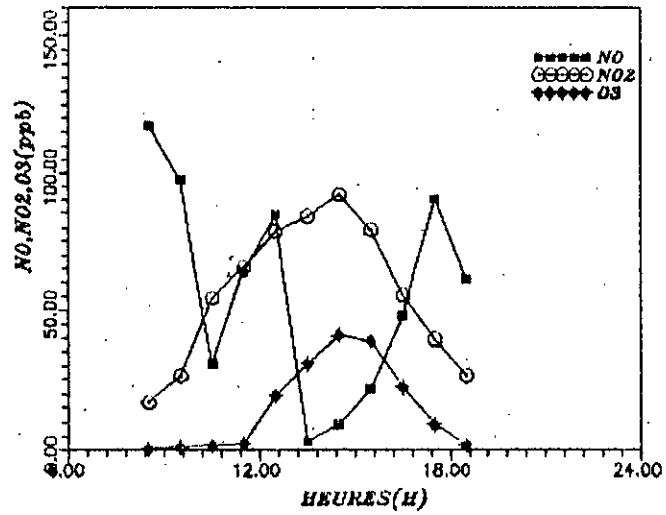


Fig. 12 b Rue Ali KHODJA  
EL BIAR  
Samedi 3/4/93.

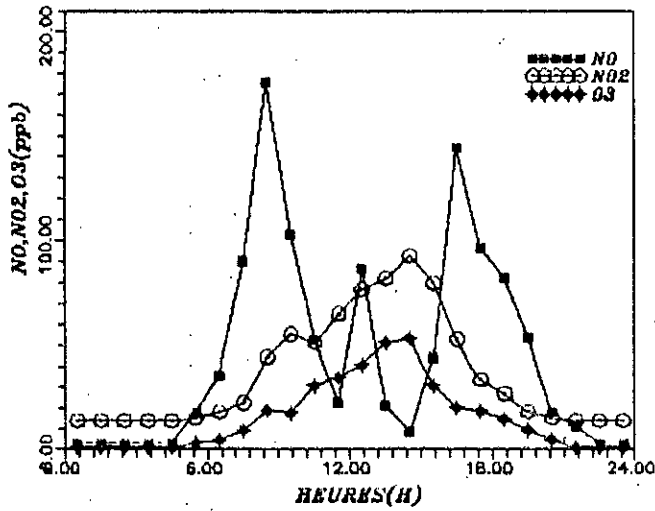


Fig. 12 c Rue Ali KHODJA  
EL BIAR  
Dimanche 4/4/93.

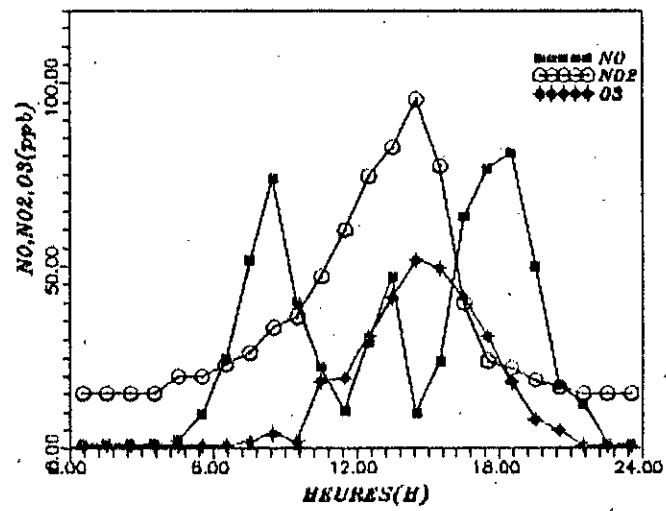


Fig. 12 d Rue Ali KHODJA  
EL BIAR  
Lundi 05/04/93.

FIG. 12 EVOLUTIONS DES CONCENTRAIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

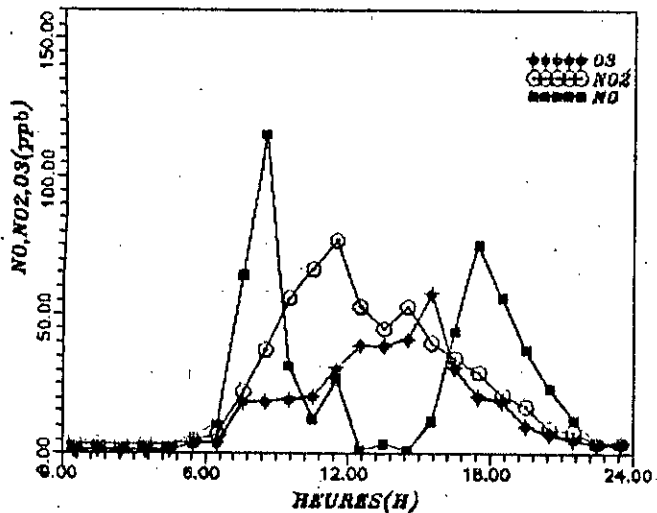


Fig. 13a Rue Ali KHODJA  
EL BIAR  
Mardi 06/04/93.

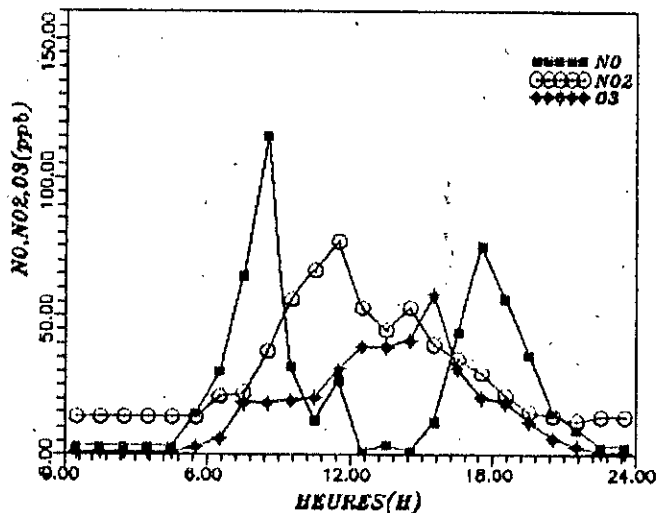


Fig. 13 b Rue Ali KHODJA  
EL BIAR  
Mercredi 7/4/93.

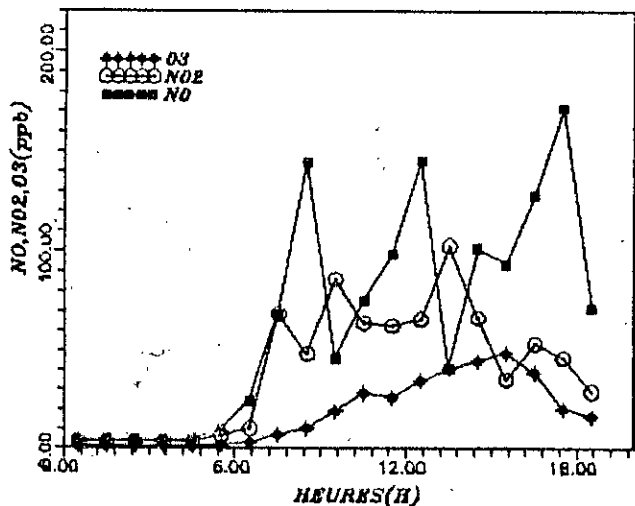


Fig. 13 c Rue Ali KHODJA  
EL BIAR  
Jeudi 08/04/93.

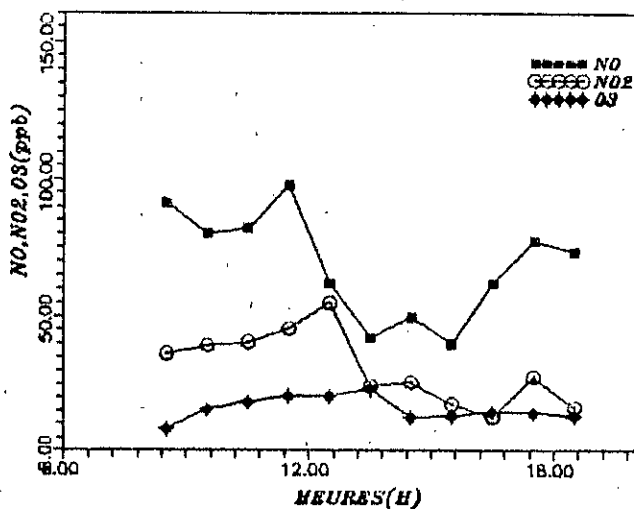


Fig. 13 d Rue DIDOUCHE Mourad  
ALGER centre  
Lundi 19/04/93.

FIG.13 EVOLUTIONS DES CONCENTRAIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

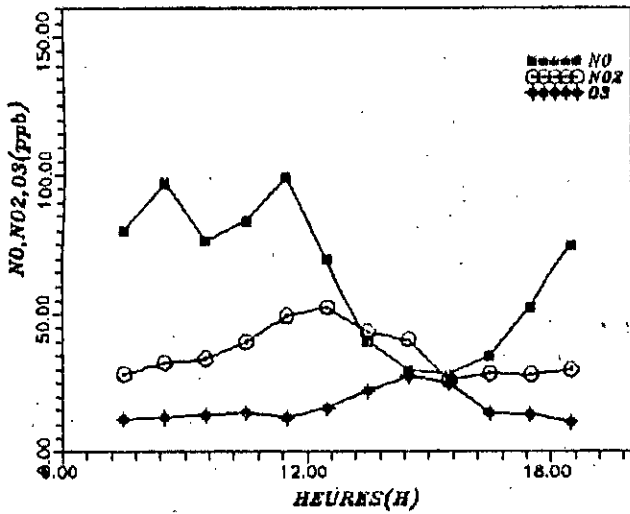


Fig. 14a Rue DIDOUCHE Mourad  
ALGER centre  
Mardi 20/4/93.

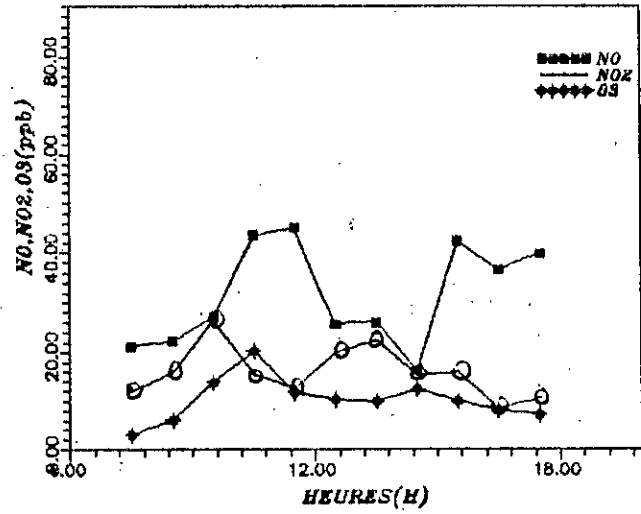


Fig. 14b Rue DIDOUCHE Mourad  
ALGER centre  
Jeudi 22/4/93.

