

Ecole Nationale Polytechnique
Département de génie de l'environnement



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat

Thème

**Etude de la pollution de l'air
par la matière organique volatile
liée aux PM-10**

Proposé et dirigé par :

Mr. A. NAMANE

Réalisé par :

Mr. R. TALEB

Examiné par :

Mme. S. BOUCHTAOUI
Mr. A. NAMANE
Mr. H. LOUNICI
Mr. H. GHRIB
Mme. O. KITOUS

Présidente
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examinatrice

1999/2000

E.N.P 10, Avenue Hassan Badi El Harrach- Alger

DEDICACES



Je dédie ce modeste travail à :

La mémoire de mon père,

Ma mère,

Mes frères et sœurs ,

Les enfants de mon village,

.....Toute ma famille,

Tout mes amis(es), surtout :

Ceux du génie l'environnement ;

Yassine. K , Samira. R et Hakima. DJ,

ceux du génie mécanique de l'ENP,

et ceux de l' ENV d'Alger.

Remerciements

Je tiens à remercier :

Ma mère et mes frères pour leur soutien moral et financier.

Mr : A.NAMANE qui m'a aidé et orienté durant le travail malgré tous les problèmes rencontrés lors de sa réalisation,

Mr : Le professeur R. KERBACHI pour nous avoir permis de réaliser ce travail au niveau de son laboratoire de pollution atmosphérique.

Je tiens également à remercier le Président et les membres du jury : S. BOUCHTAOUI, O. KITOUS, H. LOUNICI et A. NAMANE qui ont accepté d'examiner ce travail .

Je remercie aussi l'équipe du laboratoire de chromatographie du CRD de Sonatrach de Boumerdes, spécialement Mme OUDJEDI et Mlle SKANDER pour leurs aide précieuse.

Le personnel de la bibliothèque centrale de l'école, à leur tête :

OURARI Mahmoud dit ami mahmoud,

GUERAK Si Salah dit ami Salah,

Mes amis(es) du département ;Yassine. K ; pour son aide précieuse dans le travail au laboratoire, Mlle S. RAIS et A. REDJAL qui ont participé à la finition de ce travail .

Merci à tous

Résumé

Le but de ce travail est l'étude qualitative et quantitative de la pollution de l'air par les composés organiques volatils liés aux PM-10 (une fraction des particules en suspension) au niveau d'Alger (ENP).

L'extraction se fait en utilisant différents solvants et/ ou mélanges de solvants (dichlorométhane, cyclohexane et l'hexane).

Abstract

The aim of this work is determining the qualitative and quantitative study of air pollution by the organic compounds adsorbed on to the PM-10 suspended particul in Algiers (NPS).

Extraction is made by different solvent with/or mixture of solvent (dichlorométhane, cyclohexane, and hexane)

الملخص

الهدف من هذا العمل هو الدراسة الكمية و النوعية للتلوث الجوى اثر المواد العضوية

الملتصقة بالجزيئات ذات القطر اقل من 10 ميكرومتر فى الجزائر- م.و.م.ت

يجرى الاستخلاص باستعمال مذيبات مختلفة و/او خلط منها

(ثنائى كلوروميثان.الهكسان الحلقي والهكسان)

Les mots clés

Air, pollution, matière organique, particules en suspension, solvant, extraction, analyse chromatographique .

Symboles et abréviations utilisés

Abréviation techniques

TSP : particules totales en suspension.

PM-10 : particule moléculaire de diamètre inférieure à 10 μm .

PM-2,5 : particule moléculaire de diamètre inférieure à 2.5 μm .

COV : composé organique volatil.

MO : matière organique.

HC: hydrocarbure .

Masses

m_1 : masse de filtre vide.

m_2 : masse de filtre plein de particules.

m_3 : masse des particules .

m_4 : masse de la matière organique.

Produits

D : dichlorométhane.

C : cyclohexane.

H : hexane.

Matériels

HVS : high volum simpler .

HPLC: chromatographie liquide à haute performance.

CPG : chromatographie en phase gazeuse.

FID : détecteur à ionisation de flamme.

SM : spectroscopie de masse.

$V_{F,f}$: vents Forts (faibles).



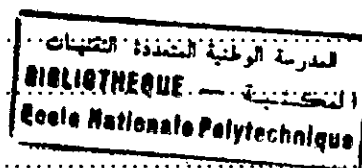
Sommaire

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction générale.....	4
I. La pollution (définitions et caractéristiques)	4
I.1. Les sources de pollution	5
b. La pollution thermique.....	5
a. La pollution d'origine naturelle.....	5
c. La pollution due au transport.....	6
I.2. La nature de la pollution	6
a. La pollution particulaire.....	6
b. La pollution par les métaux lourds.....	8
c. Le dioxyde de soufre	10
d. Les oxydes d'azote.....	11
e. L'ozone.....	12
f. Les composés organiques volatils.....	13
Evolution de quelques polluants en France.....	17
II. Effets de la pollution.....	20
Introduction.....	21
II.1. Effets généraux.....	21
a. L'effet de serre et les changements climatiques.....	21
b. Le smog photochimique.....	22
c. Les pluies acides.....	22
II.2. Effets particuliers.....	23
a. Effet de la pollution sur les êtres humains.....	23
b. Effet de la pollution sur les animaux.....	24
c. Effet de la pollution sur les végétaux.....	25
II.3. Autres effets.....	25
• Exemple d'effets de la pollution en France.....	26
III. Prélèvement	27

Prélèvement et échantillonnage.....	28
III.1. Critères de choix des conditions de mesure.....	28
III.2. Critères de choix du site de prélèvement	28
III.3. Echantillonnage.....	29
III.3.1. Le prélèvement sans coupures granulométriques... ..	29
a. Méthode de fumée-noire.....	29
b. Méthode de prélèvement sur filtre ouvert à débit moyen.....	29
c. Méthode de Prélèvement à fort débit.....	30
III.3.2. Le prélèvement avec coupures granulométriques (pour la mesure des PM-10, PM-2.5).....	30
• Méthode radiométrie bêta.....	30
• Méthode TEOM.....	31
III.3.3. Le prélèvement avec fractionnement granulométrique	31
III.4. Les filtres et membranes de rétention.....	31
a. Les filtres à fibre de verre.....	32
b. Les filtres membranes.....	32
IV. Extraction liquide-Solide.....	33
Introduction.....	34
IV.1. Solvant d'extraction.....	34
IV.2. Méthodes d'extraction	34
a. Extraction par solvant et ultrasons.....	34
b. Extraction par sublimation.....	35
c. Extraction au soxhlet.....	35
V. Analyse chromatographique.....	36
Introduction.....	37
V.1. La chromatographie liquide / solide.....	37
a. La chromatographie d'adsorption.....	37

b. La chromatographie ionique.....	37
c. La chromatographie d'exclusion.....	37
V.2. La chromatographie liquide / liquide.....	37
V.3. La chromatographie gaz / liquide.....	38
V.4. La chromatographie gaz / solide.....	38
• La chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	38
• La chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	38
V.5. Le chromatogramme.....	39
• Exemple de séparation par CPG.....	40
VI. Partie expérimentale.....	41
VI.1. Méthodologie.....	42
a. Le site de prélèvement.....	43
b. Le mode de prélèvement.....	45
c. Extraction et concentration.....	48
VI.2. Résultats et interprétation.....	51
Introduction et rappels.....	52
a. Détermination du taux de matière organique.....	55
b. Caractérisation de la matière organique.....	57
• Conclusion.....	67
Conclusion générale.....	68
Bibliographie	
Annexes	



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

Introduction

L'air est l'élément le plus fondamental pour l'homme, car il en absorbe chaque jour douze mètres cubes, soit un peu plus de quinze kilogrammes.

L'homme ne peut vivre plus de cinq minutes sans respirer cet air qu'il ne peut choisir, aussi, toute altération de sa pureté peut avoir des conséquences néfastes sur sa santé [1].

Au cours de ces deux dernières décennies, les sociétés ont progressivement pris conscience de la gravité des problèmes liés à la qualité de l'air.

Les chercheurs se préoccupent davantage des effets sur la santé d'une exposition à la pollution ambiante, de faible niveau mais subie de façon chronique ou périodique, dans les villes en particulier.

Les grands indices de la pollution urbaine sont le dioxyde de soufre (SO_2), le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x), l'ozone (O_3) et les particules en suspension.

Plusieurs études ont démontré leurs effets pathogènes : augmentation des maladies respiratoires, aiguës ou chroniques et de la mortalité cardiorespiratoire [2]

Actuellement on s'intéresse plus à des polluants présents à faible concentration dans l'air, ce sont les composés organiques volatils (HAM, HAP et les aldéhydes).

Ces polluants sont omniprésents, mais à des teneurs différentes d'un site à l'autre.

Certains COV sont connus pour leurs effets cancérigènes et mutagènes .

Les COV ont fait leur apparition au début de la dernière décennie dans les textes officiels internationaux, ainsi le protocole de Genève (1991) établi à la convention internationale sur la pollution atmosphérique transfrontalière prévoit une réduction de 30% des émissions de COV entre 1990 et 1999.

La détection et l'analyse des COV en phase gazeuse ou adsorbés en phase particulaire dans l'air, se sont beaucoup développées ces dernières années.

Introduction

Dans le cadre de la présente étude, on s'intéressera à la pollution de l'air par la matière organique liée au PM-10 et on tentera de déterminer sa concentration et sa composition.

Pour cela, après un prélèvement normalisé on s'attellera à extraire cette matière organique par différents solvants pour évaluer leur spécificité.

Le travail se fera en deux grandes parties : théorique et expérimentale, chacune d'elles se déroulera en plusieurs chapitres.

Dans le premier, on abordera des généralités sur la pollution (définitions et caractéristiques), ensuite vient les effets de la pollution sur l'environnement et ses conséquences sur la santé des humains, des animaux et des végétaux. etc.

Le troisième et quatrième chapitres porteront sur la présentation des différentes méthodes utilisées pour le prélèvement et l'extraction de la matière organique.

Enfin , un chapitre exposera les méthodes d'analyse pour la caractérisation de cette matière organique.

La partie expérimentale portera, quant à elle, sur la présentation du site de prélèvement, les différentes étapes du travail (du prélèvement jusqu'à l'analyse) et enfin les résultats (taux et caractéristiques de la matière organique extraite) et leur interprétation.

On terminera ce travail par une conclusion et quelques suggestions.

Chapitre I
La pollution :
Définitions et caractéristiques

I. La pollution

La pollution est définie comme étant «la dégradation d'un milieu naturel par les substances chimiques et des déchets industriels »[3].

Elle affecte directement ou indirectement les vies humaines à travers les ressources agricoles, eau et autres produits biologiques. Il y a différents types de pollutions : des sols, des eaux continentales et océaniques, nucléaire, sonore et atmosphérique...

On s'intéresse dans cette étude à la pollution de l'air qui est comme les autres pollutions une résultante d'un certain nombre de produits polluants néfastes pour la vie des êtres vivants.

Suivant les pays et parfois suivant les divers organismes qui s'en occupent dans un même pays, la pollution atmosphérique fait l'objet de définitions différentes.

Certaines reposent sur le principe que toute modification de la composition normale de l'air est une pollution atmosphérique, alors que d'autres ajoutent des notions de gêne ou de nocivité dues aux éléments anormaux qui modifient cette composition.

La pollution peut être classée soit selon la source, soit selon la nature de cette pollution.

I.1. Les sources de pollution [2]

La pollution atmosphérique peut être classée selon sa source en:

a. Pollution d'origine naturelle [1]

L'atmosphère contient, en plus des éléments dits normaux, une quantité de poussières dues à la décomposition du sol, poussières et gaz d'origine volcanique, poussières d'origine extra-terrestre, des grains de pollens et des bactéries qui sont soulevés dans l'air avec des gouttes d'eau et les embruns marins.

b. Pollution thermique [1]

Elle est générée par les stations thermiques, les incinérateurs de déchets et les foyers de combustion.

Ses principaux agents sont : les oxydes d'azote, les oxydes de soufre, des poussières, la vapeur d'eau, le monoxyde de carbone et les grandes chaleurs .etc.

c. Pollution due au transport [1]

Les différents moyens de transports (terrestre, maritime et aérien) participent à la pollution de l'air, par leur produits d'échappement , mais la plus forte contribution à la pollution d'ensemble revient aux véhicules automobiles.

La gravité de la situation varie avec le degré de motorisation d'un pays, la composition de son parc automobile : selon le modèle (essence, diesel, lourd, touristique), l'âge et le degré d'entretien des véhicules.

Et pour un même pays avec l'intensité, le régime de circulation et aussi les conditions météorologiques et topographiques de la région.

Les polluants sont émis par le pot d'échappement des véhicules, mais sont dégagés aussi par le carter, le réservoir ou par évaporation du carburateur, aussi la nature des produits émis varie suivant le type de moteur : à explosion ou diesel.

Parmi les produits communs aux deux moteurs, on trouve: de l'oxyde de carbone, des oxydes d'azote, divers hydrocarbures imbrûlés légers et lourds, des aldéhydes, du gaz sulfureux...

Les moteurs à explosion émettent en outre des produits à base de plomb, et les moteurs diesel donnent souvent lieu à l'émission de suies.

On signale que la nature du carburant influence aussi la nature des produits émis; les carburants provenant de différentes raffineries traitant des pétroles bruts d'origines diverses, ont des constituants légèrement variables.

Ces spécifications portent surtout sur la densité, la volatilité, les indices d'octane et la teneur en impuretés.

I.2. La nature de la pollution [1]

a. La pollution particulaire (PES) [4]

Les particules en suspension dans l'air constituent un complexe de substances organiques ou minérales , elles peuvent être d'origine naturelle (volcan) ou anthropique (combustion industrielle ou de chauffage, incinération, véhicules).

On distingue les particules "fines" provenant des fumées des moteurs "diesel" ou de vapeurs industrielles recondensées et les "grosses" particules provenant des chaussées ou d'effluents industriels (combustion et procédés)

Les particules les plus fines peuvent transporter par adsorption des composés toxiques dans les voies respiratoires inférieures (sulfates, métaux lourds, hydrocarbures), elles potentialisent ainsi les effets des polluants acides, notamment le dioxyde de soufre et l'acide sulfurique.

Les plus grosses particules sont retenues par les voies aériennes supérieures, les plus fines, à des concentrations relativement basses, peuvent, surtout chez l'enfant, irriter les voies respiratoires ou altérer la fonction respiratoire.

Certaines particules ont des propriétés mutagènes et cancérogènes : c'est le cas de certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des recherches sont actuellement menées pour évaluer l'impact des composés émis par les véhicules "diesel" sur la santé.

L'accessibilité des particules aux différents niveaux de l'appareil respiratoire dépend largement de leur granulométrie ; selon leur taille moyenne, elles pénètrent plus ou moins profondément dans l'appareil comme le montre la fig. n°2.

Les particules les plus grosses de diamètre aérodynamique moyen supérieur à $10\mu\text{m}$ sont retenues par filtration et impaction au niveau du nez et des voies aériennes supérieures, elles sont éliminées et éventuellement dégluties, elles sont aussi susceptibles de contribuer selon leurs natures, à une absorption digestive non négligeable de facteurs toxiques et par conséquent, à des effets extra-pulmonaires.

Les particules de diamètre compris entre 2.5 et $10\mu\text{m}$ (PM-2.5 et PM-10) se déposent par impaction et interception, elles peuvent en général, être éliminées par la clearance mucociliaire et la toux.

Au niveau des voies aériennes terminales et des alvéoles, les particules les plus petites ($d < 3\mu\text{m}$) se déposent en partie par sédimentation et diffusion; elles peuvent alors être phagocytées par les macrophages.

Les effets biologiques sont généralement plus spécifiques et plus marqués lorsque les particules atteignent la région « thoracique » (trachéo-bronchite et alvéolaire) plutôt qu'extra-thoracique.

Les particules atmosphériques, qui constituent un complexe de substances organiques et minérales, peuvent être grossièrement partagées en deux classes selon des critères de taille, de masse, et de composition.

En deçà d'un diamètre aérodynamique moyen de $2.5\mu\text{m}$ (fraction alvéolaire), il s'agit de particules fines issues de la conversion de la phase gazeuse ou d'effluent de combustion, de vapeurs organiques ou métalliques recondensées en particules

Au delà de $2.5\mu\text{m}$ (fraction trachéobronchique et/ou extra-thoracique), on a affaire à de grosses particules provenant des chaussées ou d'effluents industriels.