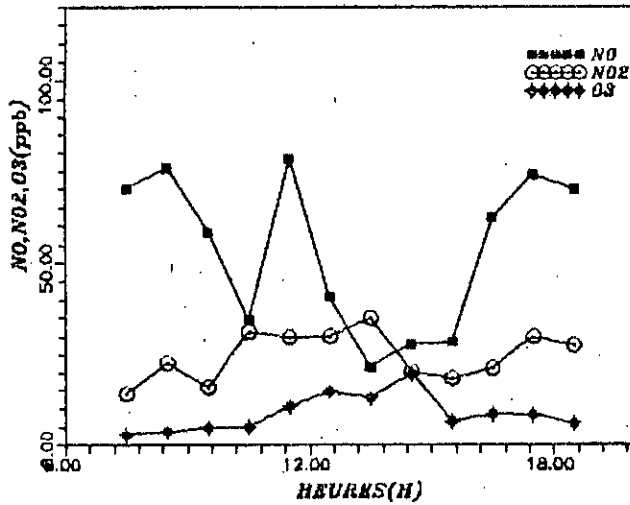


Fig. 14c Rue DIDOUCHE Mourad  
ALGER centre  
Samedi 24/4/93.

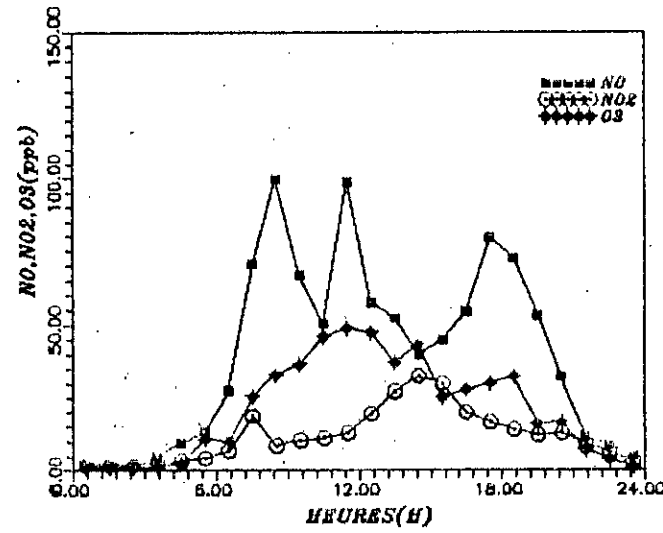


Fig. 14d Rue DIDOUCHE Mourad  
ALGER centre  
Lundi 26/4/93.

FIG. 14 EVOLUTIONS DES CONCENTRAIIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

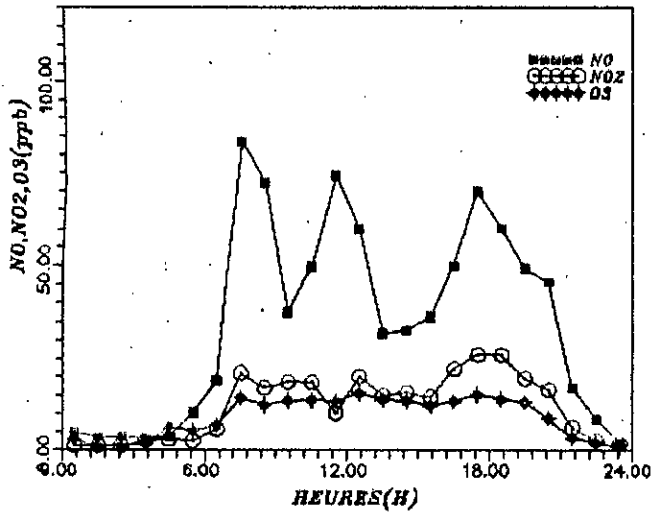


Fig. 15a Rue DIDOUCHE Mourad  
ALGER centre  
Mardi 27/4/93.

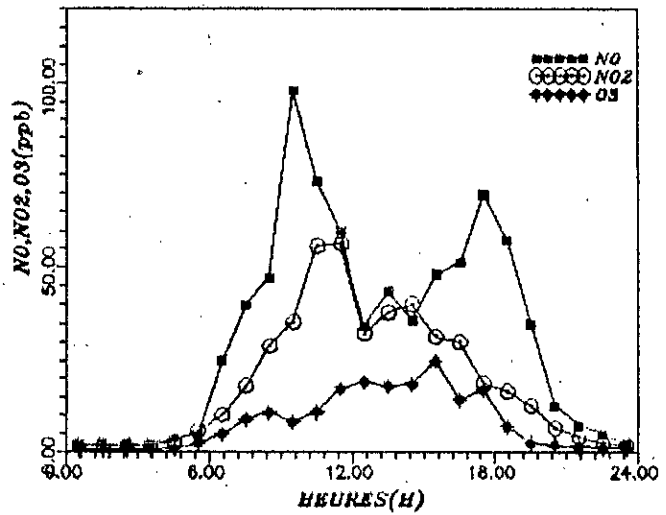


Fig. 15b Rue DIDOUCHE Mourad  
ALGER centre  
Jeudi 29/4/93.

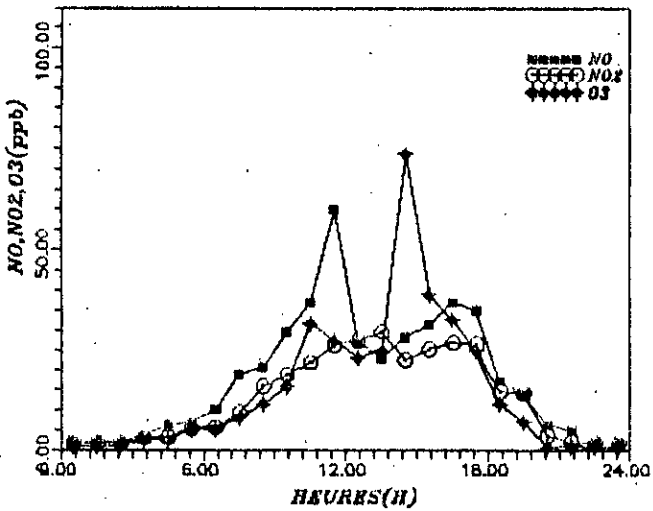


Fig. 15c Rue DIDOUCHE Mourad  
ALGER centre  
Vendredi 30/4/93.

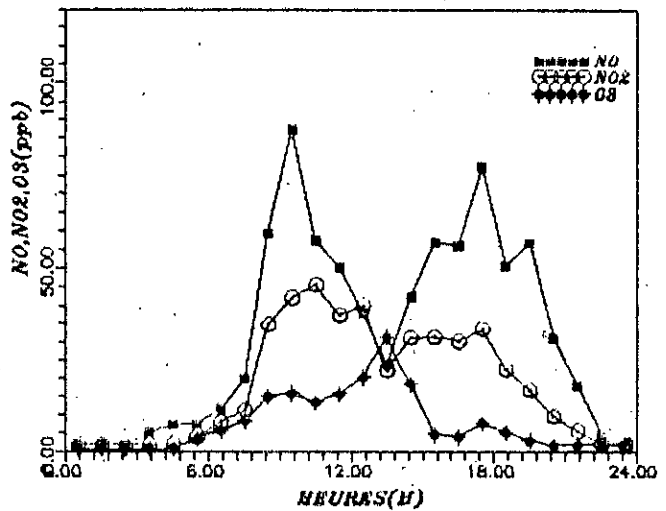


Fig. 15d Rue DIDOUCHE Mourad  
ALGER centre  
Samedi 01/05/93.

FIG.15 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

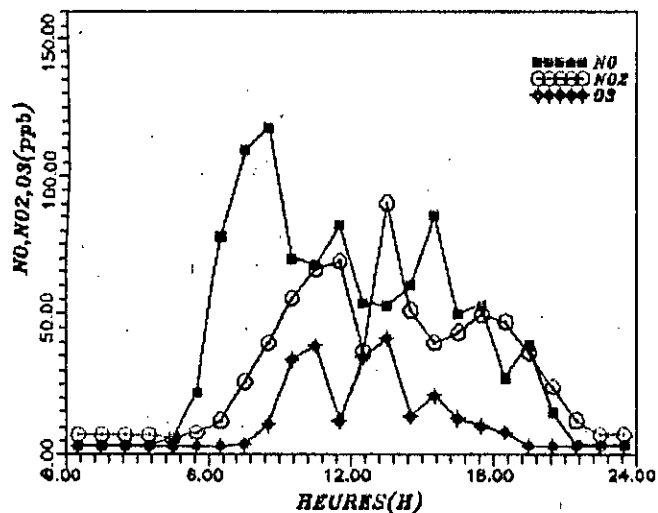


Fig. 16a Rue DIDOUCHE Mourad  
ALGER centre  
Dimanche 02/5/93.

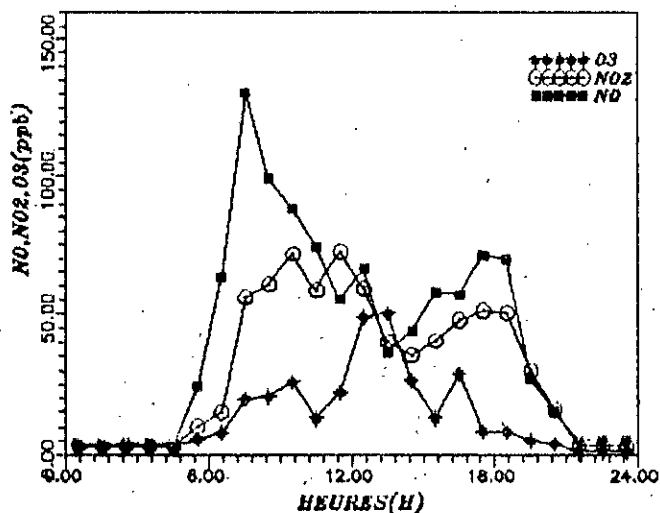


Fig. 16b Rue DIDOUCHE Mourad  
ALGER centre  
Lundi 03/5/93.

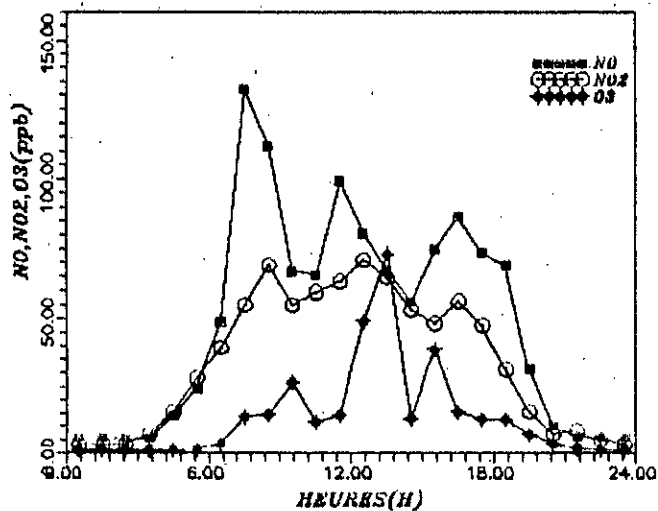


Fig. 16c Rue DIDOUCHE Mourad  
ALGER centre  
Mardi 04/05/93.

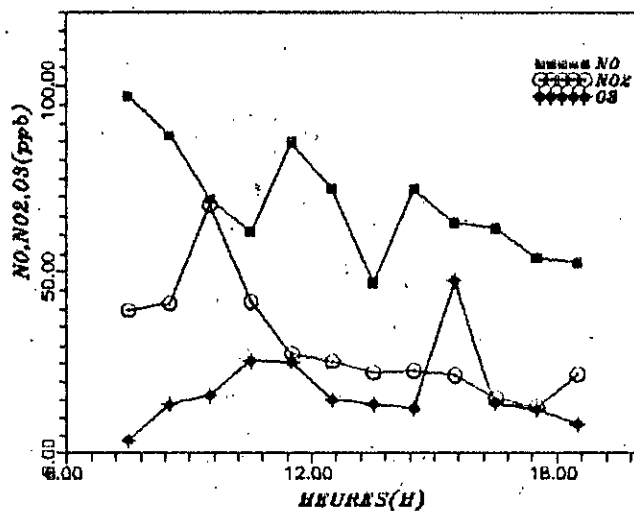


Fig. 16d Rue DIDOUCHE Mourad  
ALGER centre  
Mercredi 05/05/93.

**FIG. 16 EVOLUTIONS DES CONCENTRAIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.**

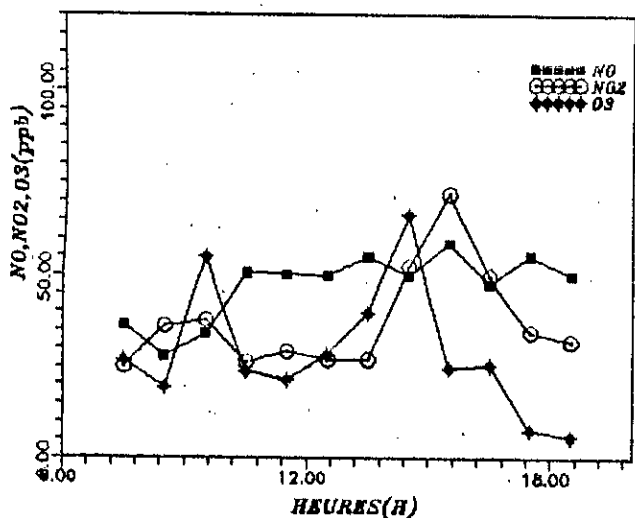


Fig. 17a Rue colonel AMIROUCHE  
ALGER centre  
Lundi 10/05/93.

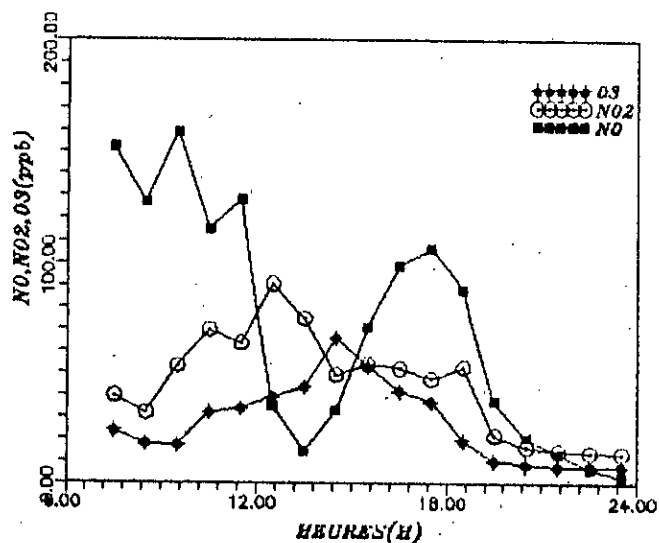


Fig. 17b Rue Colonel AMIROUCHE  
ALGER centre  
Mardi 11/5/93.

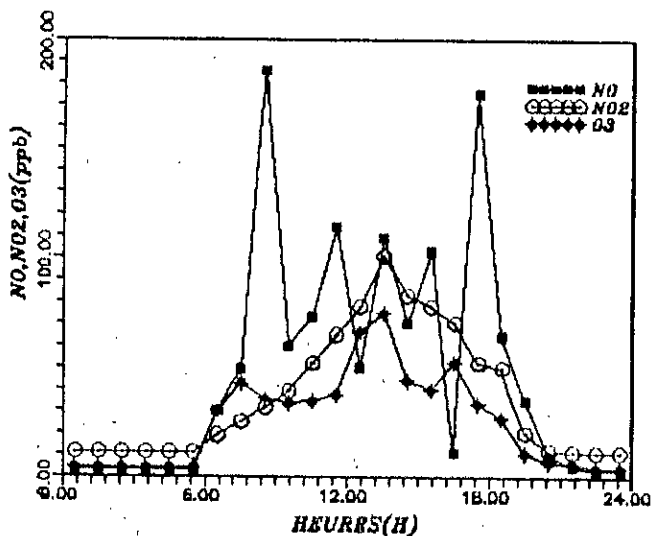


Fig. 17c Rue Colonel AMIROUCHE  
ALGER centre  
Mercredi 12/5/93.

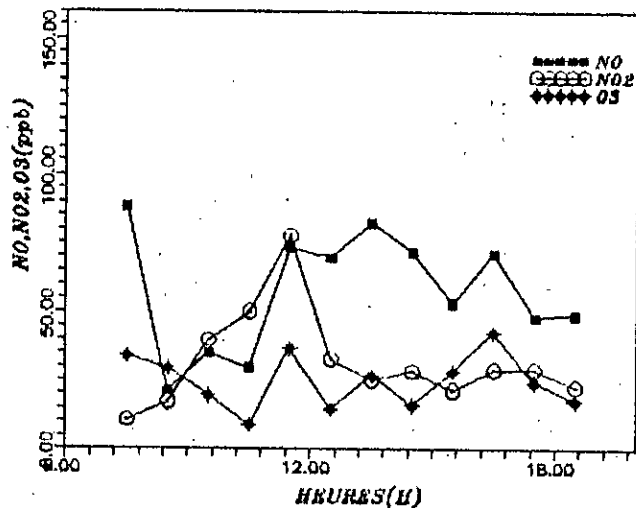


Fig. 17d Rue Colonel AMIROUCHE  
ALGER centre  
Samedi 15/5/93.

FIG.17 EVOLUTIONS DES CONCENTRAIIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.



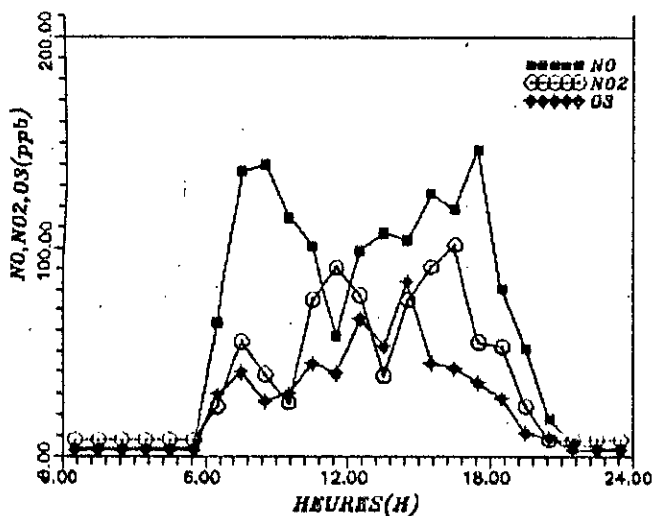


Fig. 18 a Rue Colonel AMIROUCHE  
ALGER centre  
Dimanche 16/5/93.

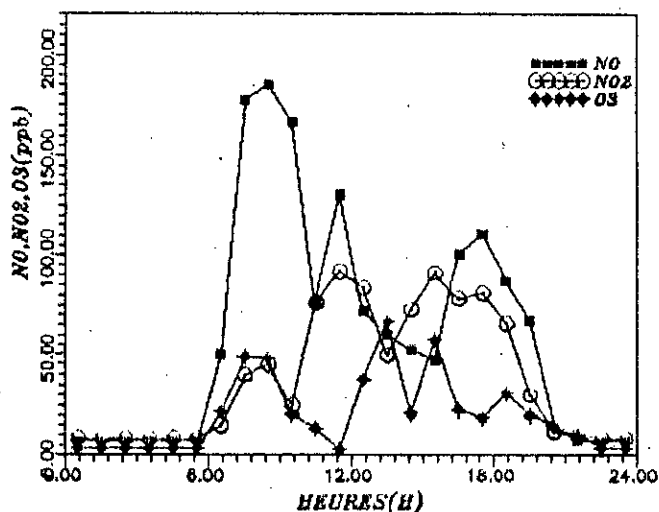


Fig. 18 b Rue Colonel AMIROUCHE  
ALGER centre  
Lundi 17/5/93.

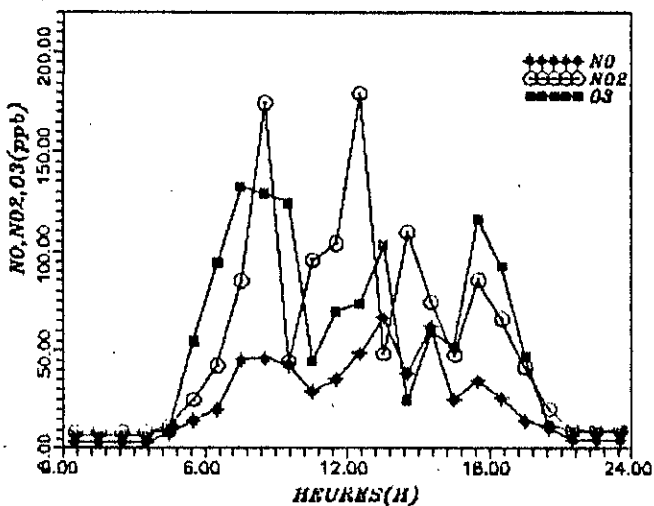


Fig. 18 c Rue Colonel AMIROUCHE  
ALGER centre  
Mardi 18/5/93.

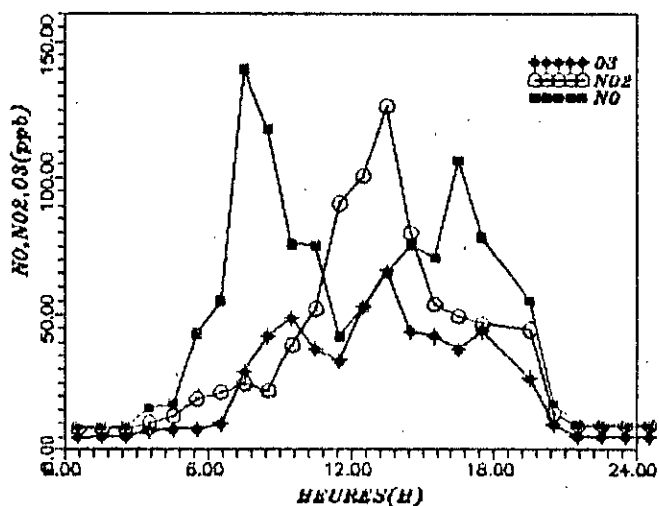


Fig. 18 d Rue Colonel AMIROUCHE  
ALGER centre  
Jeudi 20/5/93.

FIG.18 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

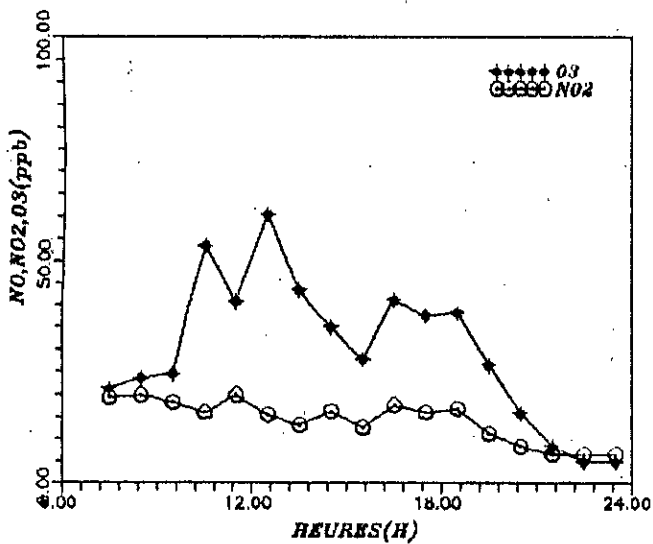


Fig. 19a DAR EL BEIDA  
Samedi 15/05/93.