Il est utile d'étudier en plus, les PM-10, les PM-2.5 qui désignent les particules fines, cet intérêt est dû au fait de la « diésélisation » croissante du parc automobile, d'où une plus forte proportion de particules fines et de suies, en effet, un véhicule diesel émet environ deux fois plus de particules qu'un véhicule essence [5].

b. La pollution par les métaux lourds [6]

Pour traiter de la pollution par les métaux lourds, il est nécessaire de définir tout d'abord ce vocable "métaux lourds", ces métaux qui posent problèmes aux toxicologues.

La première définition qui vient à l'esprit est celle qui repose sur ce qualificatif de "lourd" qui évoque une notion de poids spécifique, donc de densité.

Dès 1954, "l'Encyclopedia of Chemical Science" définissait les métaux lourds comme étant des métaux de densité supérieure à quatre, et en 1974 LAPEDES* réservait ce terme à ceux dont la densité est approximativement cinq.

La toxicologie des métaux n'a cessé de se développer au cours de ces dernières années, notamment celle des métaux de densité élevée ($d > 5$), en effet, de nombreux auteurs ont pris l'habitude de désigner sous le nom "métaux lourds" tout les métaux ayant une connotation toxique, on retrouve donc en plus des métaux qui répondent à la première condition, le béryllium qui a une densité de 1.85 .

* Professeur à la Faculté de Pharmacie, Chatenay Malabry

Très souvent, on singularise trois métaux comme particulièrement dangereux en raison de leur toxicité élevée et de leur abondance dans l'environnement : le cadmium(Cd), le mercure (Hg), le plomb(Pb), en ajoutant parfois le thallium (Tl), puis vient les autres métaux tels le Cr, Cu, Ni, As, Co et Mn qui sont toxiques à certaines concentrations.

Du point de vue liaisons chimiques, les métaux lourds sont définis comme étant des métaux possédant en commun la propriété de donner des sulfures insolubles.

Comme les métaux lourds sont représentés par le Hg, Cd et le Pb, on citera un certain nombre de leurs propriétés toxicologiques, en tentant d'expliquer leurs caractéristiques communes, sur ce plan il est nécessaire de rappeler que leur toxicité a été confirmée par la connaissance de leur pouvoir cumulatif dans l'organisme.

C'est d'ailleurs pour cela que le comité mixte de la FAO-OMS a défini pour la première fois en 1972 la notion de DHTP (dose hebdomadaire tolérable provisoire) alors que, jusqu'à cette époque, cet organisme n'avait fixé, aussi bien pour les contaminants que pour les additifs alimentaires, que des DJA (dose journalière admissible).

Compte tenu de leur effet cumulatif dans l'organisme, la fixation d'une dose hebdomadaire, et non journalière, est une expression beaucoup plus réaliste qu'une exposition chronique.

Les métaux lourds ont la propriété de s'accumuler dans l'organisme, engendrant ainsi un risque de toxicité à long terme, impliquant d'éventuelles propriétés cancérogènes.

Le cadmium a un effet sur l'appareil rénal, c'est aussi un irritant respiratoire, le vanadium est toxique pour l'appareil respiratoire, et peut conduire, selon les concentrations, à une simple irritation voir à des lésions pulmonaires plus graves.

Le mercure ionisé affecte divers systèmes enzymatiques de la cellule et des membranes car il se fixe sur l'ADN, aux niveau rénal, de petites doses peuvent causer des pertes de mémoire, faiblesse musculaire.etc.

Les organo-mercuriels attaquent généralement le cerveau car c'est le syndrome neurologique qui prédomine.

Le plomb est un toxique neurologique, rénal et du sanguin, plusieurs auteurs ont montré qu'il existe une relation entre la concentration du plomb dans l'air et sa concentration dans le sang, la corrélation la plus citée dans la littérature est :

$$[\text{Pb}]_{\text{sang}} = 1.216 [\text{Pb}]_{\text{air}} + 15.65 \quad [7]$$

En milieu non pollué le plomb est de l'ordre de $15 \mu\text{g/L}$.

Ses émissions globales sont strictement proportionnelles à la consommation d'essence et à sa concentration comme le montre le tableau suivant :

Tableau n°1: Taux d'émission du plomb en fonction de la consommation d'essence plombée [9]

	Consommation d'essence plombée (million de tonne)	Taux de plomb (g/l)	Emission en millier de tonne	relatives % / 94
1989	17	0,4	9,07	500
1992	12	0,15	2,4	134
1994	9	0,15	1,8	100
1996	6	0,15	1,2	67
1998	3	0,15	0,6	33
2000	0	0	0	0

La disparition progressive des voitures à essence sans catalyseur se traduit par une baisse quasi linéaire de la consommation de l'essence super plombée qui deviendra nulle vers 2000.

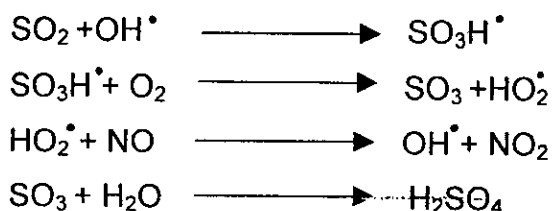
c. Dioxyde de soufre (SO₂) [9]

Il provient essentiellement de la combustion de combustibles fossiles contenant du soufre : fuel, charbon, mais compte tenu du développement du nucléaire et de l'utilisation de combustibles moins chargés en soufre et des

systèmes de dépollution des cheminées d'évacuation des fumées, des économies d'énergie, les concentrations ambiantes ont diminué de plus de 50 % depuis 15 ans.

En présence d'humidité, le soufre forme de l'acide sulfurique qui contribue au phénomène des pluies acides et à la dégradation de la pierre et des matériaux de certaines constructions, c'est un gaz irritant, et le mélange acido-particulaire peut, selon les concentrations des différents polluants, déclencher des effets bronchiques chez l'asthmatique, augmenter les symptômes respiratoires aigus chez l'adulte (toux, gêne respiratoire) et altérer la fonction respiratoire chez l'enfant (baisse de la capacité respiratoire, excès de toux ou de crise d'asthme).

La principale voie de photo oxydation du SO_2 est un mécanisme radicalaire[10].



Ce processus n'est pas rapide, ce qui explique que l'apparition de l'acide sulfurique (qui se transforme en aérosols) puisse se faire relativement loin des sites émetteurs de SO_2 .

d. Oxydes d'azote (NO_x) [9]

Ils proviennent surtout des véhicules (environ 75%) et des installations de combustion (centrales énergétiques); le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2) font l'objet d'une surveillance particulière dans les centres urbains.

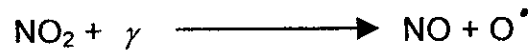
Le pot catalytique permet une diminution des émissions de chaque véhicule, néanmoins, les concentrations dans l'air ne diminuent guère compte tenu de l'âge et de la forte augmentation du parc et du trafic automobile.

Les NO_x interviennent dans le processus de formation d'ozone dans la basse atmosphère, ils contribuent également au phénomène des pluies acides.

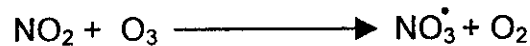
Le NO_2 pénètre dans les plus fines ramifications des voies respiratoires, il peut, dès $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (microgrammes par m^3 d'air), entraîner une altération de la fonction respiratoire et une hyperactivité bronchique chez l'asthmatique.

Chez les enfants, il augmente la sensibilité des bronches aux infections microbiennes.

Le NO_2 absorbe la lumière dans le domaine du visible, la photodissociation donne :



En 1978, on a découvert qu'une autre espèce radicalaire jouait un rôle très important, c'est le radical nitrite NO_2^\bullet qui s'obtient par la réaction :



qui peut devenir importante à la tombée de la nuit, lorsque les deux précurseurs (NO_2 et O_3) de la réaction sont en concentration élevée.



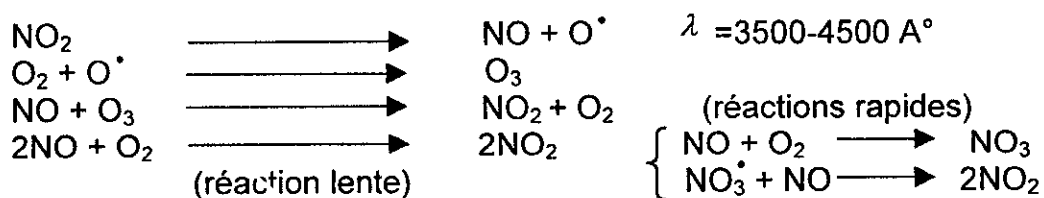
(N_2O_5 : anhydride nitrique) qui se comporte comme un réservoir de radicaux nitrate, et une source d'acide nitrique [10].

e. L'ozone (O_3) [9]

Contrairement aux autres polluants, l'ozone n'est généralement pas émis par une source particulière mais résulte de la transformation photochimique de certains polluants dans l'atmosphère (NO_x , COV et CO) en présence du rayonnement ultraviolet et solaire.

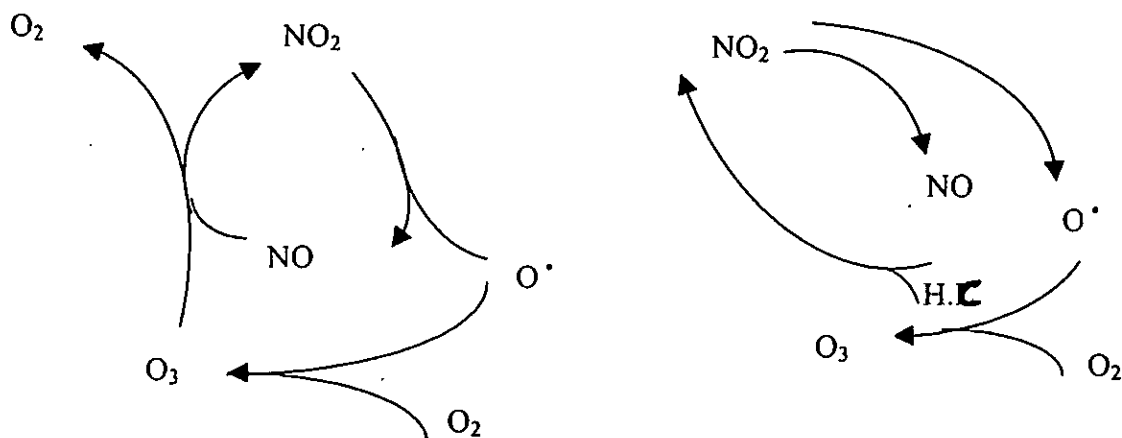
L'ozone est l'un des principaux agents de la pollution dite "photo-oxydante" et contribue également aux pluies acides ainsi qu'à l'effet de serre.

Réactions de formation de l'ozone [11]



Dans l'atmosphère les réactions photochimiques de formation et/ou de disparition des composés se font généralement sous forme de cycles dans des conditions normales

Ces cycles connaissent des perturbations dans le cas d'altération du milieu naturel (exemple de cycle de formation des NO_x).

Cycle photochimique naturel
des NO_xCycle photochimique des NO_x
en milieu pollué

Le cycle normal de décomposition et de reconstitution de NO₂ sous l'effet du rayonnement solaire et de formation d'ozone est perturbée par la présence de COV.

Les composés organiques de formule générale R-C-H consomment NO pour redonner NO₂ et bloquent la consommation d'ozone.

Pendant la journée, la concentration en O₃ augmente, mais la nuit, il n'y a plus de production photochimique d'ozone, et celui-ci est consommé par le NO issu du trafic routier et des activités domestiques.

L'importance d'un COV particulier dans la formation d'ozone durant un épisode de pollution va dépendre de la vitesse avec laquelle il réagit pour former des espèces radicalaires libres (la cinétique de la réaction est fonction du coefficient de la vitesse radicalaire (OH[•]), et de la quantité maximale d'ozone formée par cette réaction), le mécanisme réactionnel dépend de la nature des mécanismes de réaction du COV.

f. Les composés organiques volatils (COV) [9]

Les composés organiques sont des molécules qui peuvent contenir non seulement des atomes d'hydrogène et de carbone mais aussi d'autres atomes tels que O, Cl, F, S, etc.

Ils représentent en milieu urbain de 5 à 30% de la masse des particules en suspension (20% en moyenne) [9].

La nature de ces derniers est très diverse, ils comptent des composés à caractère acide (acides gras, phénol) et basique, des aldéhydes et des cétones.

Les COV peuvent être soit des hydrocarbures aromatiques monocycliques (benzène, toluène), soit des hydrocarbures aromatiques polycycliques .

Les COV sont des substances dont la tension de vapeur à température ambiante est suffisamment élevée pour qu'ils se présentent à l'état de vapeur .

Leurs sources d'émission diffèrent selon la nature du composé

Les hydrocarbures proviennent de l'évaporation des bacs de stockage pétroliers, et du remplissage des réservoirs automobiles, des procédés industriels ou de combustions incomplètes, de solvants émis lors de l'application des peintures, des encres, du nettoyage des surfaces métalliques, des vêtements ; de l'agriculture et du milieu naturel.

Ces hydrocarbures interviennent dans le processus de formation d'ozone dans la basse atmosphère.

Leurs effets sont très divers selon la nature des polluants ils se présentent sous différentes formes : une simple gêne olfactive, une irritation (aldéhydes), une diminution de la capacité respiratoire voir des risques d'effets mutagènes et cancérigènes (benzène).

Beaucoup de COV dans l'air sont instables et réagissent en présence de la lumière solaire pour former des composés organiques secondaires, qui en se dégradant fournissent des espèces radicalaires libres qui participent à leur tour aux principales réactions de la chimie de l'atmosphère .

Les COV jouent un rôle important dans la pollution photochimique, leur association avec des NO_x et l'énergie solaire contribuent à la formation du smog photochimique.

Pour la ville de Paris, les pourcentages des émissions des COV et les NO_x selon leurs sources pour l'année 1994 et les estimations pour l'année 2005 sont exposées dans le tableau n°2 .