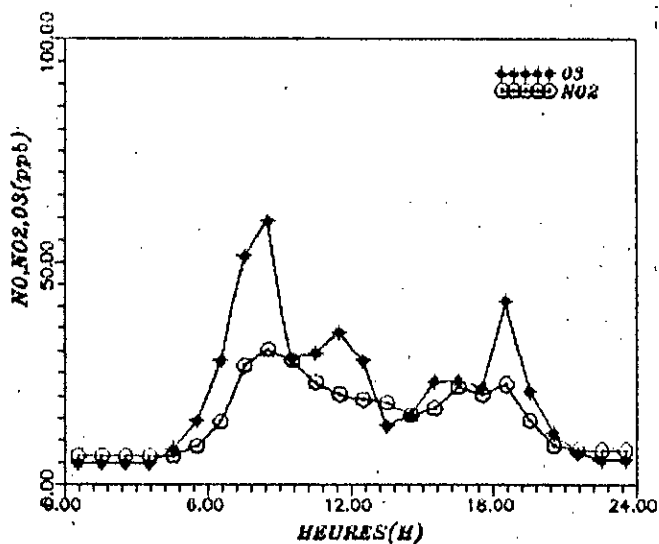


Fig. 19b DAR EL BEIDA  
Dimanche 16/05/93.

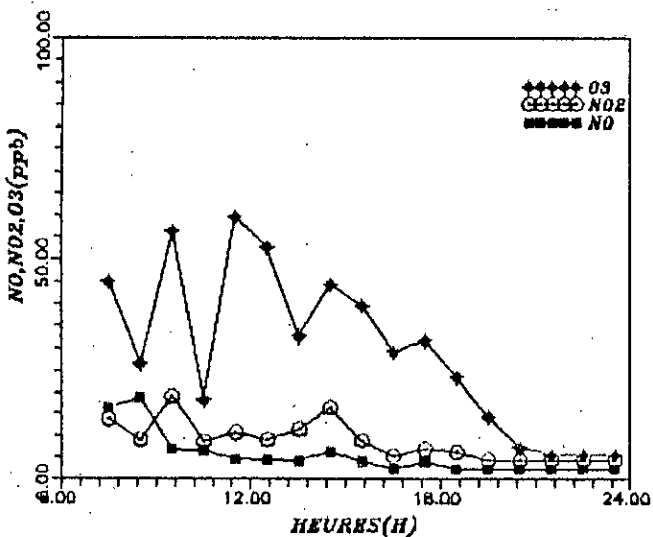


Fig. 19c DAR EL BEIDA  
Jeudi 20/05/93.

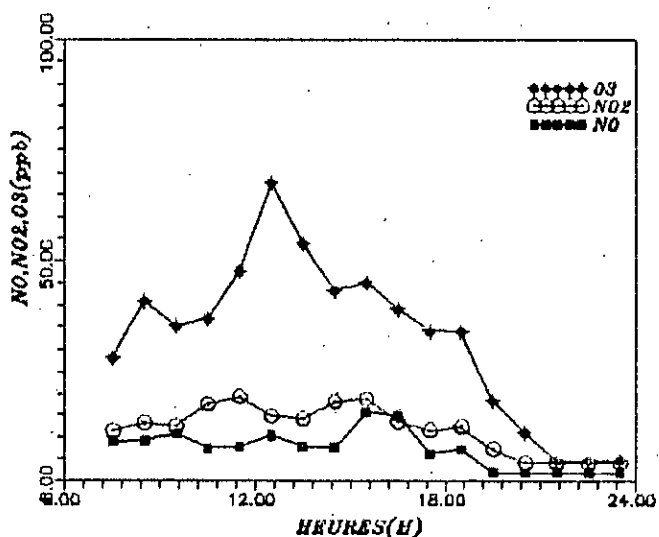


Fig. 19d DAR EL BEIDA  
Dimanche 23/05/93.

FIG. 19 EVOLUTIONS DES CONCENTRAIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

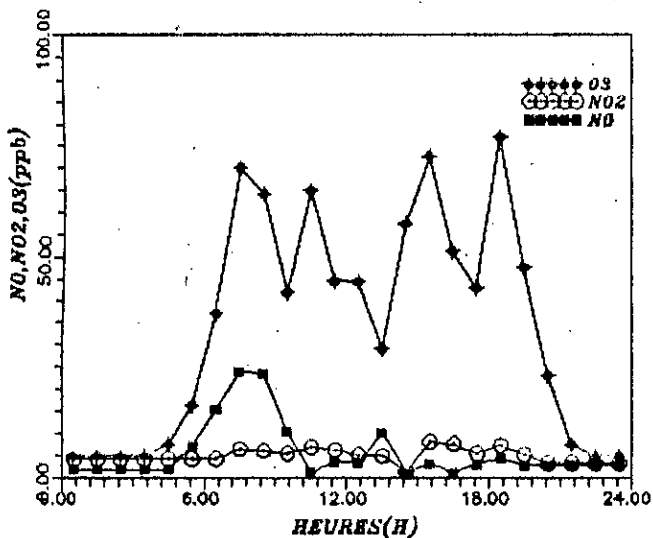


Fig.20a DAR EL BEIDA  
Mardi 25/05/93.

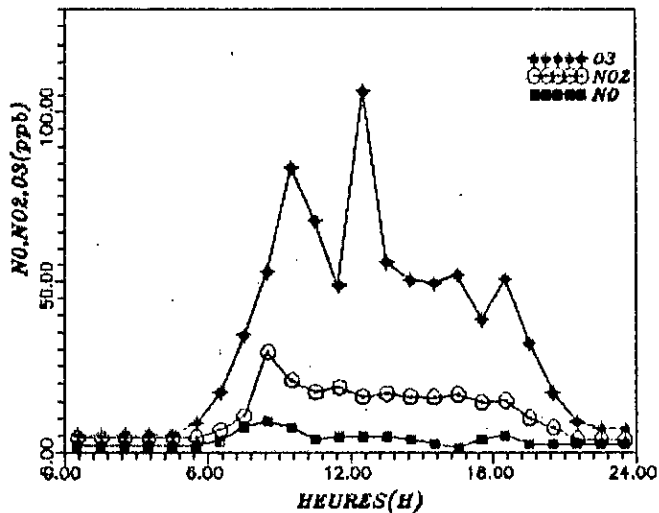


Fig.20b DAR EL BEIDA  
Jeudi 27/05/93.

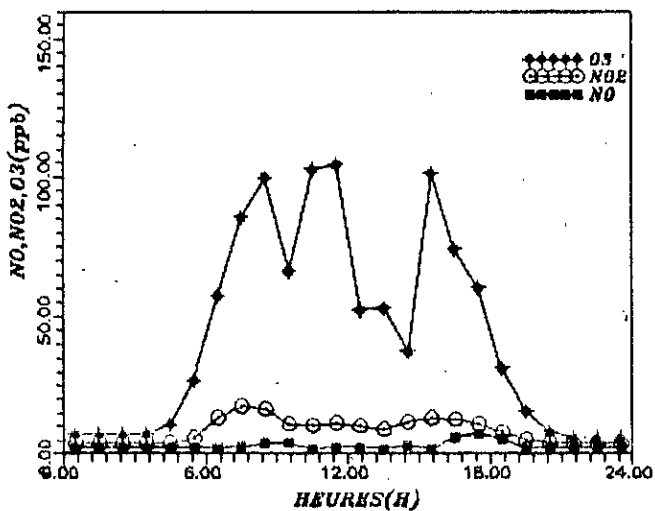


Fig.20c DAR EL BEIDA  
Vendredi 28/05/93.

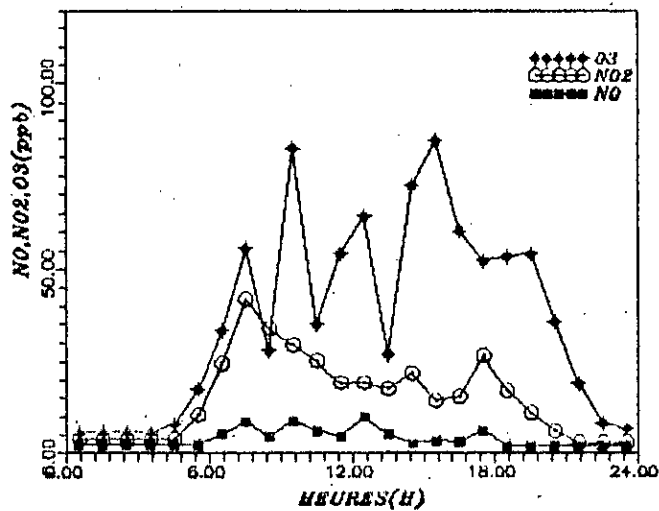


Fig.20d DAR EL BEIDA  
Samedi 29/05/93.

FIG.20 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

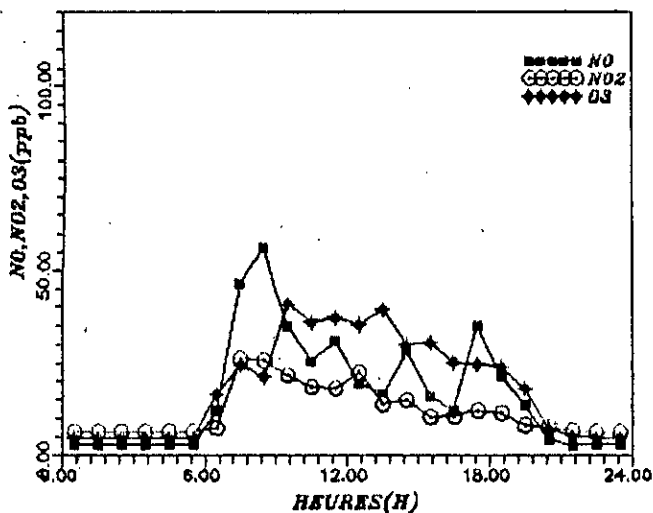


Fig. 21a Rue Colonel AMIROUCHE  
ALGER centre  
Dimanche 6/6/93.

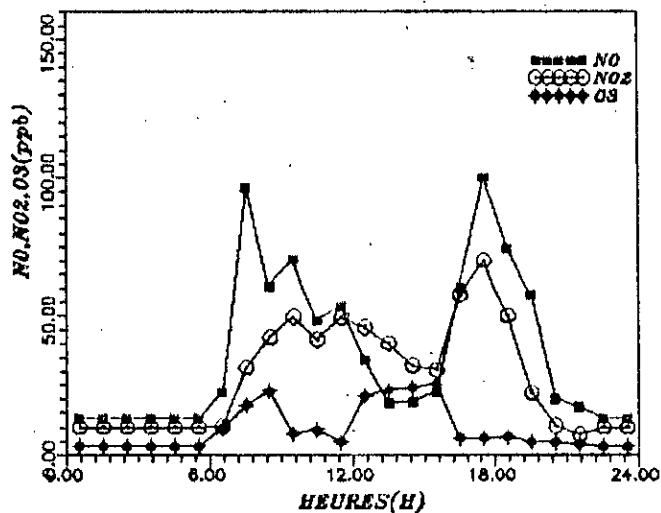


Fig. 21b Rue Colonel AMIROUCHE  
ALGER centre  
Mardi 08/6/93.

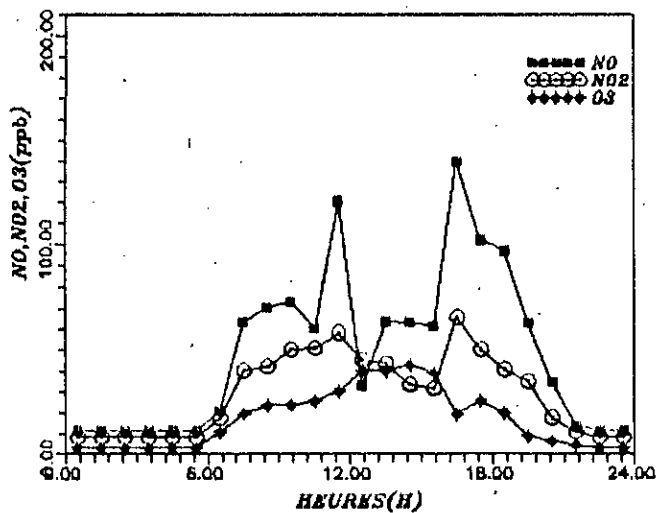


Fig. 21c Rue Colonel AMIROUCHE  
ALGER centre  
Mercredi 9/6/93.

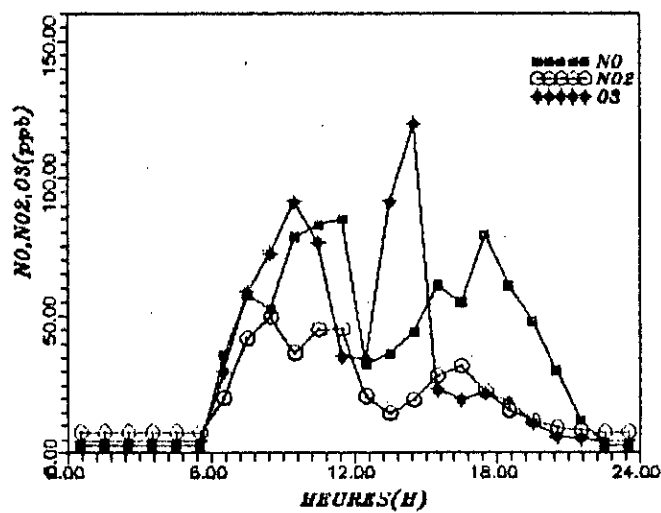


Fig. 21d Rue Colonel AMIROUCHE  
ALGER centre  
Jeudi 10/6/93.

FIG. 21 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

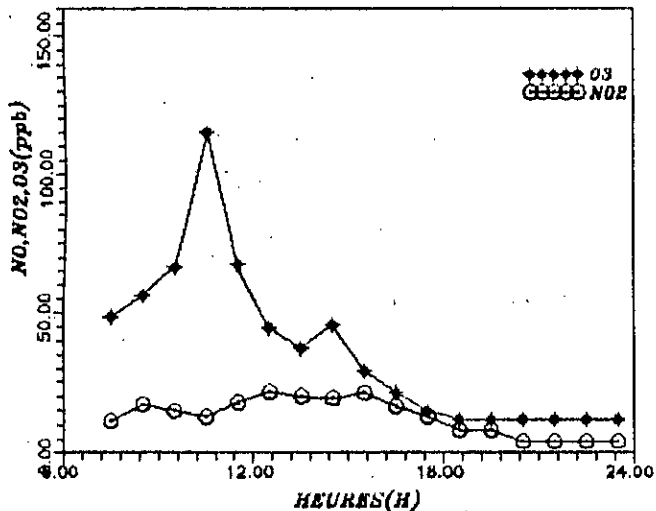


Fig. 22 a DAR EL BEIDA  
Lundi 12/07/93.

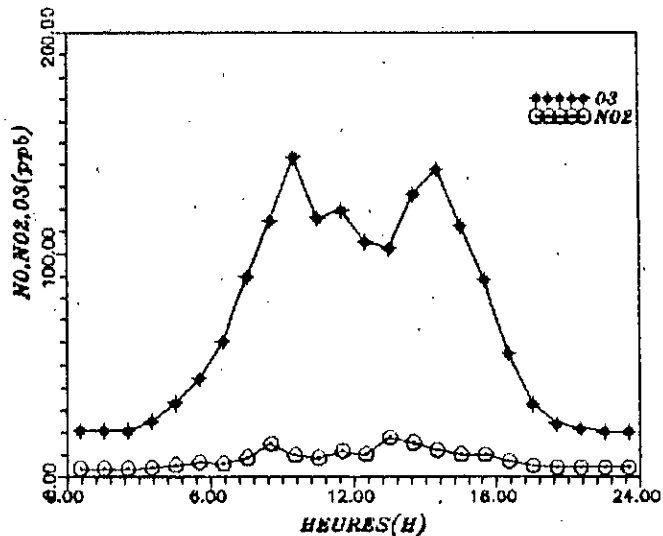


Fig. 22 b DAR EL BAIDA  
Mercredi 14/07/93.

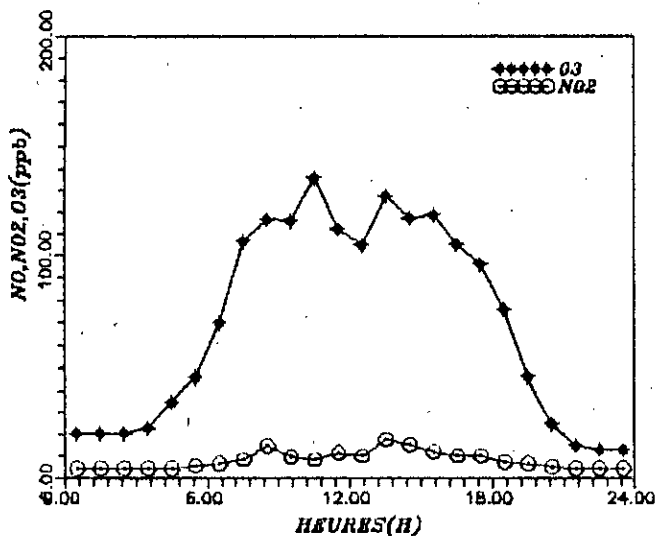


Fig. 22 c DAR EL BEIDA  
Jeudi 15/07/93.

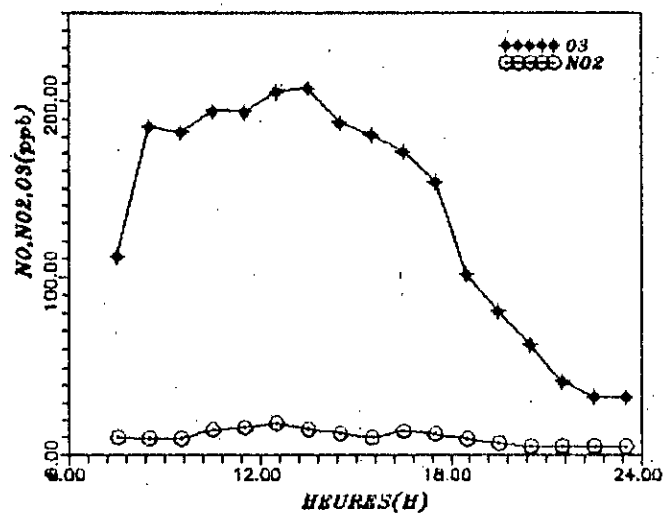


Fig. 22 d DAR EL BEIDA  
Samedi 17/7/93.

FIG. 22 EVOLUTIONS DES CONCENTRAIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

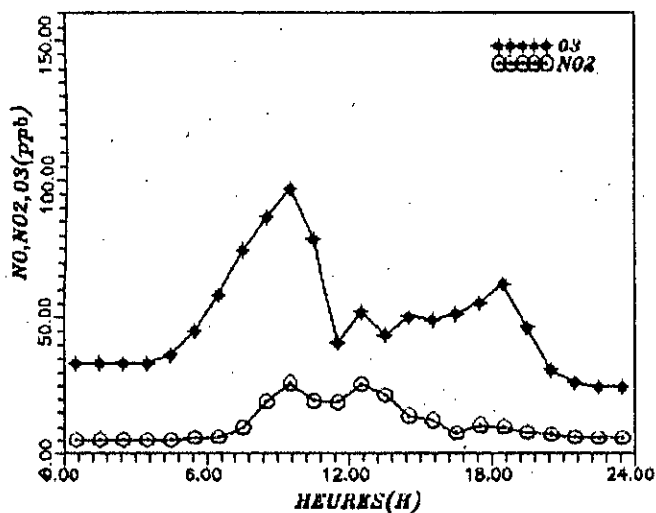


Fig. 23a DAR EL BEIDA  
Dimanche 18/07/93.

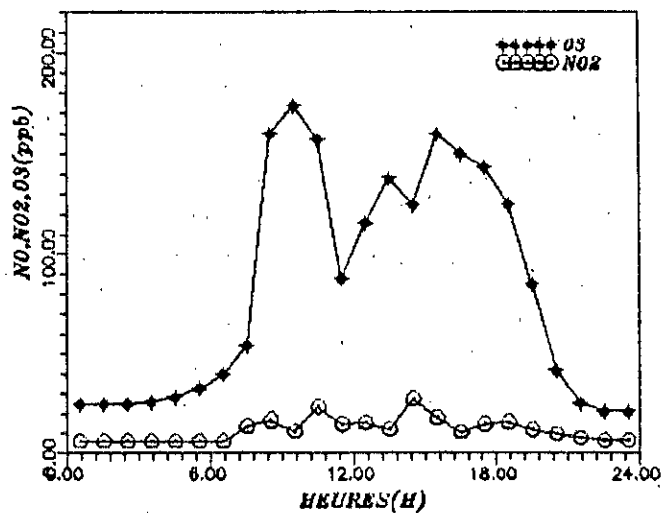


Fig. 23b DAR EL BEIDA  
Lundi 19/07/93.

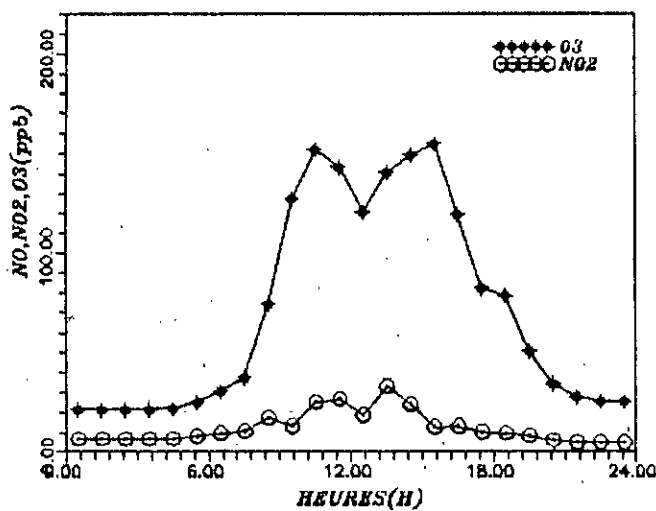


Fig. 23c DAR EL BEIDA  
Mardi 20/07/93.