Tableau n°2 : Emissions des COV et NO_x selon les sources à Paris [12]

Source d'émission	Emission des COV %		Emission des NO _x %	
	1994	2005	1994	2005
Industrie, déchets, énergie	16	27	10	15
Stations services	2	1	-	-
Agriculture, sylviculture	4	6	4	7
Evaporation d'essence des véhicules	15	8	-	-
Transports	42	20	69	51
Résidentiel, tertiaire, commerce	21	38	10	18
Installation de combustion	-	-	7	9

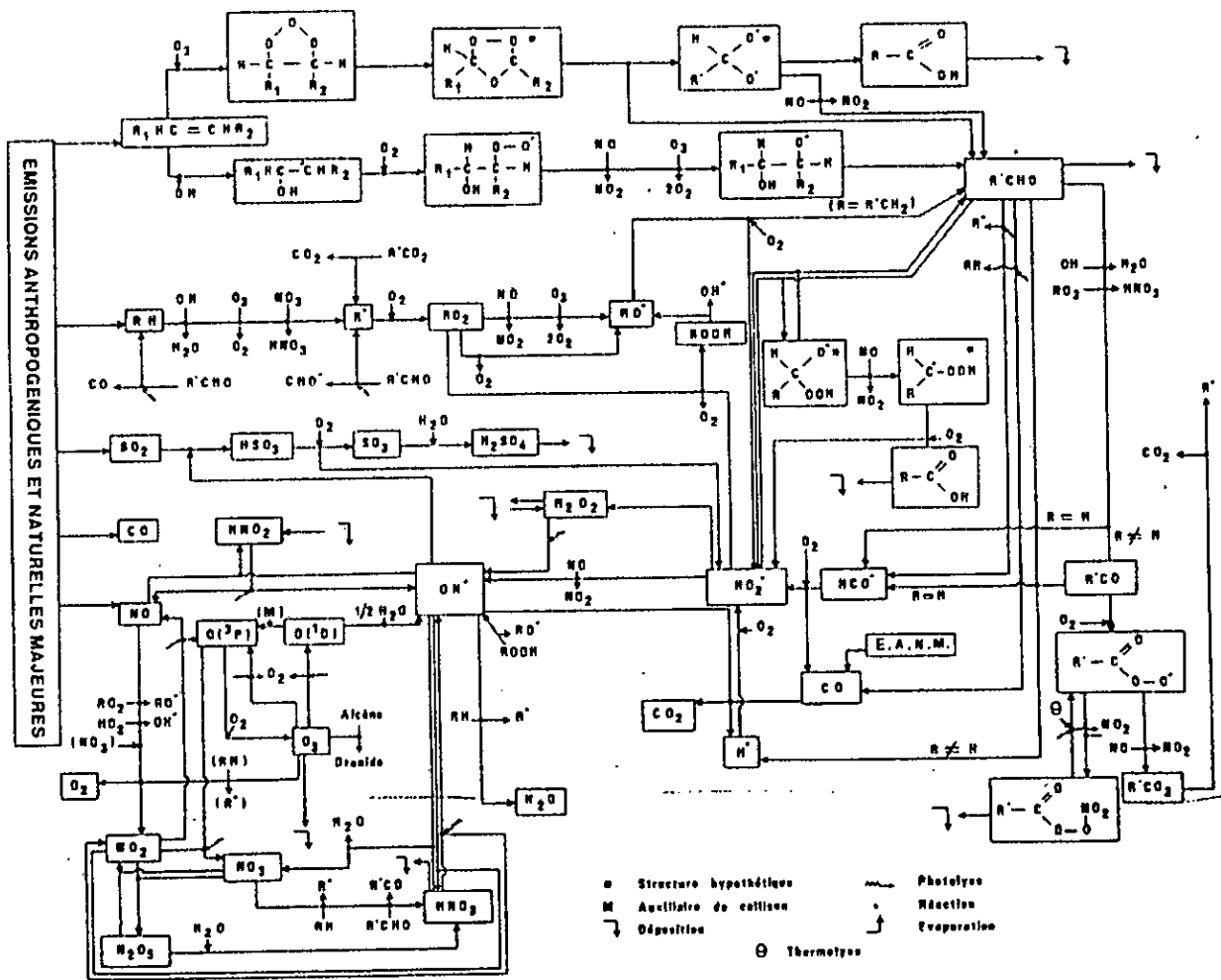


Fig n°1 : Schéma simplifié des mécanismes troposphériques d'oxydation en phase homogène [10].

Evolution de quelques polluants en France [9]

Pour la France, le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) qui, chaque année et pour chaque polluant (CO, COV, NO_x et particules), est chargé d'établir les inventaires d'émissions de toutes origines, et de prévoir leur évolution dans le futur.

Pour les polluants (CO, COV, NO_x et particules) à partir d'hypothèses sur l'évolution du trafic et en donnant un indice 100 aux émissions de chaque polluant en 1994, il est possible de raccorder le passé et le futur des VP et des VU et d'avoir pour, la plupart des polluants, une vision synthétique de l'évolution des émissions globales au niveau du pays de 1980 à 2010.

Cette évaluation est résumée dans le tableau n°3 .

En ce qui concerne le plomb et les composés soufrés, la relation directe entre les émissions et la concentration et la consommation de carburant permet d'estimer facilement les évolutions futures. (Tableau n°3).

Tableau n°3 : (Emission de quelques polluants à Paris) [9]

	CO	COV	Pb	SO	NO _x	Particules
1980	163	-	>500	56	85	46
1990	130	122	167	90	102	84
1994	100	100	100	100	100	100
2000	63	73	00	<23	78	87
2010	35	41	00	<31	55	67

Globalement, dans un avenir très proche (2010), on tend à éliminer la pollution totalement (cas du plomb) ou alors à diminuer au moins sa concentration de moitié.

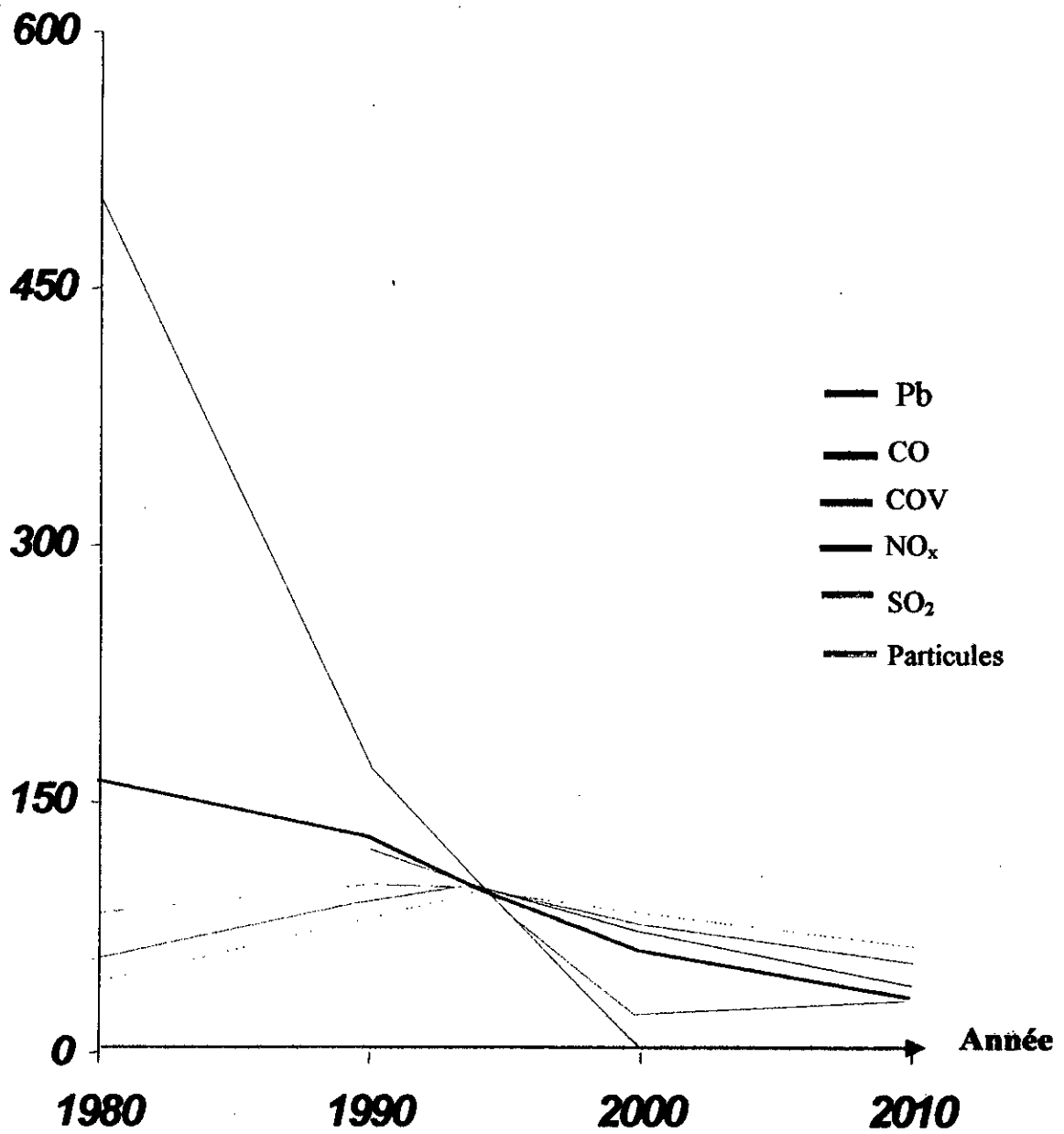


Fig n°2 : Evolution de quelques polluants à Paris.

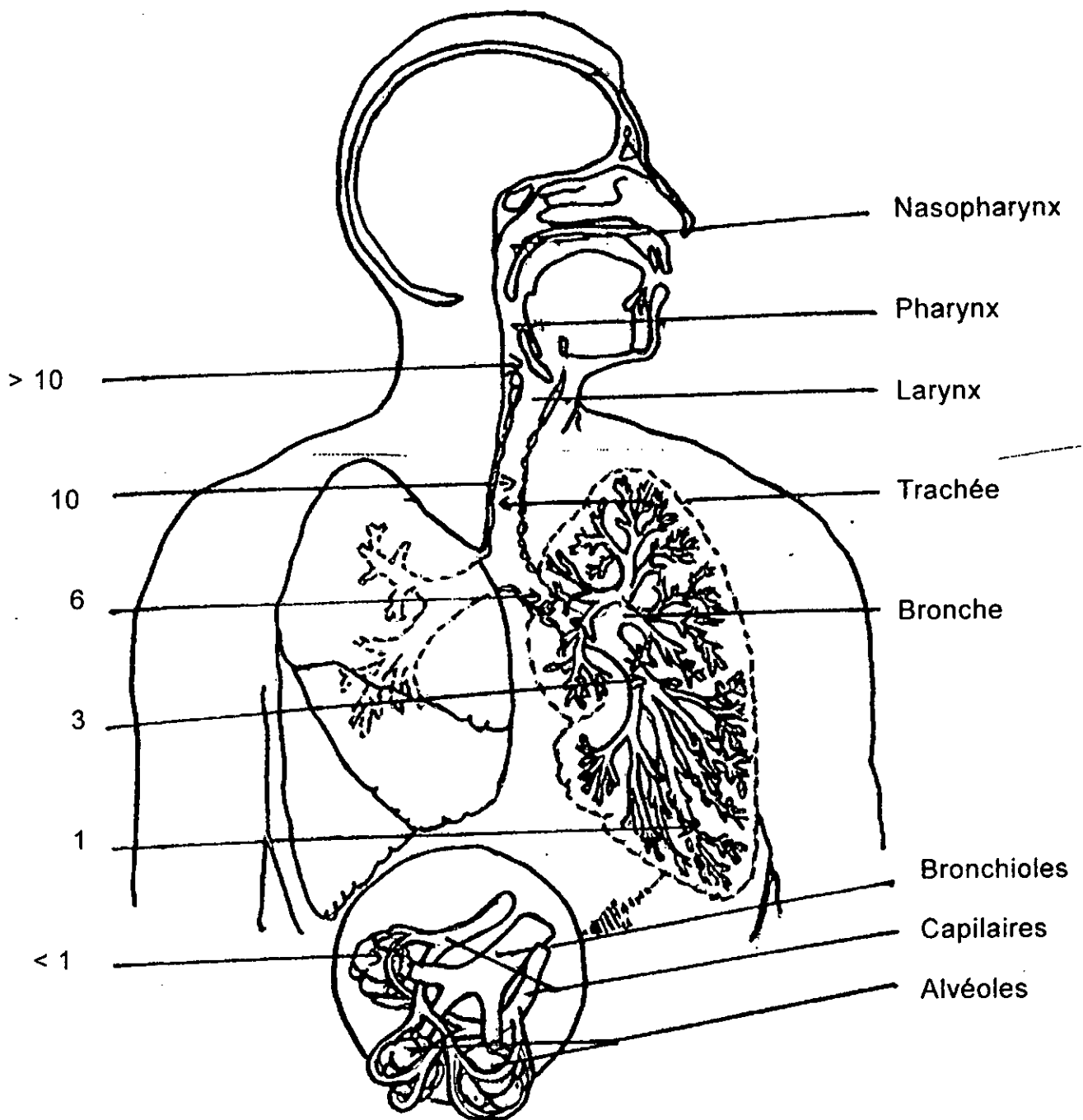


Fig n°3 : Influence de la dimension des particules inhalées dans la contamination du système respiratoire humain (les nombres représentent les diamètres des particules en μm) [13].

Chapitre II

Les effets de la pollution

Introduction

L'atmosphère évolue naturellement, mais très lentement, la dernière période glaciaire date d'environ 15.000 années, les conditions climatiques sont relativement stables depuis 10.000 ans.

Des facteurs naturels (par exemple des éruptions volcaniques qui projettent de grandes quantités de poussière) sont à l'origine de lents changements climatiques observables dans l'histoire de la Terre.

Sous le double coup de la révolution industrielle et de l'explosion démographique (en moins de trois siècles), les activités humaines ont produit des quantités considérables de gaz, par un accroissement important de la concentration de gaz existant à l'origine en quantités limitées, ou par l'introduction de substances inconnues jusqu'alors [9].

L'influence de ces rejets gazeux dépend de leur rémanence et de leur mode de propagation. Leur influence peut s'opérer à l'échelle locale ou planétaire.

II.1. Effets généraux

a. L'effet de serre et les changements climatiques [9]

L'effet de serre naturel, qui permet la conservation par l'atmosphère de l'énergie émise lors de périodes d'ensoleillement, est à l'origine du développement de la vie.

Toute augmentation de la concentration des gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , CFC) conduit donc à un renforcement de ce phénomène naturel.

On connaît bien aujourd'hui les projections inquiétantes relatives à l'augmentation de la production de ce type de gaz et les incidences de l'aggravation de l'effet de serre, qui se traduisent par une élévation de la température moyenne de l'atmosphère, ce risque d'avoir des conséquences locales, régionales et mondiales qu'aucun économiste n'est capable de chiffrer : augmentation du niveau des océans, menaces directes de disparition de certains territoires dont de très peuplés, incidences climatiques avec, en cascade, des incidences agricoles, menace de catastrophes naturelles...

En effet, cette menace est reconnue par la communauté internationale, on craint que les dispositions prises ou envisagées soient trop timides par

↑
ne

rapport à la longue rémanence des gaz à effet de serre car c'est dans quelques dizaines d'années que les émissions d'aujourd'hui révéleront leur incidence.

Il va de soi qu'une action, dont l'efficacité s'évalue à l'échelle planétaire, repose sur l'addition des efforts particuliers des états et des régions.

b. Le smog photochimique [14]

Le smog photochimique (pollution par l'ozone troposphérique), dont les effets sur la santé sont bien connus, de même que sur la végétation (peu de rendements agricoles et participation au dépérissement forestier), causée par la réaction, sous l'effet de rayonnements solaires assez puissants, de COV et NO_x, cette pollution ne peut disparaître que si les émissions de ces deux gaz diminuent sensiblement et en même temps. Ce sont les moteurs de véhicules qui sont les principaux responsables de l'émission de ces deux gaz. Ajoutons que ce polluant, très volatil, ne connaît pas nécessairement ses concentrations les plus fortes aux lieux de fortes émissions.

Autre phénomène, celui du smog hivernal, aussi appelé " smog acide ", son apparition est le plus souvent causée par un phénomène local d'inversion thermique bloquant les polluants à proximité du sol.

L'analyse de la situation wallonne montre qu'au niveau local, les concentrations de polluants sont surtout influencées par les rejets à basse altitude (par le chauffage et les sources industrielles) ainsi que par les importations de polluants à longue distance essentiellement par légers vents d'est, seul le vent peut mettre un terme à ces stagnations de masses d'air pollué.

Les incidences du smog acide se remarquent surtout sur la santé.

c. Les pluies acides [14]

Les oxydes de soufre et d'azote peuvent être transportés sur de longues distances, lorsqu'ils sont émis par de hautes cheminées. Pendant leur séjour dans l'atmosphère, ils se transforment en acide sulfurique et nitrique donnant ainsi des précipitations acides (sous forme de pluie ou de neige).

II.2. Effets particuliers

a. Effets de la pollution sur les êtres humains

Les effets de la pollution atmosphérique sur la santé de l'homme ont le plus souvent pour origine un contact entre les polluants et l'organisme, le contact corporel se produit à la surface de la peau et n'a d'effet physiologique que dans des cas particuliers : vapeurs irritantes, phénomènes d'allergie au niveau des membranes qui sont plus sensibles que la peau [15].

Les maladies les plus répandues sont les maladies respiratoires (asthme, bronchite.etc.) et les polluants les plus incriminés sont des substances irritantes telles que le SO_2 , SO_3 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 et les vapeurs nitreuses.

Pour les composés organiques volatils (COV), la difficulté de leur détection et la rapidité de leur transformation rendent la détermination de leurs effets sur la santé très difficile.

Grâce aux études menées en milieu professionnel, les COV apparaissent comme des agents toxiques, et pour certains d'entre eux cancérigènes (les BETX), de plus, ils sont responsables de nuisance olfactive (la plupart des composés odorants sont des COV).

Les COV ont des effets néfastes sur la santé, s'agissant du benzène et ses homologues supérieurs (BETX), ils se caractérisent par les mêmes effets de la toxicité aigus: une atteinte du système nerveux central avec fatigue, une irritation des voies respiratoires.