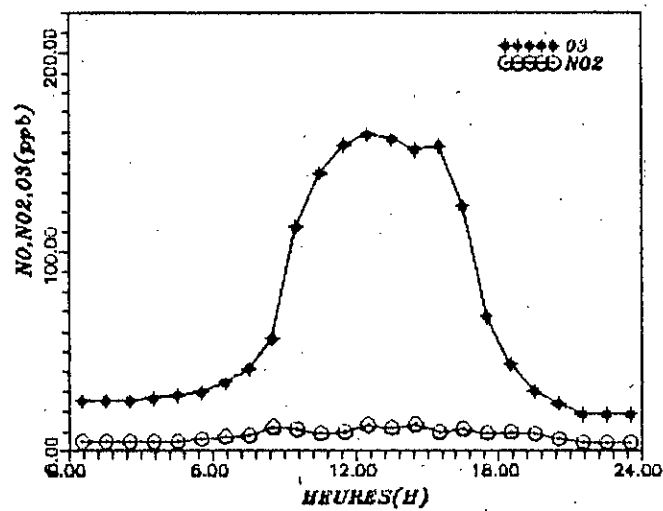


Fig. 23d DAR EL BEIDA  
Mercredi 21/07/93.

**FIG.23 EVOLUTIONS DES CONCENTRAIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.**

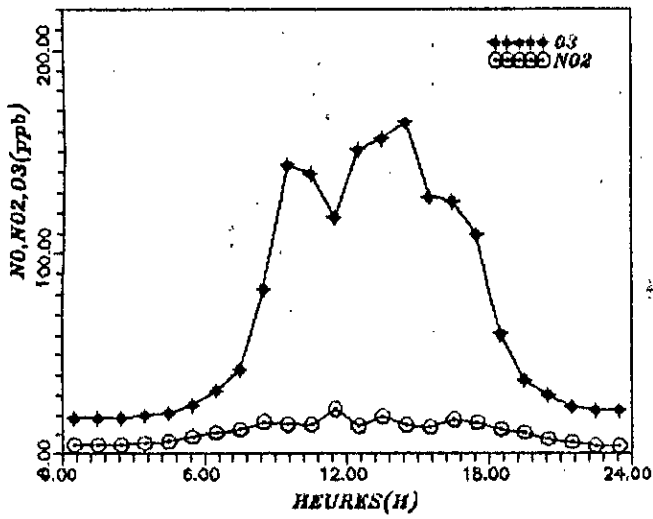


Fig. 24a DAR EL BEIDA  
Jeudi 22/07/93.

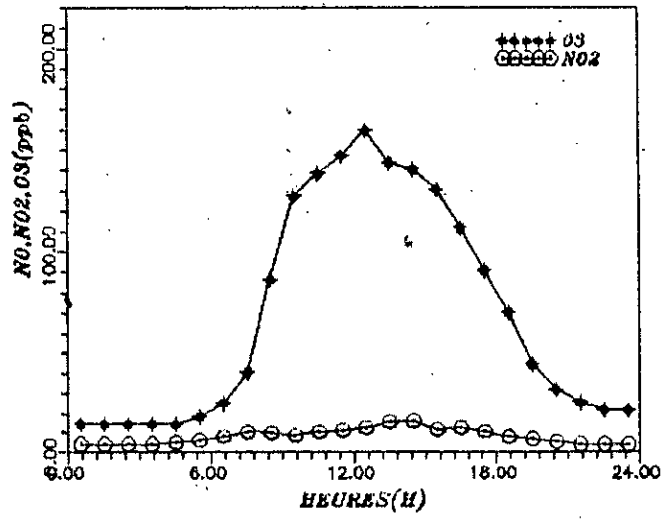


Fig. 24b DAR EL BEIDA  
Samedi 24/07/93.

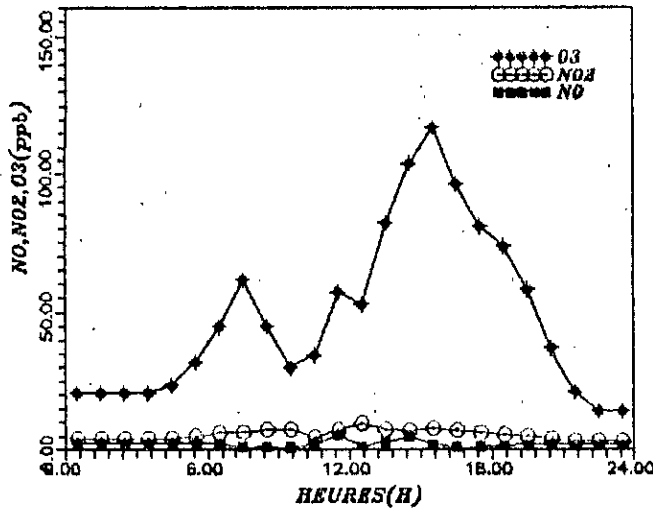


Fig. 24c KOUBA ENHYD  
Lundi 02/08/93.

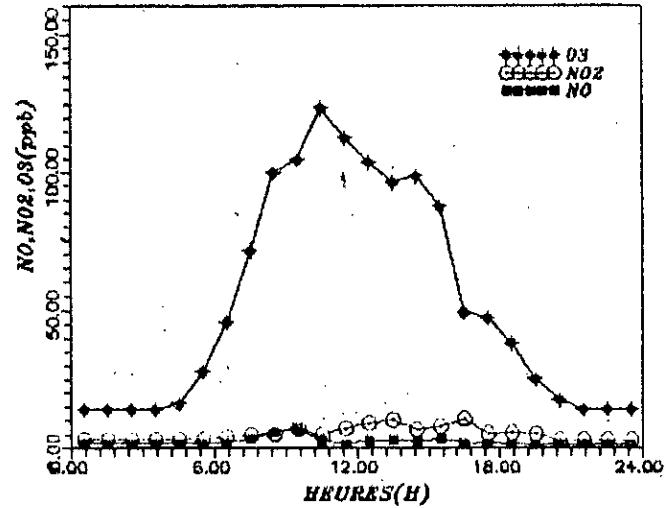


Fig. 24d KOUBA ENHYD  
Mardi 03/08/93.

FIG.24 EVOLUTIONS DES CONCENTRAIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

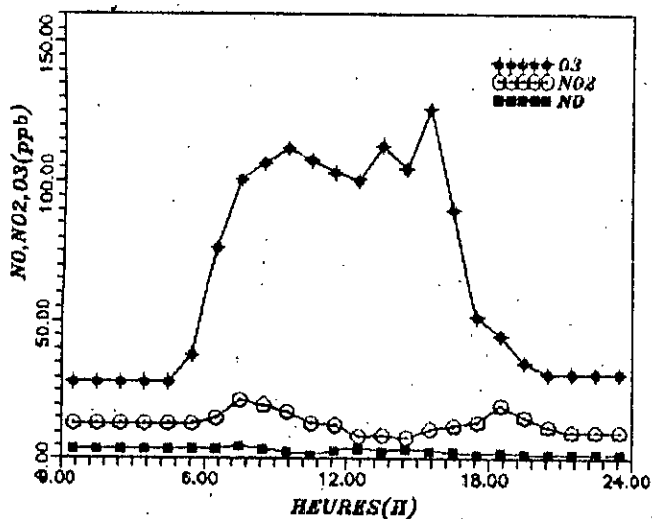


Fig. 25a KOUBA ENHYD  
Samedi 07/08/93.

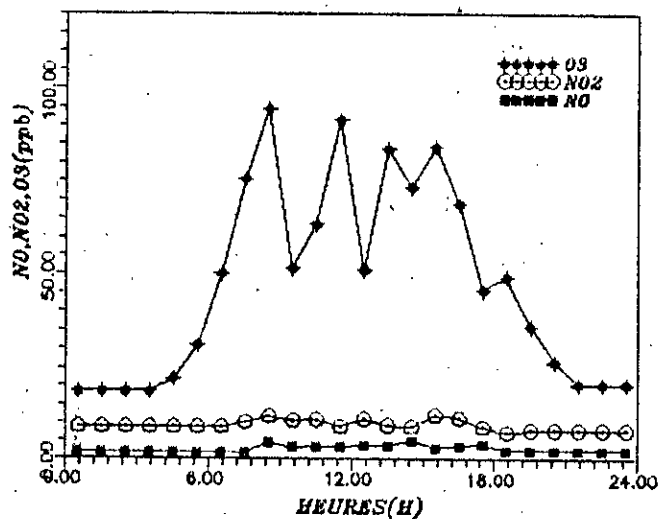


Fig. 25b KOUBA ENHYD  
Lundi 09/08/93.

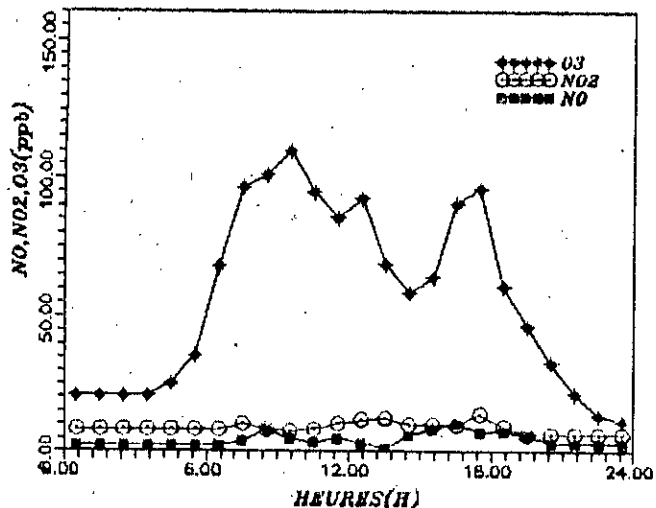


Fig. 25c KOUBA ENHYD  
Mardi 10/08/93.

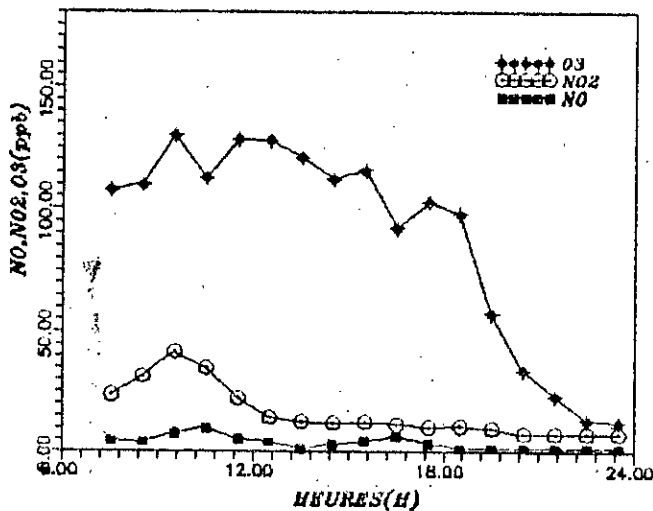


Fig. 25d KOUBA ENHYD  
Jeudi 12/08/93.

FIG. 25 EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.



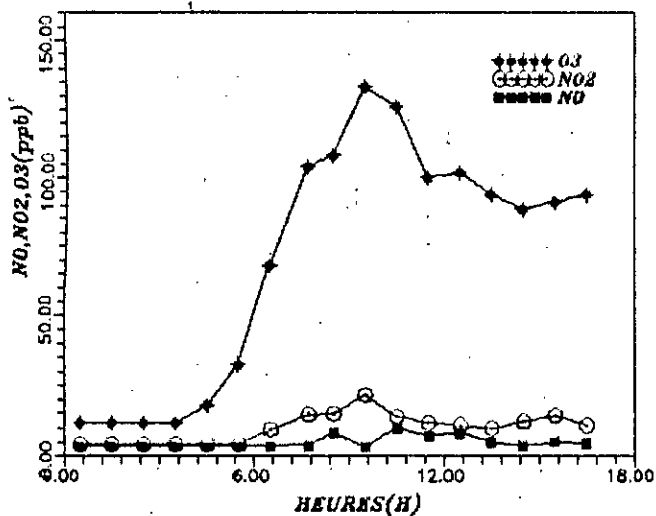


Fig. 26a KOUBA ENHYD  
Samedi 14/08/93.