En revanche, les effets de la toxicité chronique, à faible concentration, diffèrent notablement.

Des études épidémiologiques concordantes, menées auprès des travailleurs de l'industrie des peintures, de chimie et de caoutchouc, montrent qu'une exposition chronique au benzène, à des niveaux supérieurs à 80 mg/m^3 induit une diminution des lignées sanguines, provoquant une anémie pour les globules rouges, et une leucopinie pour les globules blancs [9].

Certains d'entre nous sont particulièrement sensibles à la pollution, il s'agit de personnes déjà fragilisées par une maladie, telles que les insuffisants cardiaques ou respiratoires, les asthmatiques ou les personnes atteintes de bronchite chronique.

Comme les adultes, les enfants sont exposés à la pollution du fait de leurs activités récréatives extérieures, en effet, leur petite taille les expose particulièrement aux gaz d'échappement, de plus, la pollution peut entraver le développement de leur jeune appareil respiratoire.

À court terme, la pollution de l'air peut être à l'origine de la survenue de symptômes tels que : gêne respiratoire, toux, maux de gorge, maux de tête et irritation des yeux.etc.

Elle peut déclencher des crises d'asthme ou diminuer la capacité respiratoire de l'enfant. Elle peut également entraîner l'apparition de maladies cardio-vasculaires, telles que l'infarctus du myocarde et dans une moindre mesure, l'angine de poitrine et les troubles du rythme cardiaque.

Dans certains cas, elle peut conduire à des décès prématurés.

Ainsi, selon l'Institut d'Hygiène et d'Epidémiologie de Paris, les épisodes de pollution par l'ozone ont entraîné durant l'été 1996 une surmortalité d'environ 1600 personnes.

b. Effets sur les animaux [15]

Les animaux tout comme l'homme, subissent l'influence du milieu extérieur, donc de la pollution atmosphérique.

Les animaux peuvent être affectés en absorbant les polluants de l'atmosphère non seulement par la respiration, mais aussi par l'ingestion des plantes contaminées par ces polluants.

L'état de santé des animaux peut être affecté chroniquement par la pollution atmosphérique, il est assez difficile de mettre nettement en évidence de tels effets : le climat, l'alimentation, les soins que les animaux reçoivent jouent un rôle dans la sensibilité à la maladie ; leur état physiologique peut affecter la résistance constitutive de l'espèce. Certaines périodes, comme la gestation, la lactation les prédisposent aux maladies.

Les symptômes se traduisent par une diminution de productivité ou de fécondité.

Toutefois, un certain nombre de lésions survenant aux animaux domestiques permettent parfois d'incriminer tel ou tel polluant spécifique.

c. Effets sur les végétaux [16]

Les végétaux sont exposés de manière durable à la pollution atmosphérique, dans certaines recherches, ils sont utilisés comme des bio-indicateurs.

Ils peuvent être l'objet d'atteintes aiguës telles que les nécroses et d'atteintes chroniques telles que les troubles de croissance, en plus des forêts, la pollution de l'air touche aussi les céréales et les plantes agricoles, telles que les pois, les épinards et le trèfle.

Certaines espèces d'arbres fruitiers sont également très sensibles, le cas des abricotiers est bien connu. Les végétaux sont exposés à la fois à l'action des polluants en suspension dans l'atmosphère, aux retombées sèches de poussière, aux métaux lourds et aux dépôts acides. Ils sont atteints directement par le feuillage et aussi indirectement par l'intermédiaire du sol (lessivage d'éléments nutritifs).

Bien que chaque polluant ait un effet spécifique, ce sont les retombées acides qui sont les plus dangereuses pour les végétaux.

La couche protectrice des feuilles et des aiguilles (cutine) peut subir des lésions visibles : formation de fentes et augmentation de la taille des pores, l'eau de pluie ruisselant à l'intérieur des forêts présente un pH inférieur à celui des pluies en terrain découvert. ce qui atteint fortement la base des troncs des arbres.

En effet, l'augmentation de l'acidité des sols peut entraîner des lésions aux racines des arbres et se répercuter sur l'activité des micro-organismes, comme les bactéries de l'azote par exemple.

En tant qu'oligo-éléments, les plantes ont besoin de composés métalliques à base de cuivre, fer, zinc.etc, mais une accumulation de ces métaux engendre un empoisonnement.

L'obstruction des stomates par les particules fines contribue aussi au dépérissement des plantes.

II.3. Autres effets [17]

En plus de leurs effets sur les êtres humains, les animaux, et les végétaux, les particules en suspension dans l'atmosphère peuvent avoir des effets sur la transparence de l'atmosphère et le climat.

L'augmentation de la teneur en particules dans l'air se traduit par la diminution de la visibilité, ce qui a des répercussions importantes sur les activités humaines, notamment en matière de transport terrestre et aérien.

Les particules peuvent aussi constituer un écran pour les radiations solaires incidentes, ce qui peut avoir des répercussions sur le climat en général.

• Exemple d'effet de la pollution en France [9]

À titre d'exemple, une étude réalisée en agglomération parisienne baptisée "Erpurs" et réactualisée pour la période 1991-1995 a comparé les effets des niveaux moyens de pollution avec ceux des jours les moins pollués. Elle montre ainsi, en été par exemple, des augmentations pouvant aller jusqu'à :

- 8 % de la mortalité respiratoire;
- 25 % d'hospitalisations pour asthme chez les enfants;
- 22 % des visites pour asthme effectuées par SOS-Médecins Paris;
- 15% des urgences pédiatriques;
- 23 % des arrêts de travail pour cause de maladies cardio-vasculaires dans de grandes entreprises (en l'occurrence GDF - EDF).

D'autre part, une enquête menée chez des patients asthmatiques dans le cadre de ce même programme montre l'existence d'un lien entre des niveaux moyens de pollution hivernale, observés en agglomération parisienne, et l'apparition et la durée de symptômes respiratoires, tant chez les adultes que chez les enfants.

Pour une augmentation moyenne, de l'ordre de 50 microgrammes par mètre cube de SO_2 ou de particules, cette étude montre une augmentation d'environ 30% des crises d'asthme, de 35 à 70% des sifflements, de 35 à 60% de toux nocturne et de 33 à 50% de gêne respiratoire; ainsi, la pollution agit au quotidien sur la santé, et non uniquement lors des pics.

Enfin, on peut se poser la question de l'importance de la pollution atmosphérique par rapport à d'autres nuisances.

On est exposé de façon plus ou moins ponctuelles à des pollutions particulières: fumée de tabac, vapeurs de solvants, essence, émanations de cuisinières à gaz ou encore le radon.

Toutefois, la pollution de l'air mérite une attention particulière, car des millions de personnes y sont exposés en permanence.

III. Prélèvement et échantillonnage

Pour pouvoir quantifier et qualifier la pollution de l'air des techniques de prélèvement et d'échantillonnage, ainsi que d'analyse ont été mises au point. Différents appareillages, en fonction du prélèvement (granulométrie, durée, nature...) sont actuellement disponibles.

Le prélèvement peut se faire selon trois grandes classes, selon le polluant recherché, différents filtres sont utilisés.

III.1. Critères de choix des conditions de mesures [18]

Les conditions de mesure doivent être adaptées non seulement aux contraintes réglementaires, mais aussi tenir compte des effets sanitaires prévisibles des différents contaminants mesurés.

Il est important d'évaluer l'exposition intégrée (durée de prélèvement de l'ordre de la journée ou de la semaine), car les effets redoutés se manifestent à moyen ou à long terme.

Des considérations techniques et financières sont à l'origine de contraintes méthodologiques (représentativité du prélèvement, sensibilité et spécificité de la mesure) et des caractéristiques des appareils actuellement commercialisés.

III.2. Critères de choix des sites de prélèvement [18]

Il convient de sélectionner plusieurs sites représentatifs des environnements que fréquente le citadin au cours de son activité quotidienne.

Les sites de prélèvement correspondent à des stations de mesure représentatives des zones habitées ou de proximité, (proche d'une source émettrice de pollution), ils sont choisis selon des critères d'impact sanitaire.

Ceux de moyenne proximité correspondent à des zones de fortes densités de population résidente ou de passage.

Ceux de forte proximité sont implantés dans des zones d'exposition maximale et enregistrent les valeurs les plus élevées auxquelles seul un faible échantillon de la population est exposé (gardiens, agents de voirie etc.).

D'un site à l'autre, différents facteurs liés aux émissions (intensité du trafic, nature des véhicules ...), à la topographie et à la ventilation du site influencent qualitativement et/ou quantitativement la contamination atmosphérique.

Dans le cas de l'Algérie, le climat et le mode de vie social font que les sites de proximité correspondent en général à des zones de fortes densités de population de passage (riverains et résidents) et sont de ce fait représentatifs de l'exposition moyenne de la population.

III.3.Echantillonnage [4]

Le rendement granulométrique d'un prélèvement de particules en suspension n'est égal à 100% que pour les tailles inférieures à $3\mu\text{m}$, au-delà de cette dimension, l'efficacité de collecte est fortement influencée par les conditions météorologiques (vitesse de vent) et les prélèvements (débit d'aspiration, position et conception du dispositif de captation).

Pour chaque intervalle de diamètre, on peut spécifier un type de prélèvement qui se fait avec ou sans fractionnement granulométrique, ce qui donne lieu à trois catégories :

- Le prélèvement sans coupure granulométrique spécifique ;
- Le prélèvement avec coupure granulométrique ;
- Le prélèvement avec fractionnement granulométrique ;

Selon le polluant recherché, différents filtres sont utilisés : Les filtres membranes de rétention et les filtres à fibre de verre.

III.3.1.Le prélèvement sans coupure granulométrique spécifique

Cette méthode nous permet de capter les particules totales en suspension de diamètre inférieur à $30\mu\text{m}$, avec un rendement de captation très différent selon le dispositif d'aspiration employé et le débit d'aspiration.

On distingue dans cette catégorie trois modes de prélèvement :

a. Méthode de fumée noire

Elle est caractérisée par une vitesse d'aspiration très faible de l'ordre de $1\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ et peut capter des particules de diamètre inférieur à $5\mu\text{m}$, de plus, elle est adaptée au prélèvement des suies en milieu urbain.

b. Méthode de prélèvement sur filtre ouvert à débit moyen

Les prélèvements s'effectuent classiquement sur filtre ouvert de 47mm de diamètre, à un débit de $1.5\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ jusqu'à $20\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, la méthode vise la rétention des particules totales en suspension.

Cette méthode permet, par exemple, l'analyse des métaux lourds adsorbés sur les particules, par contre, elle ne permet pas l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques qui représentent moins de 1% de la masse collectée.

c.Méthode de prélèvement à fort débit

On utilise dans ce cas l'appareil développé au cours des années 1970 par l'Environmental Protection Agency (EPA) appelé High Volume Sampler (HVS) et qui a un débit d'aspiration qui se situe entre 60 et 100 m³/h

Il est utilisé pour la rétention des particules en suspension en quantité importante, et la diminution de la durée de prélèvement à 24h.

III.3.2.Le prélèvement avec coupure granulométrique (mesure de PM-10,PM-2.5)

Il s'agit de matériels équipés d'une tête qui, par sa conception capte des particules dont le diamètre est inférieur à une valeur fixe.

Les têtes commercialisées sont conçues pour capter des particules de diamètre inférieur à 10µm (PM-10), ces particules représentent la fraction respirable au niveau trachéo-bronchite et alvéolaire.

L'appareil le plus connu, de nos jours est le HVS-PM-10 il est équipé d'une tête sélective pour capter des particules de diamètre 10 µm.

En plus de la technique HVS-PM-10 qui demeure une méthode manuelle (changement de filtre collecteur à des intervalles de temps réguliers), il existe deux autres méthodes automatisées qui, de nos jours, équipent la majorité des réseaux de surveillance : il s'agit de la jauge bêta et de l'appareil TEOM.

a. Méthode radiométrie bêta

Cette méthode consiste à mesurer l'atténuation d'un rayonnement bêta constitué d'électrons 0.01 et 0.1MeV ayant traversé un filtre chargé de particules (source radioactive C¹⁴).

Le filtre, après prélèvement est placé entre un émetteur de rayonnement bêta et un détecteur qui compte le nombre d'électrons qui ont traversé le filtre.

La masse de particules déposée sur le filtre est d'autant plus grande que le nombre d'électrons qui traversent le filtre est faible.

La mesure consiste à calculer la variation d'absorption entre le filtre vierge et celui qui contient le dépôt de particules [17].

L'absorption du rayonnement bêta est indépendante de la nature des particules déposées sur le filtre, les particules collectées ne peuvent donc pas faire l'objet d'analyse au laboratoire.

b. Méthode TEOM

La méthode Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM) (microbalance à élément conique oscillant) consiste à mesurer les variations de fréquence de vibration d'un élément oscillant maintenu à la température de 50°C et sur lequel les particules prélevées se sont déposées.

Dans ce dispositif on peut avoir les teneurs instantanées. Toutefois, le maintien du dispositif à une température de 50°C afin de réduire l'effet négatif des variations thermiques sur la microbalance induit une volatilisation de particules peu stables (nitrates d'ammonium, composés organiques), donc une sous-estimation de la concentration massique des particules fines.

Par ailleurs, comme pour la jauge bêta la méthode TEOM ne permet pas une analyse ultérieure des particules.

III.3.3. Prélèvement avec fractionnement granulométrique

Ce sont des méthodes utilisées pour séparer plus finement les particules prises en compte par l'arbre trachéo-bronchite ($2.5 < d < 10 \mu\text{m}$) et par les alvéoles pulmonaires ($d < 2.5 \mu\text{m}$), ce sont des dispositifs à bas ou à haut débit (respectivement 1.7 et $34 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) qui sélectionnent les particules par impaction.

Selon le type de modèle, le nombre de fractions recueillies en cascade d'impaction varie entre 2 et 9 niveaux qui correspondent à autant de fractions granulométriques à un débit de $30 \text{ m}^3/\text{h}$.

III.4. Les filtres et membranes de rétention [19]

Pour tous les prélèvements cités, des filtres de différentes natures sont utilisés en fonction de l'élément polluant à rechercher.

Ils doivent remplir certaines conditions :

1. une efficacité de collection d'au moins 99% pour les particules de diamètre supérieur ou égal à $0.3\mu\text{m}$.
2. une hygroscopicité faible.
3. un taux d'impureté aussi faible que possible afin d'éviter les interférences dans l'analyse quantitative et qualitative de la matière organique.
4. un filtre complet et ne présentant aucune usure.

Les filtres les plus utilisés sont les filtres en fibre de verre et les filtres membranés à base de dérivés de cellulose (acétate et ester de cellulose).

a. Les filtres à fibre de verre

Ils ont une efficacité de collection de 99.9% pour les particules de diamètre de $0.3\mu\text{m}$, cette efficacité est mesurée sur les particules du dioctyl-phalate.

L'hygroscopicité des filtres en fibre de verre est faible.

b. Les filtres membranes

Ce sont des filtres nitro-cellulose (Sartorius et Millipore) ou acétate et ester de cellulose (Gelman GA-3) qui sont solubles dans les éthers et alcools.

On peut ainsi dissoudre les filtres dans l'acétone et récupérer totalement les particules après évaporation du solvant organique.

Les filtres membranes les plus utilisés pour la collecte des particules ont une porosité de 0.8μ , ces filtres sont plus hygroscopiques que les filtres en fibre de verre et présentent une forte résistance à l'écoulement, c'est pourquoi ils sont inutilisables dans les HVS pour les prélèvements à fort débit.

Avec les deux types de filtres (filtre en fibre et filtre membrane) on recueille avec une bonne efficacité même les particules très fines ($0.1\mu\text{m}$ de diamètre).

Chapitre IV

Extraction liquide - solide

IV. Extraction de la matière organique [21]

Pour connaître la nature et/ou la quantité de la matière collectée les filtres sont soumis à une extraction liquide/solide.

Les composés fixés sur les poussières retenues par les filtres peuvent être extraits par plusieurs méthodes, toutes présentent des avantages, mais aucune ne présente des garanties certaines ; trois méthodes sont particulièrement répandues.

IV.1. Solvant d'extraction [20]

Différents solvants sont utilisés dans les extractions liquides/solides, les plus utilisées sont : le benzène, le cyclohexane, le toluène, le dichlorométhane, l'éther de pétrole, l'éthanol ou le méthanol et l'acétone etc, aucun de ces solvants n'est idéal, et chacun d'eux présente des propriétés préférentielles pour telle ou telle matière à extraire, mais dans l'ensemble le solvant qu'on doit choisir doit vérifier certaines propriétés qui sont :

- Sélectivité : la quantité de solvant utilisée est intimement liée à sa sélectivité.
- Température d'ébullition : elle doit être la plus basse pour deux raisons :
 - Facilité d'évaporation du solvant : ce qui diminue le temps de distillation.
 - Permettre la séparation du solvant sans exposer la substance à une température élevée.
- Inertie chimique : absence de réaction chimique avec les constituants de la substance à extraire et l'appareillage.
- Sécurité de manipulation : elle dépend du point d'éclair, de l'inflammabilité et de la toxicité du solvant.
- Prix du solvant et possibilité de recyclage.

IV.2. Méthode d'extraction

a. Extraction par solvant et ultrasons

Cette méthode a l'avantage de dissocier les poussières atmosphériques en leurs constituants organiques et minéraux, de ce fait, elle est à la fois rapide (temps d'extraction réduit à 30mn) et efficace.

En outre cette méthode peut être pratiquée à froid, ce qui est préférable si on craint que l'extraction par des solvants portés à l'ébullition risque d'introduire des modifications voir une dégradation irréversible des HAP extraits.

Par contre, elle présente l'inconvénient de détruire le filtre, nécessitant ainsi une filtration supplémentaire dans la suite du traitement et elle ne permet pas de déterminer la masse de la matière organique extraite par différenciation de masse avant et après extraction.

b. Extraction par sublimation

Certains auteurs effectuent une extraction par sublimation, ce procédé évite les inconvénients dus à la méthode d'extraction par solvants (longues durées d'exécution, faiblesse du rendement) et permet d'obtenir directement les composés polyaromatiques à partir des poussières.

Les filtres (obligatoirement en fibre de verre) sont chauffés sous vide pendant 50mn, les HAP sont recueillis dans un tube capillaire, refroidis et lavés ultérieurement avec du benzène ou du cyclohexane, il est possible d'effectuer ensuite une chromatographie sur couche mince.

c. Extraction au soxhlet

C'est la méthode employée actuellement pour l'extraction de la matière organique en raison de la disponibilité du matériel ; les temps d'extraction varient suivant les auteurs de 6 à 22 heures, voir plusieurs jours. Souvent, on se contente d'un temps moyen de 8 heures, car de toute manière l'extraction n'est jamais totale et ne permet de récupérer que 75 % environ de la matière organique fixée sur les particules.

Afin d'extraire le maximum de matière organique, on règle la température de la plaque chauffante de façon à obtenir entre 24 et 34 cycles, d'un quart d'heure chacun [26].

Les principaux inconvénients de cette méthode sont :

- Une durée d'extraction relativement longue.
- L'utilisation d'une grande quantité de solvant à chaque extraction.
- Les rendements d'extraction vont de 40 à 80 % (relativement faibles).

Après extraction, les extraits organiques obtenus sont concentrés à moins de 5 ml par un évaporateur rotatif selon la norme AFNOR : (NFX-025) [26].

Chapitre V

Analyse chromatographique

V. Analyse chromatographique [22]

Pour qualifier la matière organique extraite on procède à l'analyse de l'extrait, pour cela, différentes méthodes d'analyse sont possibles, dont l'analyse chromatographique, qui est une méthode analytique d'identification des composés d'une phase liquide ou gazeuse homogène.

Les techniques chromatographiques peuvent être réparties, soit en fonction de la nature physique des phases, soit selon le procédé utilisé.

V.1. La chromatographie liquide /solide (CLS)

La phase mobile est un liquide et la phase stationnaire est un solide. Cette catégorie d'analyse très répandue peut être subdivisée d'après le phénomène mis en jeu :

a. Chromatographie d'adsorption

La phase stationnaire est un solide finement divisé sur lequel les molécules adhèrent par un double effet de physisorption et de chimisorption.

Le paramètre physico-chimique concerné est le coefficient d'adsorption. (la phase stationnaire la plus utilisée est le carbonate de calcium).

b. La chromatographie ionique

La phase stationnaire comporte en surface des sites ioniques et la phase mobile est une solution tampon aqueuse.

La phase stationnaire permet l'échange de ses contre ions mobiles avec des ions de même signe que ceux de l'échantillon.

c. La chromatographie d'exclusion

La phase stationnaire est un matériau comportant des pores dont les dimensions sont choisies en rapport avec la taille des espèces à séparer, on réalise un tamis à l'échelle moléculaire à perméabilité sélective.

V.2. La chromatographie liquide/ liquide (CLL)

Les deux phases; stationnaire et mobile sont des liquides, la séparation repose sur le coefficient de partage K du soluté entre les deux phases.

V.3. La chromatographie gaz/liquide (GL)

La phase mobile est un gaz et la phase stationnaire est un liquide.

V.4. La chromatographie gaz/solide (CGS)

La phase stationnaire est un solide poreux (carbone de graphite ou gel de silice) et la phase mobile est un gaz ; ce type de CPG est très performant pour les analyses de mélange de gaz.

- **La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) [23]**

La HPLC est une technique analytique extrêmement avantageuse pour séparer les HPA, son avantage principal est évidemment le fait d'opérer à température ambiante.

Le couplage de la chromatographie en phase liquide à haute performance à la spectrométrie de masse donne une sélectivité et une sensibilité comparable à une HPLC avec détection à fluorescence UV.

- **La chromatographie en phase gazeuse (CPG) [16]**

Un appareil de CPG est composé de l'injecteur, la colonne et le détecteur, la phase mobile qui entraîne l'échantillon dans la colonne est un gaz.

L'analyse débute à l'instant où on introduit une très petite quantité de l'échantillon.

Les figures n°4 et 6 montrent une installation de CPG et une séparation d'un mélange de constituants d'un étalon de 71 COV respectivement.

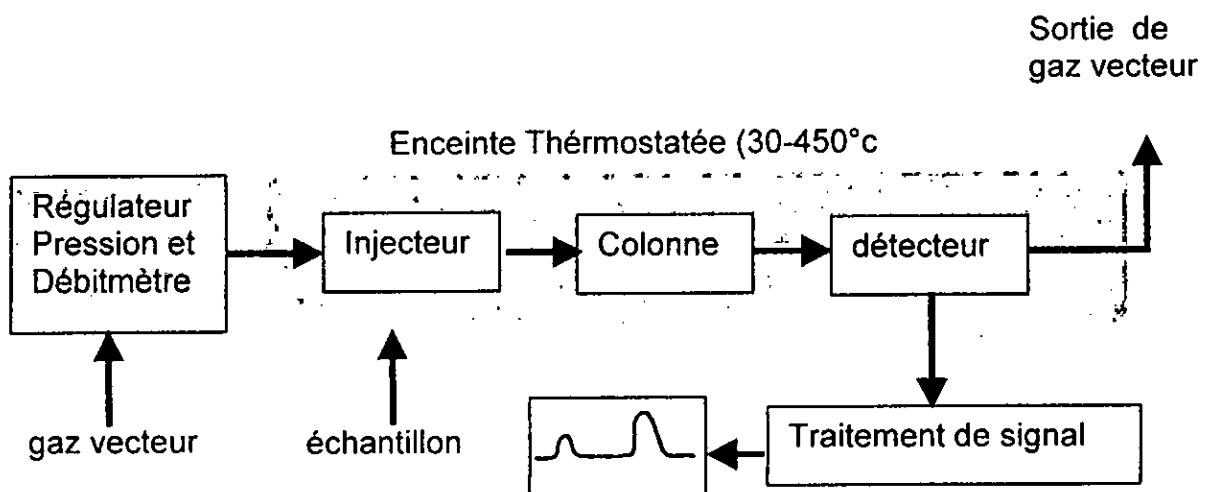


Fig n°4 : schéma d'une installation CPG.

• Le chromatogramme

Le chromatogramme est un diagramme à deux dimensions, indiquant l'évolution en fonction du temps, d'un paramètre qui dépend de la concentration instantanée de soluté à la sortie de la colonne.

La courbe est formée d'autant de pics distincts que de composés à séparer par la colonne.

Un constituant est caractérisé par un temps de rétention t_r , temps écoulé entre l'instant de l'injection et celui qui correspond au maximum atteint sur le chromatogramme.

Le temps d'élution est porté en abscisses et le signal de détecteur en ordonnées.

La séparation est totale quand le chromatogramme présente autant de pics revenant à la ligne de base que de composés dans le mélange à analyser.

En analyse quantitative on se contente le plus souvent de séparer correctement du mélange le ou les constituants à doser.

L'identification d'un composé moléculaire par son temps de rétention est quelques fois aléatoire, une manière plus sûre consiste à associer deux méthodes complémentaires, on réunit un chromatographe et un appareil de détection en série, tel un spectromètre de masse ou un spectromètre infrarouge.

La diversité des substances qui peuvent constituer les particules en suspensions dans l'atmosphère rend difficile leur mise en évidence, mais il existe des méthodes de plus au moins développées qui permettent de déterminer certains constituants ainsi que leurs concentrations, après une préparation préliminaire de l'échantillon.

Remarque

Les éléments métalliques sont déterminés par diverses méthodes classiques [23] :

- La spectroscopie d'adsorption atomique.
- Emission par plasma
- Fluorescence X
- Méthodes nucléaires.

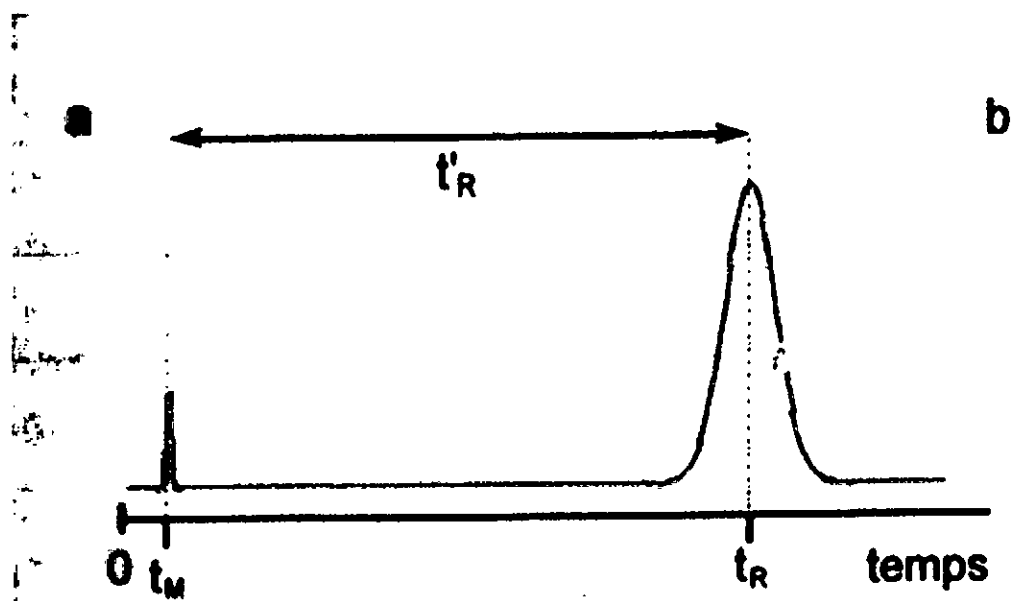


Fig n°5: schéma d'un chromatogramme[22]

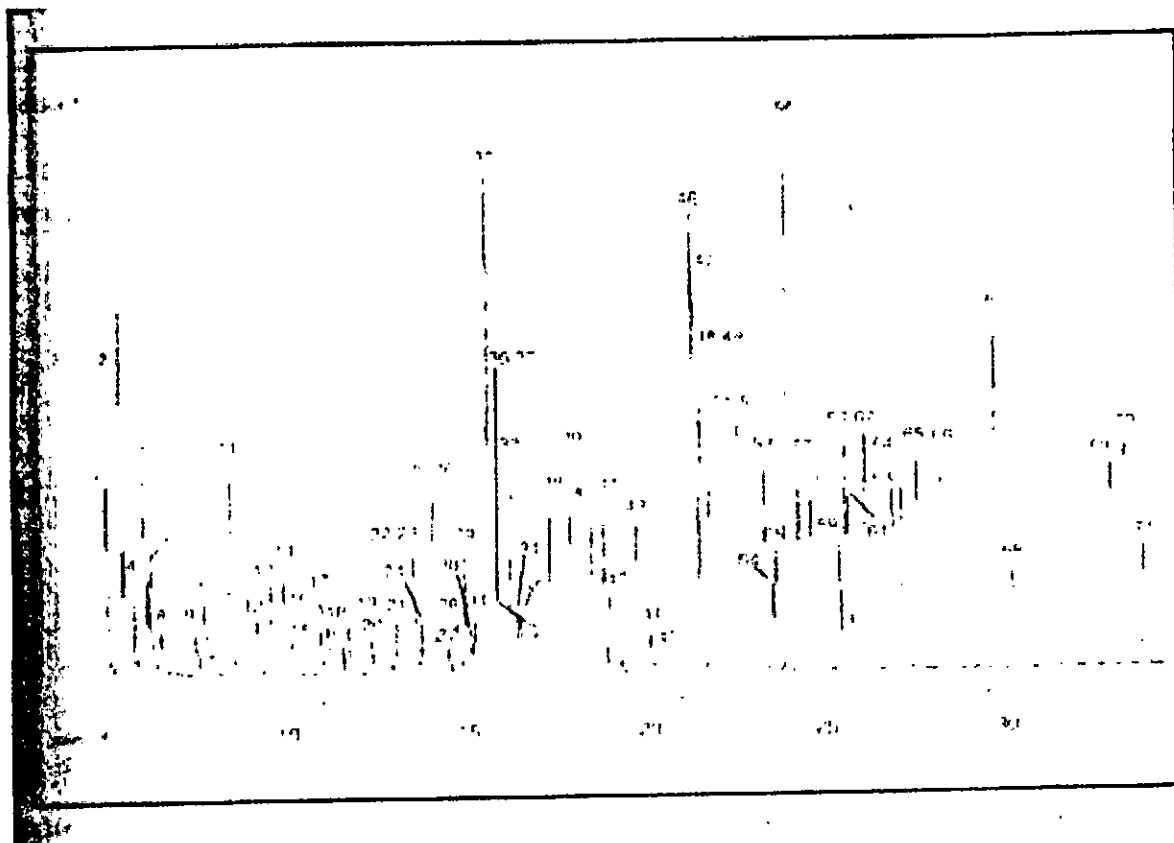


Fig n°6: Chromatogramme d'un étalon de 71 composés organiquesvolatils [22]

Chapitre VI

Partie expérimentale

Méthodologie

Introduction

Il s'agit dans cette partie de traduire en pratique une partie de la théorie développée précédemment :

- Prélèvement et échantillonnage : le site de prélèvement.
- Mode de prélèvement.
- L'analyse.

a. Site de prélèvement

Pour l'étude de la matière organique volatile en milieu urbain dans l'agglomération d'Alger on a , en fonction de l'objectif fixé et des moyens disponibles, opté pour un site de proximité c'est à dire un site qui est plus ou moins fortement influencé par les sources émettrices de pollution en l'occurrence le trafic routier.

Le site choisi se situe à l'Ecole National Polytechnique à environ 10 Km à l'Est d'Alger centre, (figure n°7).

En ce site le poste de mesure se trouve sur la terrasse des salles de cours du département du génie chimique à une altitude d'environ 4m par rapport au sol et à quelques 10 m perpendiculairement au bord de la RN5.

L'absence d'obstacle tel que murs, constructions, végétation... etc. qui gêneraient la circulation libre de l'air, permet d'avoir un échantillonnage optimal.

Ce site, qui est presque quotidiennement balayé par la brise de mer, reçoit les émissions du trafic routier de la RN n°5 qui est estimé à 2000 véhicules/jours pour les quatre voies dans les deux sens avec un important taux de véhicules lourds (diesel) [25].

Il est à signaler qu'il n'existe aucune usine industrielle émettrice de particules à proximité de ce site.