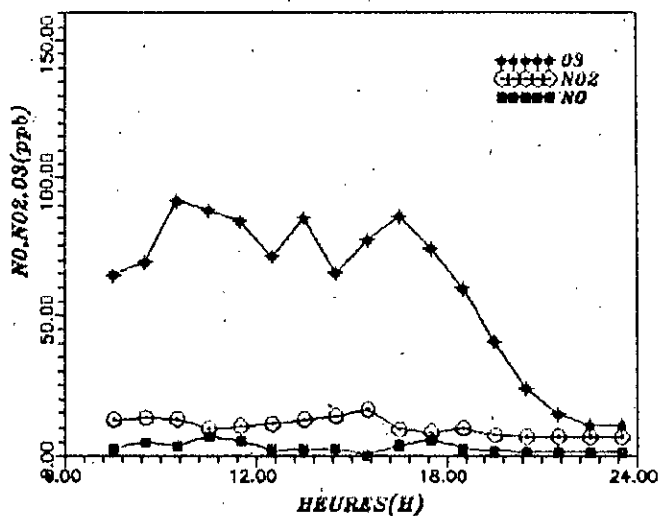


Fig. 26b KOUBA ENHYD  
Dimanche 15/08/93.

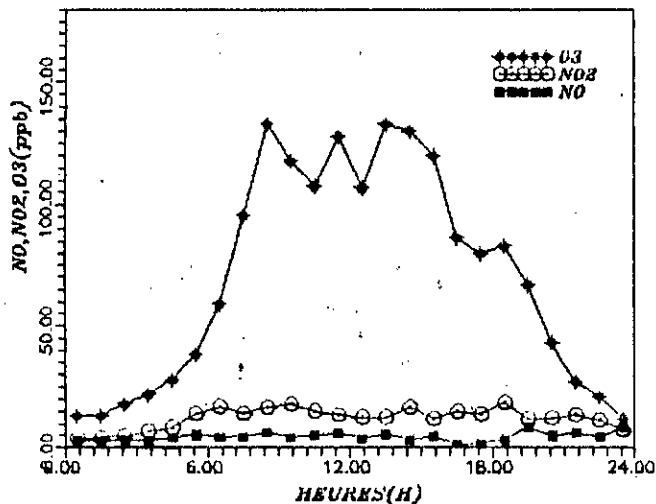


Fig. 26c EL MADANIA  
Jeudi 19/08/93.

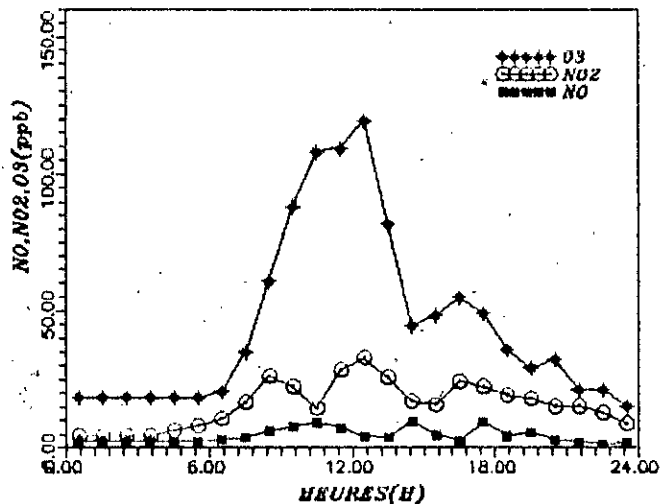


Fig. 26d EL MADANIA  
Samedi 21/08/93.

FIG. 26 EVOLUTIONS DES CONCENTRAIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

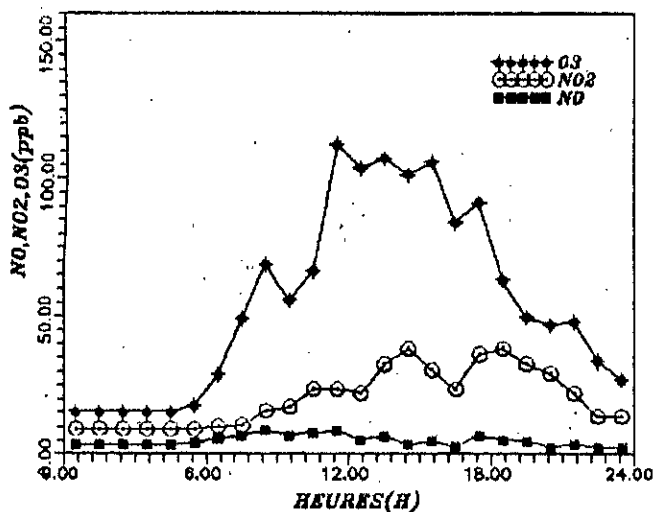


Fig. 27a EL MADANIA  
Dimanche 22/08/93.

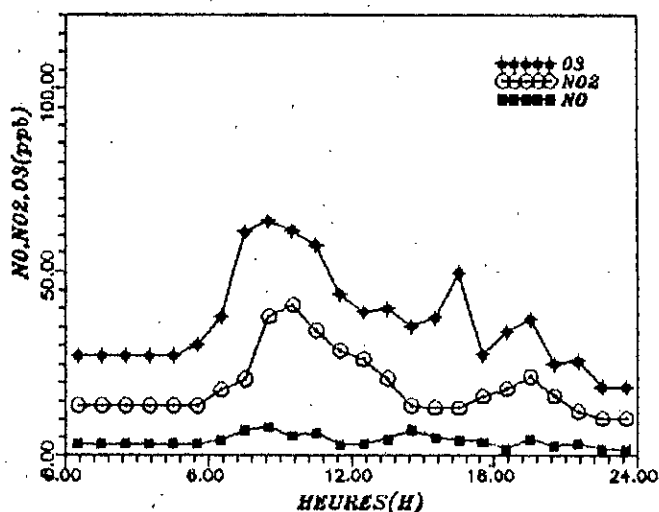


Fig. 27b EL MADANIA  
Lundi 23/08/93.

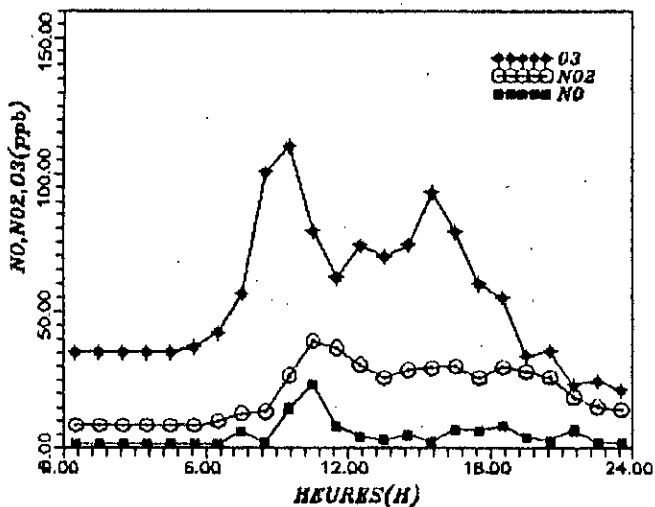


Fig. 27c EL MADANIA  
Mercredi 25/08/93.

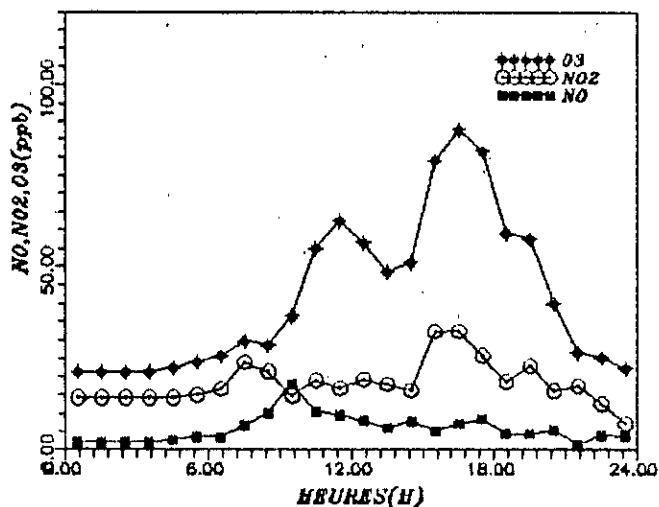


Fig. 27d EL MADANIA  
Jeudi 26/08/93.

FIG.27 EVOLUTIONS DES CONCENTRAIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

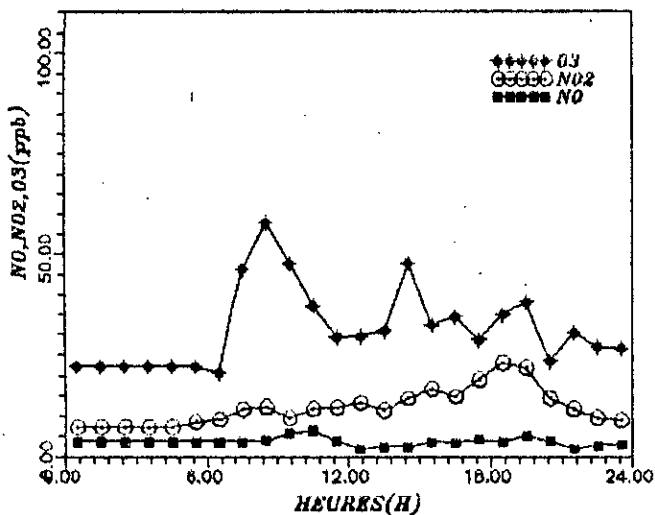


Fig. 28a EL MADANIA  
Vendredi 27/08/93.

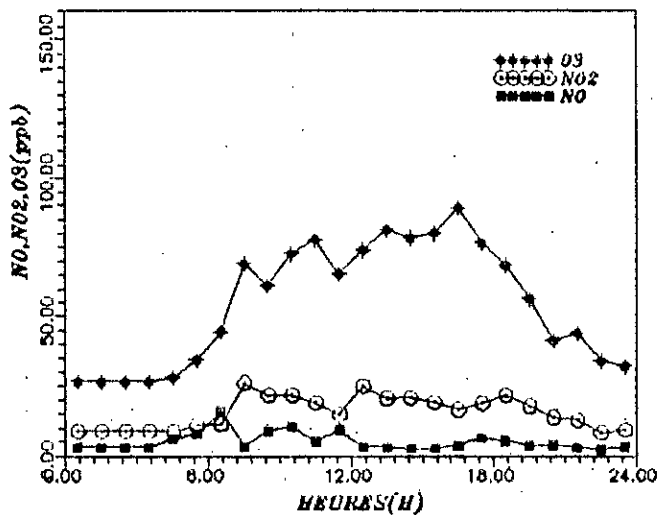


Fig. 28b EL MADANIA  
Samedi 28/08/93.

FIG.28 EVOLUTIONS DES CONCENTRAIONS HORAIRES  
EN OXYDES D'AZOTE ET EN OZONE.

## ***ANNEXE 3***

## Quelques Notions Statistiques

La moyenne (mean): c'est une caractéristique de base d'un échantillon  $X_i$ ,  $i = 1, N$ . Son estimateur  $X$  est donné par:

$$X = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i$$

$N$  étant la taille de l'échantillon.