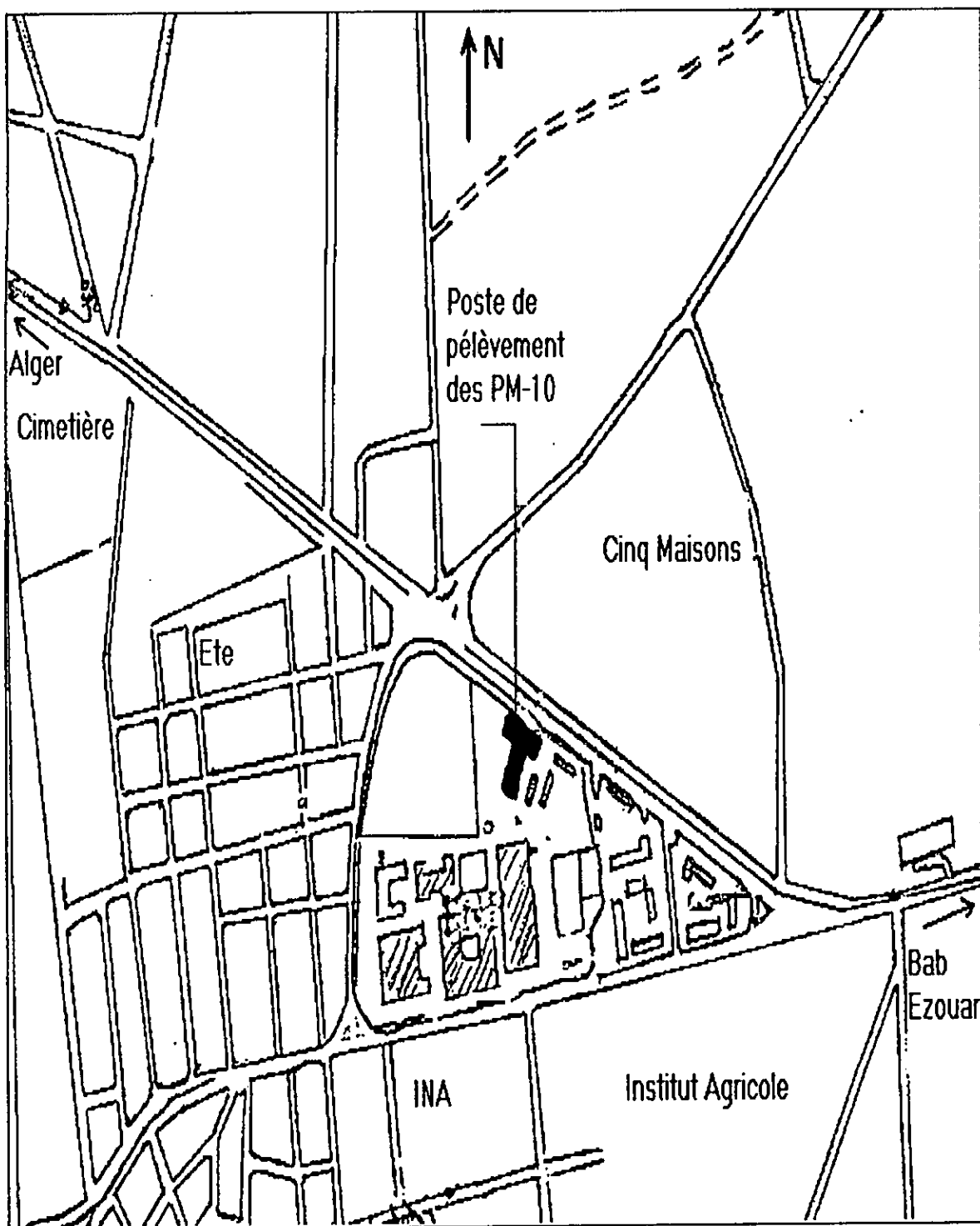


Fig n°7 : le site de prélèvement

b. Mode de prélèvement

Le prélèvement se fait à fort débit avec coupure granulométrique, l'appareil employé est le HVS-PM-10 schématisé par la figure n°8 [24].

L'ensemble de l'échantillonneur est composé de deux parties.

- Le high volum sampler (HVS)

Le HVS comprend principalement une turbine d'aspiration d'air, un filtre, un porte filtre de collection des particules et un contrôleur électronique de débit : le MFC (Masse Flow Contrôler).

Durant le prélèvement, le MFC maintient le flux d'air entrant à travers le filtre à un débit constant.

Le MFC agit sur la vitesse ou la puissance du moteur par ajustage électronique du voltage. De cette façon, une éventuelle réduction de débit par colmatage du médiateur filtrant est automatiquement corrigée.

- La tête PM-10

La tête sélective PM-10 comporte une zone où le fractionnement se fait par impaction directe, cette impaction repose sur l'effet aérodynamique induit par la présence de neuf buses circulaires placées au-dessus d'une surface lisse d'impaction.

Les particules inférieures au seuil de coupure de $10 \mu\text{m}$ sont entraînées par le flux d'air dans les buses et sont collectées sur le médiateur filtrant, alors que les particules les plus grosses s'écartent sur la surface d'impaction en raison de leur inertie plus élevée.

Afin d'éviter le réentrainement des particules grosses, la surface d'impaction est graissée (huile de silicone) et nettoyée régulièrement.

Le débit d'aspiration est de $1.1\text{m}^3/\text{mn}$ et la durée de prélèvement est d'une journée (24 h).

Les filtres utilisés pour la rétention des particules sont en fibre de verre de type whatman et de dimension 20 sur 25 cm.

Pour la détermination de la teneur des PM-10, chaque filtre est pesé avant et après la collecte à 0.1mg près.

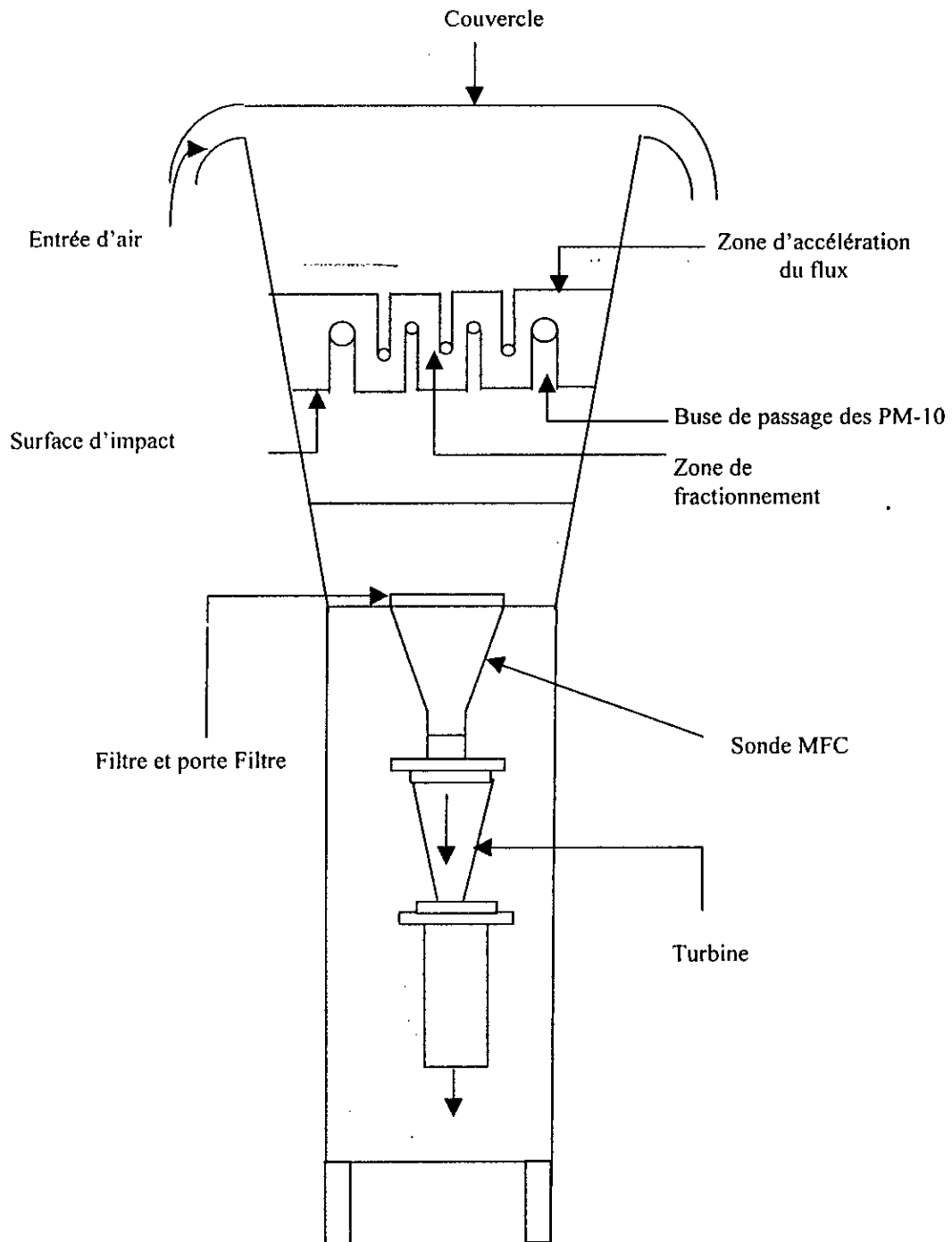


Fig.n°8 : Schéma du principe de collecte des PM-10 par l'échantillonneur par le HVS-PM-10

Les filtres obtenus sont traités selon le schéma suivant :

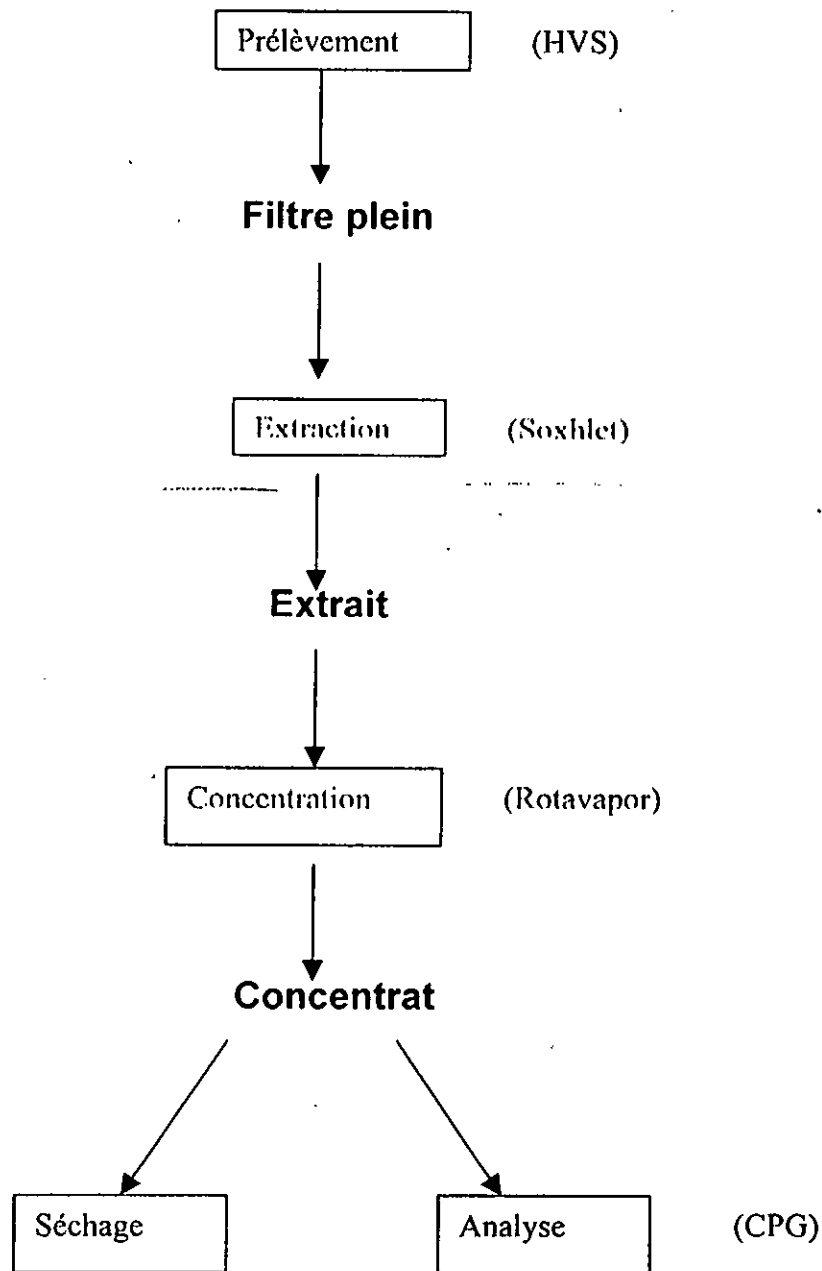


Fig n°9: Les principales étapes de traitement de la matière organique

c. Extraction au soxhlet

C'est la méthode utilisée actuellement pour l'extraction de la matière organique en raison de la disponibilité du matériel.

Les temps d'extraction varient suivant les auteurs de 6 à 22 heures, voir plusieurs jours ; souvent, on se contente d'un temps moyen de 8 heures, car l'extraction n'est jamais totale et ne permet de récupérer que 75 % environ de la matière organique fixée sur les particules.

Pour être conforme à la norme « AFNOR X43-025 », l'extraction se fait pendant huit heures (8h) avec un cycle d'extraction d'un quart d'heure (15mn) environ. (soit au total une trentaine de cycles) [26].

Les principaux inconvénients de cette méthode sont :

- *Une durée d'extraction relativement longue.
- *L'utilisation d'une grande quantité de solvant à chaque extraction (200ml).
- *Les rendements d'extraction se situent entre 40 et 80 % (relativement faibles).

Après extraction, les extraits organiques obtenus sont concentrés à moins de cinq millilitres (5 ml) par un évaporateur rotatif.

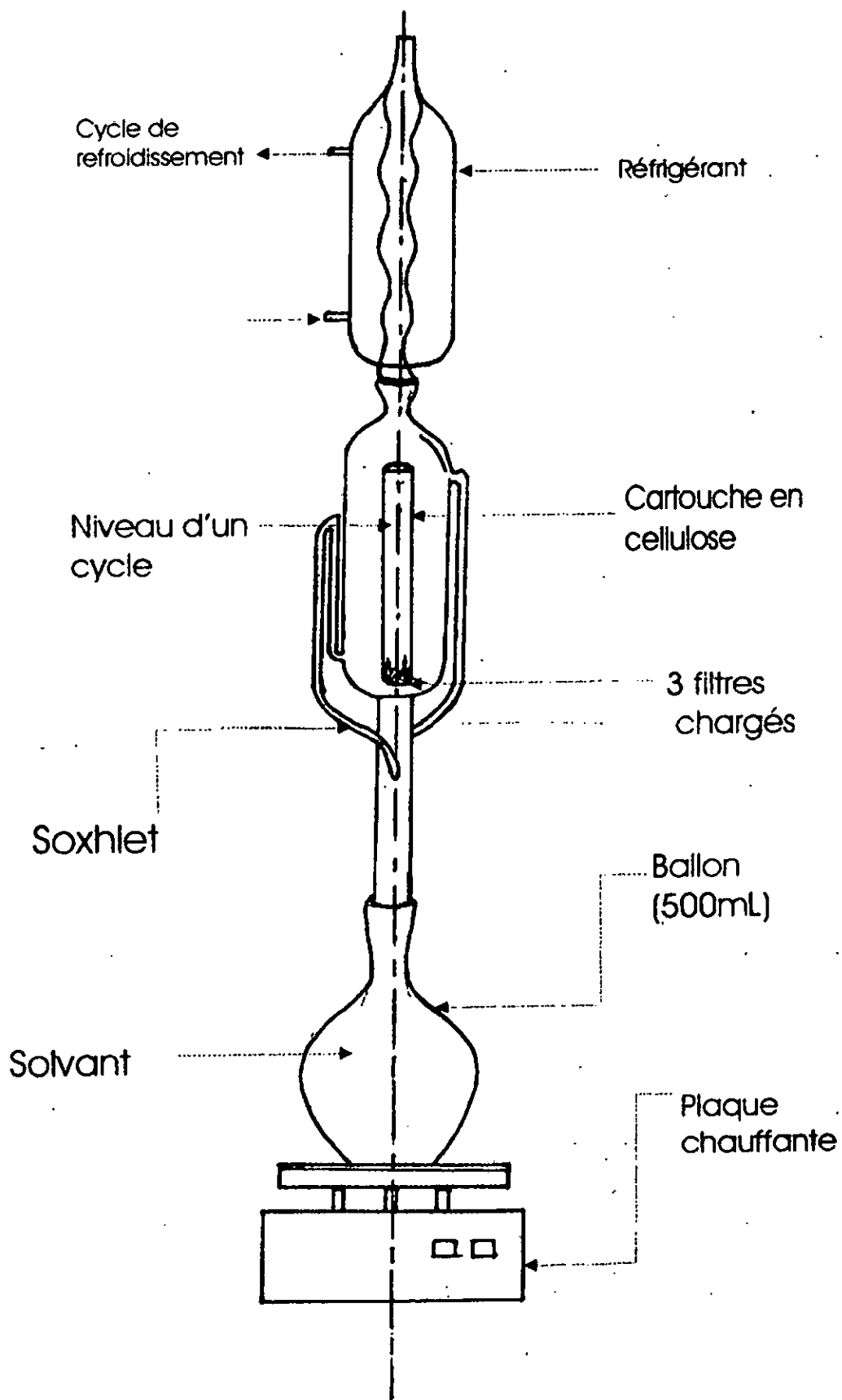


Fig. n°10 : Schéma du principe d'extraction par le Soxhlet.

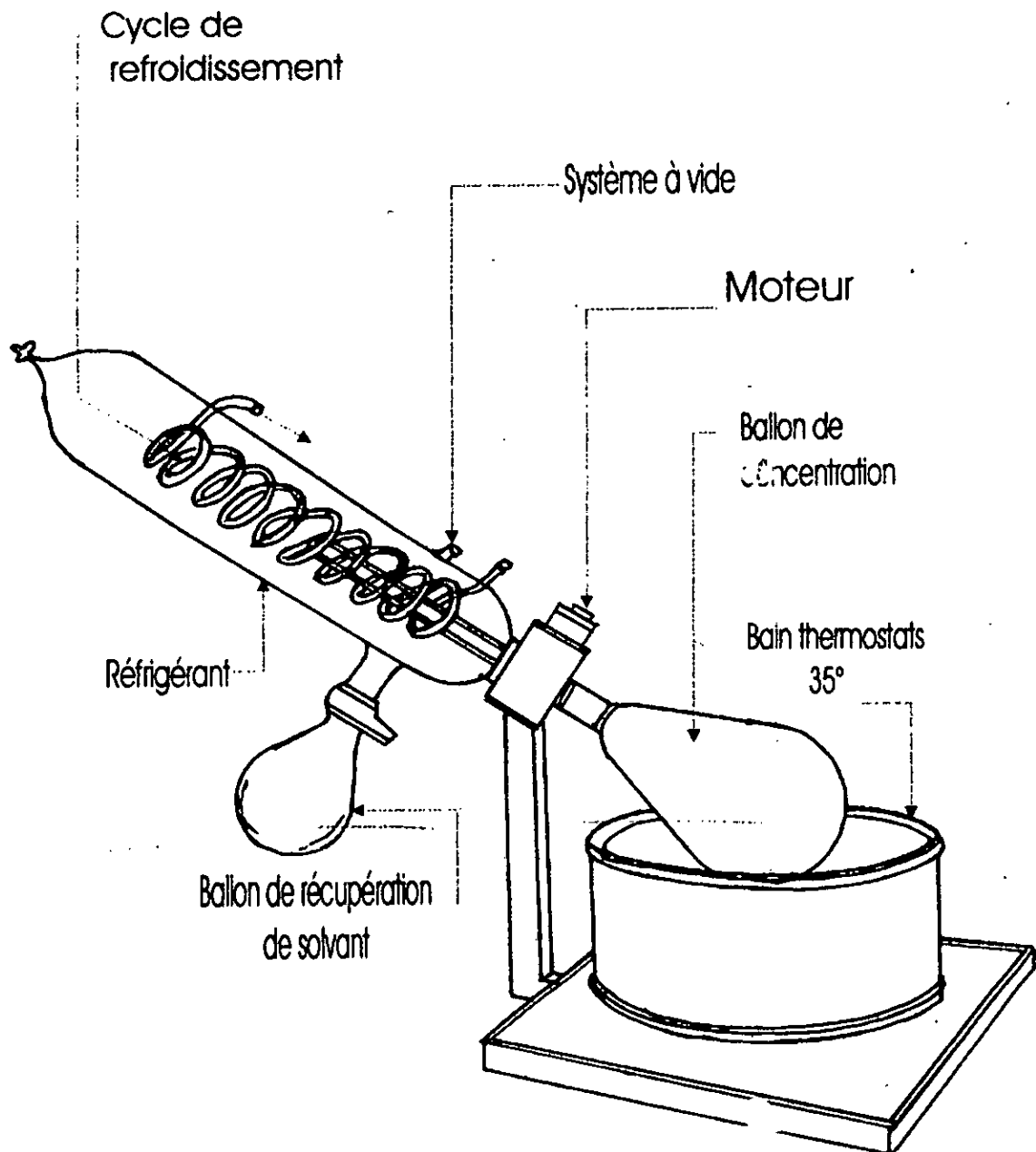


Fig. n° 11 : Schéma du principe de concentration au rotavapor.

Chapitre VI

Résultats et interprétation

VI.2.Résultats et interprétation

Introduction- rappels

L'extrait obtenu est évaporé totalement pour la détermination du taux de la matière organique et partiellement pour sa caractérisation.

L'étude menée ici a débuté en 1998 avec : BOUDERBALA dans le cadre de la détermination des produits organiques polycycliques dans l'air avec comme appareil de prélèvement une pompe classique de débit moyen $q = 8 \text{ m}^3/\text{h}$, et la durée de prélèvement fixée à 96h (quatre jours) i.e. un volume de 750 m^3 , à chaque prélèvement (pour une durée de quatre mois: du 28/02/1998 au 01/07/1998) .

Les différents résultats sont représentés dans la figure n°12.

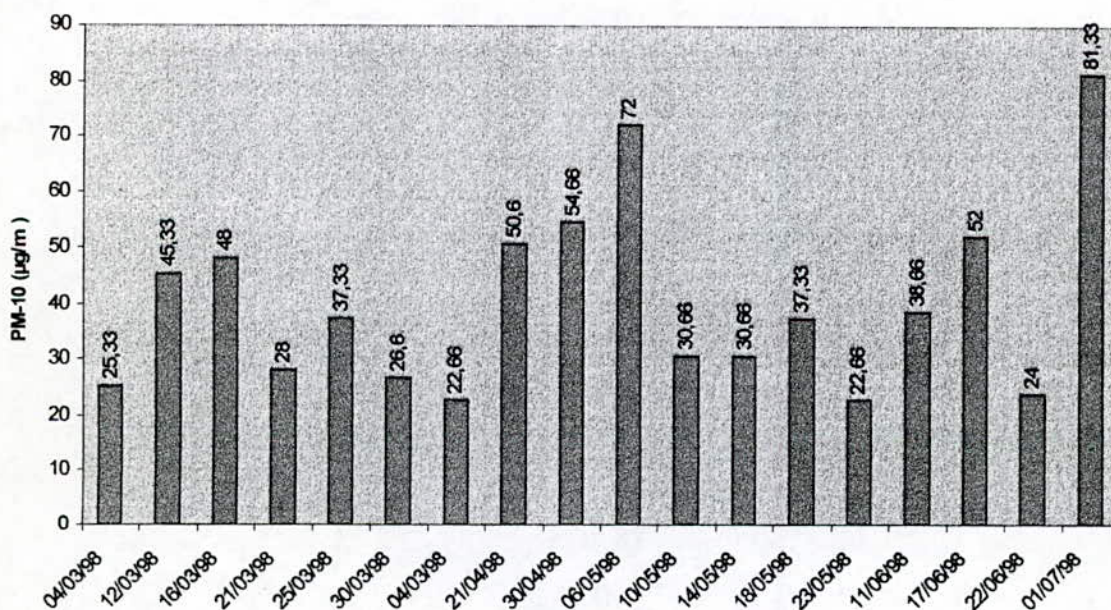


Fig n°12: Teneurs des TSP mesurée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 1998 [27].

L'extraction faite au benzène sur quelques échantillons pour la détermination du taux de la matière organique liée aux TSP a donné les résultats suivants:

Tableau n° 4: pourcentage de la MO [27]

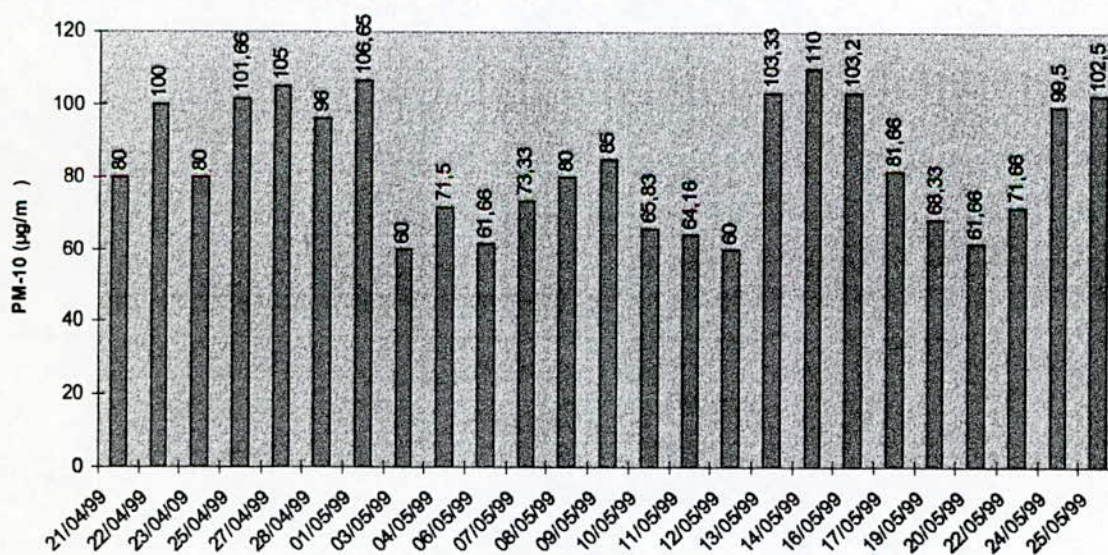
N°	m ₃ (mg)	M ₄ (mg)	% de la MO.
01	43.00	24.90	53.00
02	56.00	23.40	41.40
03	74.00	24.50	33.10
04	77.00	22.70	29.40
05	73.00	32.30	44.00

La moyenne de la matière organique est de l'ordre de 40% par rapport à la masse des particules recueillie(résultats beaucoup trop élevé par rapport à ceux de la littérature qui donne une moyenne de 20%) [28].

Ce résultat n'étant pas satisfaisant, une autre étude a été entreprise avec une nouvelle technique d'échantillonnage(prélèvement par le HVS).

Plus la quantité des TSP est importante, meilleure est la détermination de la matière organique.

Le HVS permet de travailler avec un débit de 60 m³/h, soit 1440 m³ en 24h, de plus son utilisation permet de limiter les effets des fluctuations atmosphériques de quatre à une journée et d'avoir des résultats représentatifs. figure n°13 [29].

Fig n°13 : Evolution temporelle des PM-10 (µg/ m³) [29].

De même que l'étude précédente, une extraction est faite au benzène sur

Tableau n° 5: pourcentage de la MO [30]

N°	Date	m ₃ (mg)	M ₄ (mg)	% de la MO
01	21/04/1999	126.20	18.8	14.980
02	22/04/1999	154.10	63.2	41.01
03	06/05/1999	143.70	22.4	15.58

Pour la matière organique, les résultats obtenus par le HVS (peu d'échantillons et de grands écarts des taux) ne permettent pas de conclure, par conséquent une autre étude avec le même matériel s'est avérée nécessaire.

Les résultats de cette dernière sont résumés dans le tableau n° 6 et représentés par la figure n°14.

Tableau n°6 : la masse des PM- 10 recueillies.

N°	Date	m ₁ (mg)	m ₂ (mg)	m ₃ (mg)	Obs.
01	16/10/1999	2177.40	2900.00	128.60	V _f
02	17/10/1999	2776.20	2874.50	98.30	V _F
03	18/10/1999	2779.30	2865.90	86.60	V _F
04	24/10/1999	2783.50	2938.10	154.60	V _f
05	25/10/1999	2778.70	2882.00	103.30	V _f
06	04/01/2000	2786.90	2928.40	141.50	V _f
07	04/12/1999	2771.20	2882.30	111.10	V _f
08	06/12/1999	2763.30	2910.00	146.70	V _f
09	07/12/1999	2763.80	2922.90	155.60	V _f
10	20/12/1999	2764.90	2867.90	103.00	V _F + pluie
11	27/12/1999	2791.30	2943.00	151.70	V _f
12	05/03/2000	2796.50	2846.40	49.90	V _F

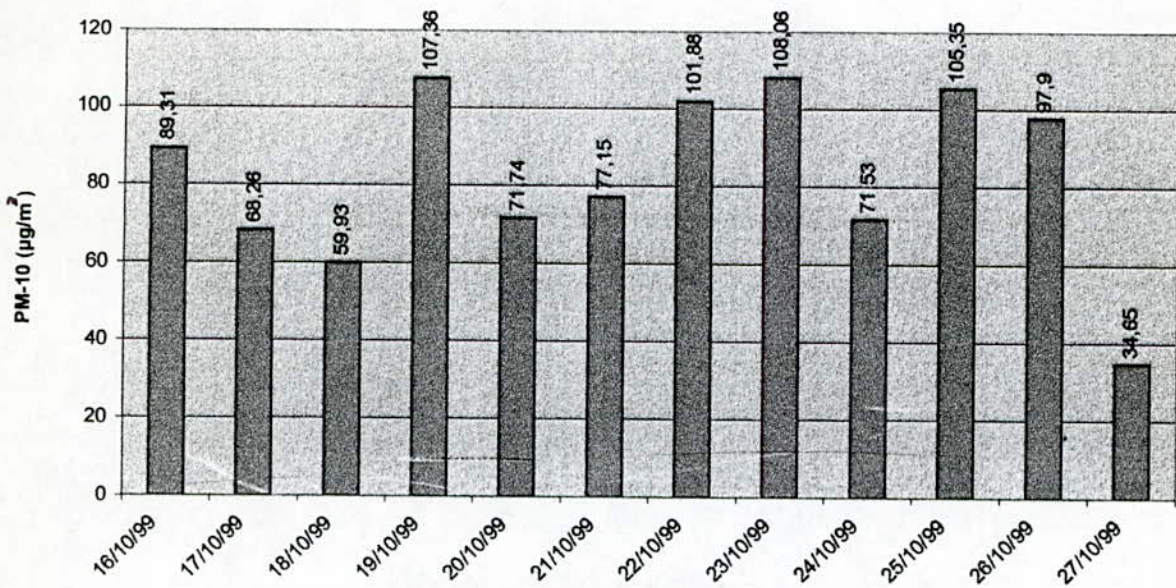


Fig n°14 : Teneurs des PM-10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

a. Détermination du taux de la MO

De ce prélèvement, quelques échantillons ont été étudiés dans le but de la détermination du taux de la pollution organique .

Sachant que le benzène est actuellement interdit de manipulation, l'extraction de la matière organique a été faite avec plusieurs solvants et / ou mélanges de solvants afin d'obtenir le maximum de composés présents dans les échantillons.

Sachant que le cyclohexane semble favoriser la dissolution des composés lourds , alors que le dichlorométhane favorise la dissolution des composés tels que les tri et les tétracycliques, leurs mélanges à différents pourcentages volumiques permettent d'extraire plus de composés que chacun d'entre eux pris seul [31].

b. Caractérisation de la MO

Pour compléter cette étude par une caractérisation de la matière organique, on a soumis d'autres filtres au même procédé à la différence que la concentration n'est pas faite à sec, et on laisse quelques millilitre pour l'analyse chromatographique.