La moyenne mesure la tendance centrale de la série.

La variance: son estimateur est donné par:

$$S^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - X)^2$$

qui est utilisé généralement pour les échantillons dont la taille est supérieure à 30.

Ecart-type (standard déviation): C'est la racine carrée de la variance.

Coefficient de variation (C.V): C'est le rapport  $S/X$

La variance, l'écart-type et le Coefficient de variation mesurent la dispersion des  $X_i$  autour de la moyenne.

Coefficient d'asymétrie - Coefficient d'aplatissement:

Le Coefficient d'asymétrie d'une série (Skewness) est donné par:

$$g = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - X)^3}{S^3}$$

Le Coefficient d'aplatissement (Kurtosis) est donné par:

$$B = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - X)^4}{S^4}$$

Ces coefficients mesurent la dissymétrie et l'aplatissement des courbes densité de probabilité.

Pour une répartition symétrique:

- Le Coefficient d'asymétrie est nul (loi de Gauss).
- Le Coefficient d'aplatissement est égal à 3.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) F.RAMADE, Elements d'écologie: écologie fondamentale, Mc Graw-Hill, Paris, 1984.
- 2) M.BARNEA et I.URSU, Pollution et protection de l'atmosphère, Ed. EYROLLES, Paris, 1974.
- 3) A.C.STERN, D.B.TURNER, R.W.BOUBEL, D.L.FOX, Fundamentals of air pollution, 2nd ed, Academic press, 1984.
- 4) B.FESTY, F.COVIAUX, Y.LE MOULLEC, A.MOUILLESEAUX, Aperçu des différents aspects des pollutions atmosphériques. T.S.M. L'eau, N°6, 1988, pp. 330-335.
- 5) J.P.DETRIE, La pollution atmosphérique, Dunod, Paris, 1969.
- 6) Office Fédéral de la protection de l'environnement, Emissions des polluants de l'air provenant des sources naturelles en Suisse, Les cahiers de l'environnement, N° 75, Berne, 1987.
- 7) DUTREPPE - GRISANT, N., La pollution de l'air, Ed. CEBEDOC, Belgique, 1972.
- 8) P.CHOVIN, Formation, transformations, dosages des oxydes d'azote NOx. "la pollution par les oxydes d'azote". La documentation Française, Ed.Paris, 1974.
- 9) R.KERBACHI, Cours de pollution atmosphérique, ENP 1990.
- 10) A.C.STERN, Air pollutants, their transformation and transport, Third ed., vol I, Academic press, 1976.
- 11) O.C.D.E, Organisation de coopération et de développement économique, transport et environnement, 1988.
- 12) R.JOUMARD, Pollution et transport, conférence E.N.P, 1992.

- 24) C.ELICHEGARAY, La pollution photochimique, Rapport de L'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), Paris, 1991.
- 25) O.M.S, photochemical oxidants, environmental Health criteria, 7, Geneve, 1979.
- 26) G.TOUPANCE, L'ozone dans la basse troposphère: Théorie et pratique, Poll. atmos., Janvier-Mars 1988, pp.32-42.
- 27) E.C.TUAZON, A.M.WINER et J.N.PITTS, J. Env.Sci.Tech., Vol.15, p. 1232., 1981.
- 28) J.C.DECHAUX et al., L'épisode Européen de "Smog photochimique" de Septembre 1982, Etude sur terrain, Poll.atmos., Juillet-Sept. 1988, pp.184-189.
- 29) D.GROSJEAN, Env.Sci.Tech., Vol.17, p.13., 1983.
- 30) H.GÜSTEN, Formation, transport and control of photochemical smog, The Handbook of environmental chemistry, VOL 4, part A, springer - verlag, Berlin Heidelberg, 1986.
- 31) J.F.MEAGHER, N.T.LEE, R.T.VALENTE, W.J.PARKHUREST, Rural ozone in The southeastern United States, atmos. envi., VOL 21, N°3, pp. 605-615, 1987.
- 32) A.P.ALTSHULLER, Some characteristics of ozone Formation in The urban plume of St. Louis, MO., Atmos. envi., VOL 22; N°3, pp.499-510, 1988.
- 33) R.LEDUC, C.GAGON, M.Sc., L'ozone au Quebec, Poll. atmos., N° 136, Oct-Dec. 1992, pp.93-111.
- 34) D.YAP, MIGNACCA, D.FRASER, long range transport of ozone and its precursor in The Windsor-Quebec city corridor, Colloque sur les précipitations et sur la pollution par l'ozone, Montréal, 4-5 Novembre, 1991.



- 35) A.ROBICHAUD, N.BERTRAND, Analyse des niveaux d'ozone troposphérique à la station Forestière de Duscheney (Quebec), Poll. atmos., oct-Dec. 1993, pp.72-85.
- 36) J.F.CLARK, J.K.S., CHING, Aircraft observations of regional transport of ozone in The northeastern United States, atmos. envi., 17, pp.1703-1712, 1983.
- 37) F.RAMADE, Elements d'écologie: écologie appliquée, Mc Graw-Hill, Paris, 1982.
- 38) P.CHOVIN, A.ROUSSEL, physicochimie et physiopathologie des polluants atmosphériques, Ed. Masson et Cie, Paris, 1973.
- 39) H.GÜSTEN, Chemische reaktionen atmosphärischer schadstoffe, VDI, BERICHTE NR.667, 1988.
- 40) Numéro special de la revue pollution atmosphérique, n°117, Janvier-Mars 1988, consacrée à la photooxydation atmosphérique.
- 41) P.CHOVIN, physico-chimie des polluants de l'atmosphère, Poll. atmos., n°85, janvier-Mars 1980, pp.13-19.
- 42) F.CASIER, Mise au point de methodes d'analyse des polluants organiques et azotés de l'atmosphère, Thèse de doctorat, 1990 Université des sciences et Techniques de LILLE FLANDRES ARTOIS,
- 43) J.D.BUTLER, Air pollution chemistry.. Ed. Academic press, london, 1979.
- 44) H.GÜSTEN, R.D.PENZHORN, KARLSRUHE, photochemische reaktionen atmosphärischer schadstoffe, NATURW. RDSCH./27.Jahrg./ Heft2/,1974.
- 45) D.HENSCHER, Archiv.Fuer Gewerb epathologie und Gewerbe hygiene, 17, 1960, pp.547-570.
- 46) O.P.SALAMBERIDZE, Reflex effects of mixtures of sulfur and nitrogen dioxides, Hygiene and sanitaion (USSR), 32, 1967, pp.7-10.

- 47) J.BIGNON, La pollution oxydante. Effets sur la santé,  
Poll. atmos., Oct-Dec.1988, n°120, pp.378-387.
- 48) W.S.LINN et al., Effects of exposure to 4 ppm of nitrogen  
dioxide in healthy and asthmatic volunteers,  
Arct. environ. Health, 40, 1985, pp.234-239.
- 49) M.J.HAZUCHA et al., J.Appl. physiol., 54, 1983, pp.730-739.
- 50) H.D.KERR and al., Environmental research, 19, 1979,  
pp.392-404.
- 51) J.OREHEK et al., J.Clin. Invest., 57, 1976, pp.301-307.
- 52) J.BIGNON, Effets sur la santé respiratoire de l'homme, du  
dioxyde d'azote, de l'ozone et d'autres polluants oxydants de  
l'atmosphère, Poll. atmos., Oct-Dec. 1990, pp.431-440.
- 53) B.FESTY, Nocivité des oxydants photochimiques.  
Poll. atmos., Avril-Juin 1986, p. 139-141.
- 54) G.MONCHAUX et al., Poll. atmos., Oct.-Dec. 1993, pp.37-44.
- 55) M.LIPPMAN et al., Advances in modern environmental  
toxicology, 5, 1983, pp.423-446.
- 56) S.N.LINZON, J.A.P.C.A, 16, 1966, pp.140-144.
- 57) W.W.HECK et al., J.A.P.C.A, 326, 1982, pp.325-333 .
- 58) Revue Ministère de l'environnement, pollution par l'ozone au  
Quebec, 1992.
- 59) C.ELICHEGARAY, Problèmes liés à l'ozone troposphérique:  
effets de serre, pluies acides etc.,  
Poll.atmos., Oct.-Dec.1990, p. 427-430 .
- 60) Revue Ministère de l'environnement, Canada,  
pollution de l'air, 1990.

- 61) J.D.ALLEN, B.sc., M.Phil., A review of methods of analysis for oxides of nitrogen, journal of the institute of fuel, March 1973, pp.123-133.
- 62) B.E.SALTZMAN, Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in the atmosphere, analy. chemistry, vol 26, N°12, Decembre 1954, pp.1949-1955.
- 63) D.L.RIPLEY, J.M.CLINGENPEEL, R.W.HURN, Continious determination of nitrogen oxides in air and exhaust gases, int.J.Air water pollution, Vol.8, p.455-463, 1964.
- 64) D.LEVAGGI et al., Quantitative analysis of nitric oxide in presence of nitrogen dioxide at atmospheric concentrations, Env.Sc.Tech., vol 28, N°4, Avril 1974, pp.348-350 .
- 65) P.BOUBON, J.ALARY, J.ESCLASSAN, F.ALENGRIN, contribution à la détermination analytique des oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub>, centre Belge d'étude et de documentation des eaux, Decembre 1971, N°337, pp.526-534 .
- 66) A.FONTYN et J.SABADELL, Analy.chem., vol 42, N°6, Mai 1970
- 67) Intersociety committee, tentative method for the manual analysis of oxidizing substances in the atmosphere, N°604, code 44101-02-70T .
- 68) J.DONATI et A.PERSON, Exposition à la pollution automobile en milieu urbain, poll. atmos., N°121, 1989, pp.9-17.
- 69) T.E.GRAEDEL et al. Photochemistry of "Sunday effect", Env.Sci.Tech., vol 11, N°7, pp.690-694, 1977 .
- 70) B.ELKUS et al., Photochemical air pollution: week.end-week.day differences, atmos.envi., vol.11, pp.509-515, 1977 .
- 71) F.LEBRON, A comparaison of week.end-week.day ozone and hydrocarbon concentrations in the Baltimore-Washington metropolitan area, atmos. envi., vol.9 , pp.861-863, 1975 .

- 84) G.T.WOLFF et P.J.LIOY, An empirical model for forecasting maximum daily ozon levels in the northeastern U.S., J.air pollut. contr. assoc., 28, pp1034-1038, 1978.
- 85) R.H VAREY, D.J. A.J. CARANCE et al., Ozone Formation in the London plume, atmos. envi., vol.22, N°7, pp.1135-1346,1988.
- 86) T.CVITAS, H.GÜSTEN et L.KLASINC, Statistical association of the photochemical ozone concentrations in the lower atmosphere of Zagreb with meteorological variables, Staub-Reinhalt.luft 39, 1979,Nr.3,Marz,pp.92-95.
- 87) M.BENARIE, A.BENC'H, B.T.CHUONG et T.MENARD,Etude de la pollution photochimique sur le site rural, mesure de l'ozone et des oxydes d'azote à Vert-Le-Petit. Poll.atmos., N°81, Janvier-Mars 1979. pp.44-52.
- 88) P.BRUCKMANN et E.W.LANGENSIEPEN, untersuchungen über zusammenhänge zwischen ozonkonzentration und meteorologischen parametern im Rhein-Ruhr-Gebeiet., Staub-reinhalt.luft 41, 1981, Nr.3, März.
- 89) S.GELLER, Abrégé de statistique, Ed.Masson, Paris.  
3<sup>ème</sup> Ed.,1979, pp.158-210.