Tableau n° 8: les échantillons analysés par chromatographie

N°	Date	m ₃	Solvants			Obs.
			D	C	H	
1	04/12/1999	111.10	100	00	00	V _f
2	07/12/1999	159.10	50	50	00	V _f
3	06/12/1999	146.70	80	20	00	V _f
4	27/12/1999	151.70	00	100	00	V _f
5	05/03/2000	49.9	00	00	100	V _F

Par la suite, des analyses sur CPG-FID (non disponibilité de la CPG-SM), ont été faites sur quelques échantillons au niveau du laboratoire de chromatographie du centre de recherche et de développement de Sonatrach (CRD) de Boumerdes, pour tenter de déterminer les différents constituants des échantillons.

Les résultats obtenus sont illustrés par les chromatogrammes (1-5) et les temps de rétention les plus importants sont exposés dans le tableau n°9.

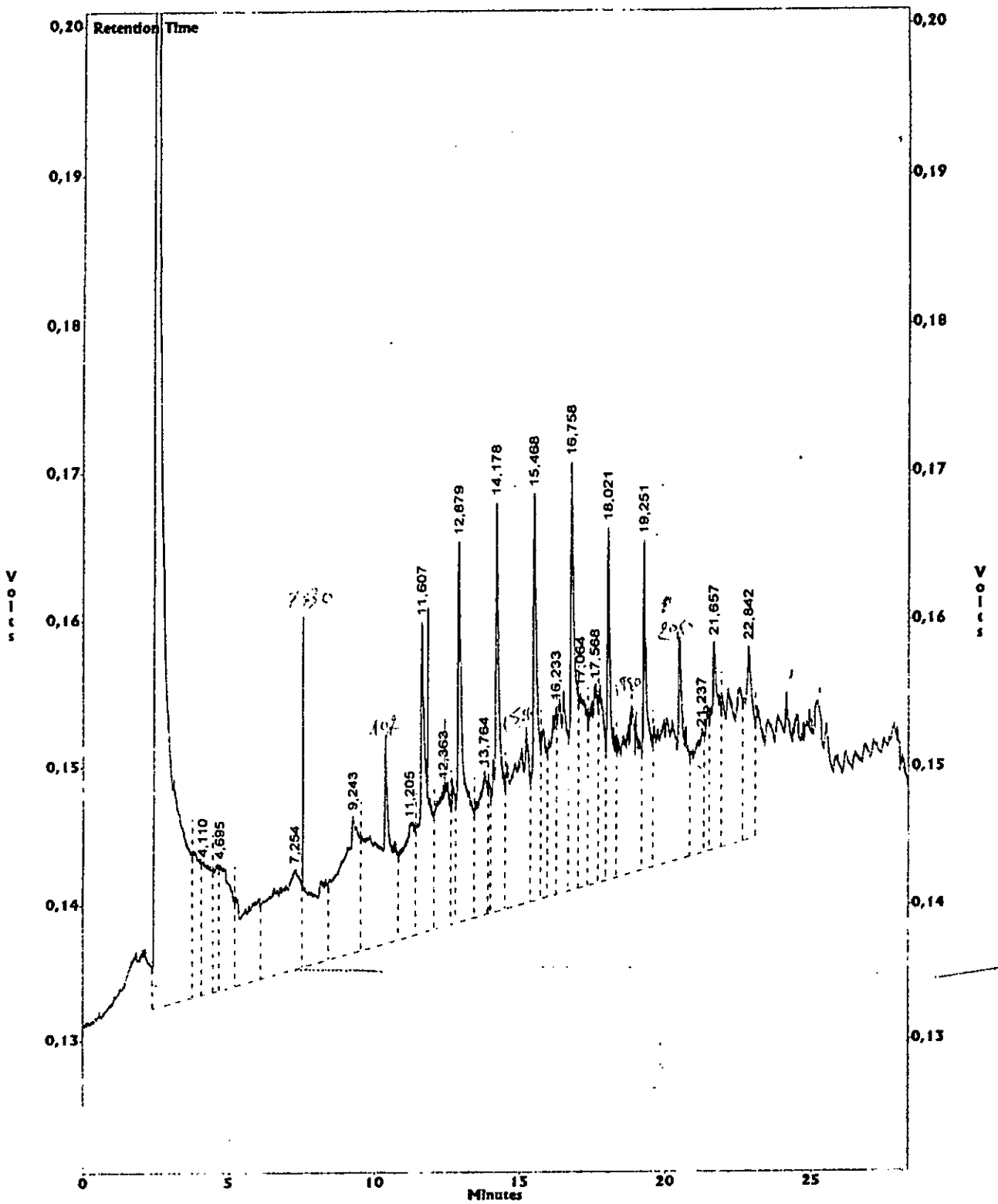


Fig n° 15 : chromatogramme de l'échantillon n°1

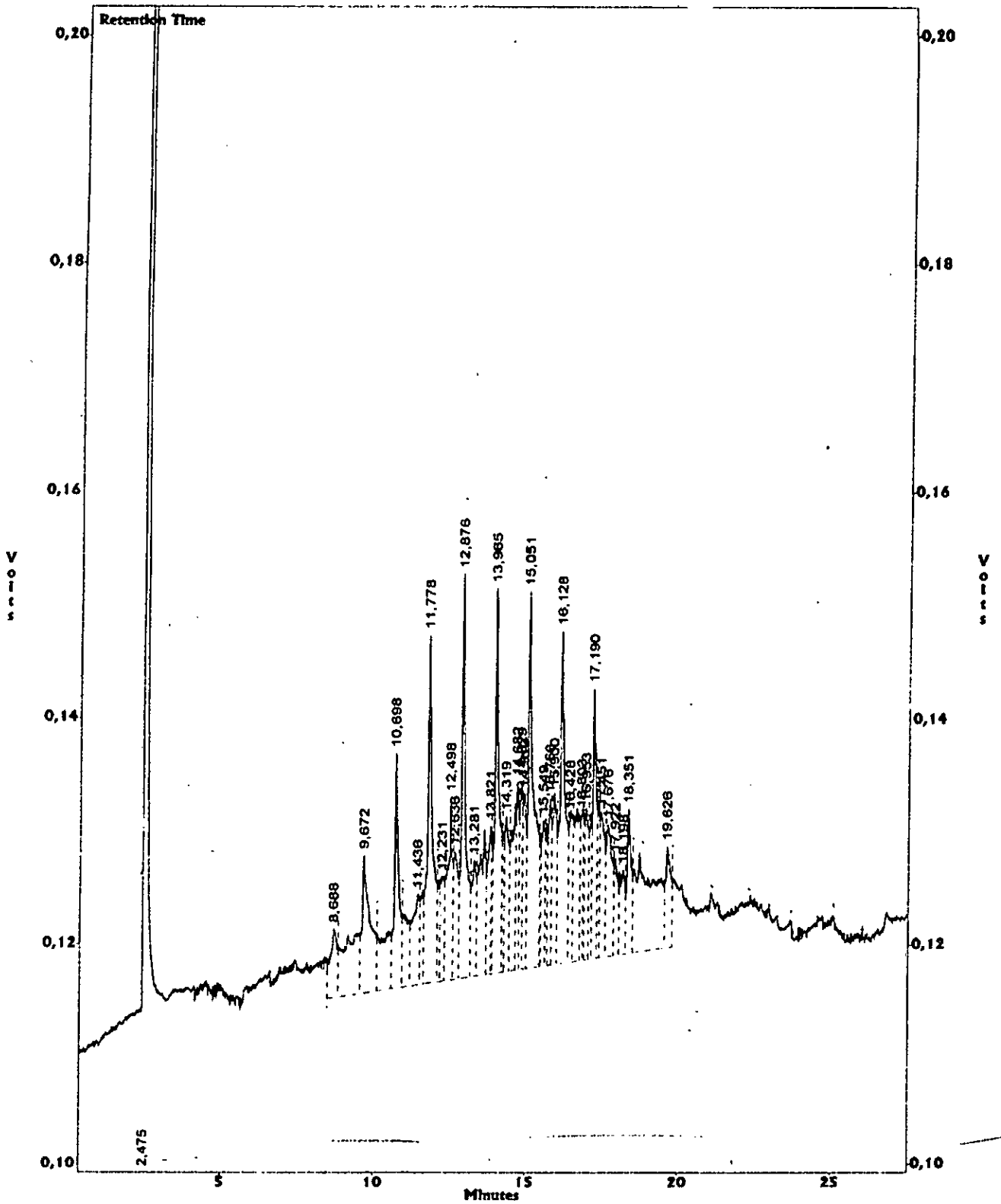


Fig n°16 : Chromatogramme de l'échantillon n°2

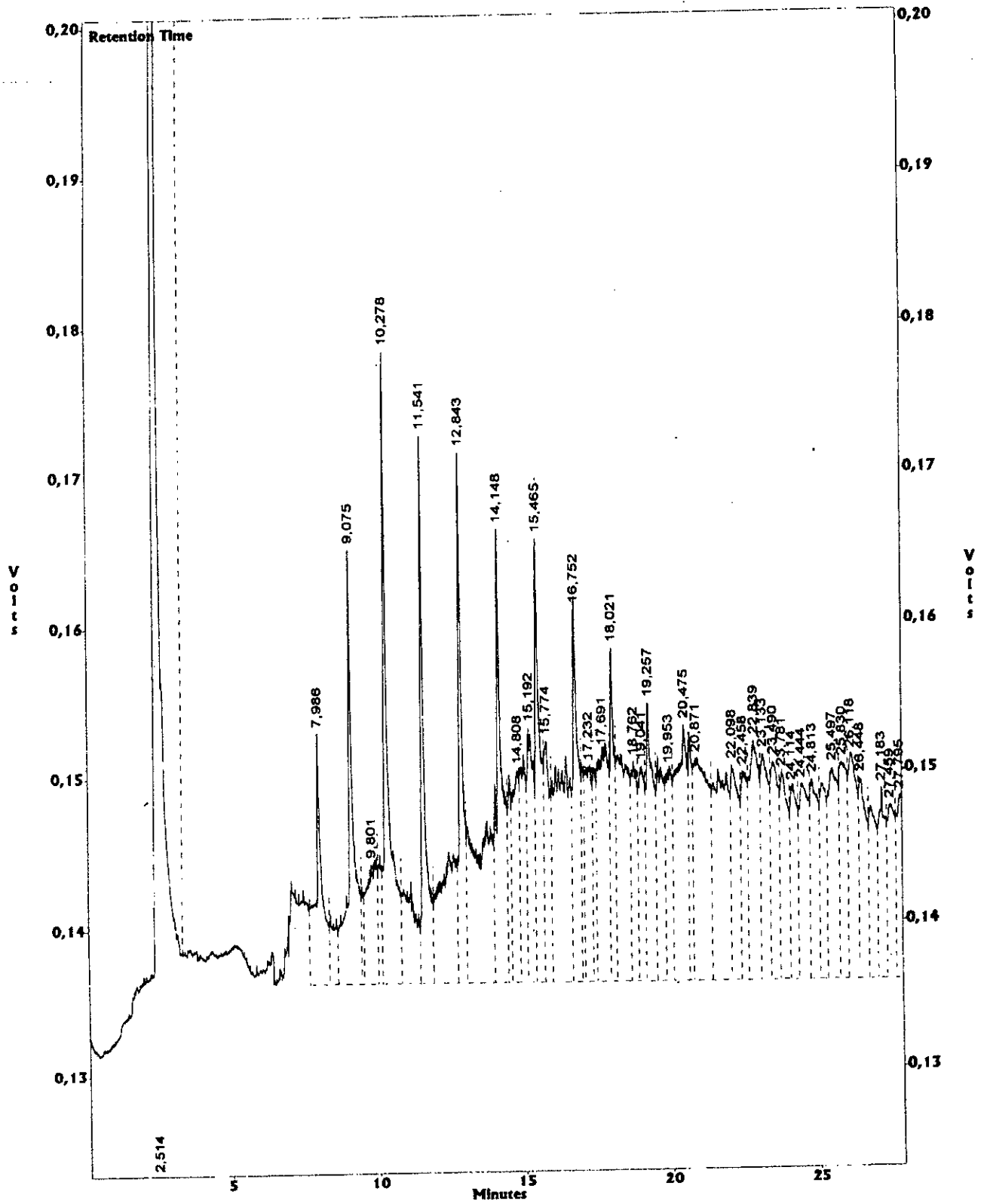


Fig n°17 : Chromatogramme de l'échantillon n°3

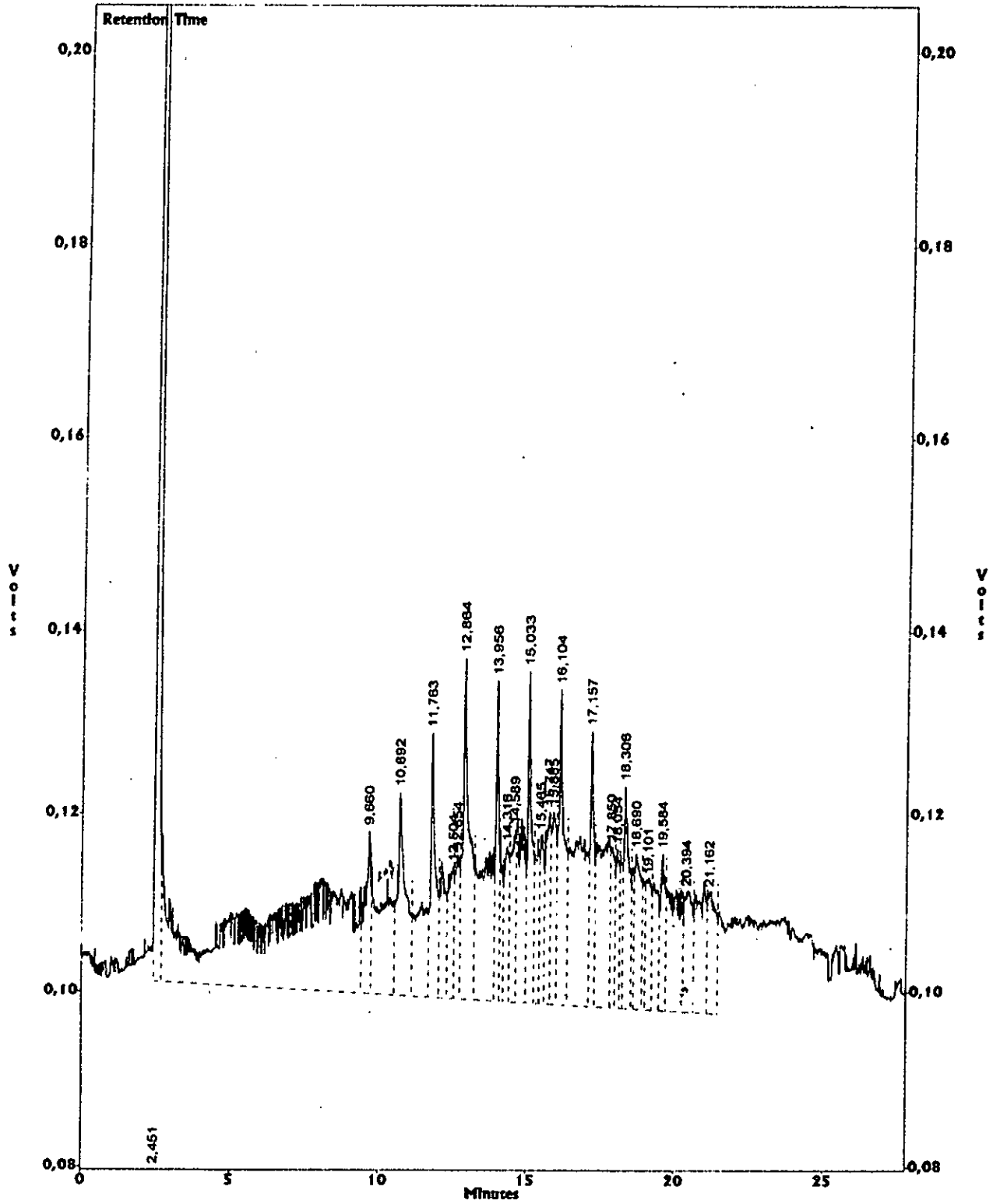


Fig n°18 : Chromatogramme de l'échantillon n°4

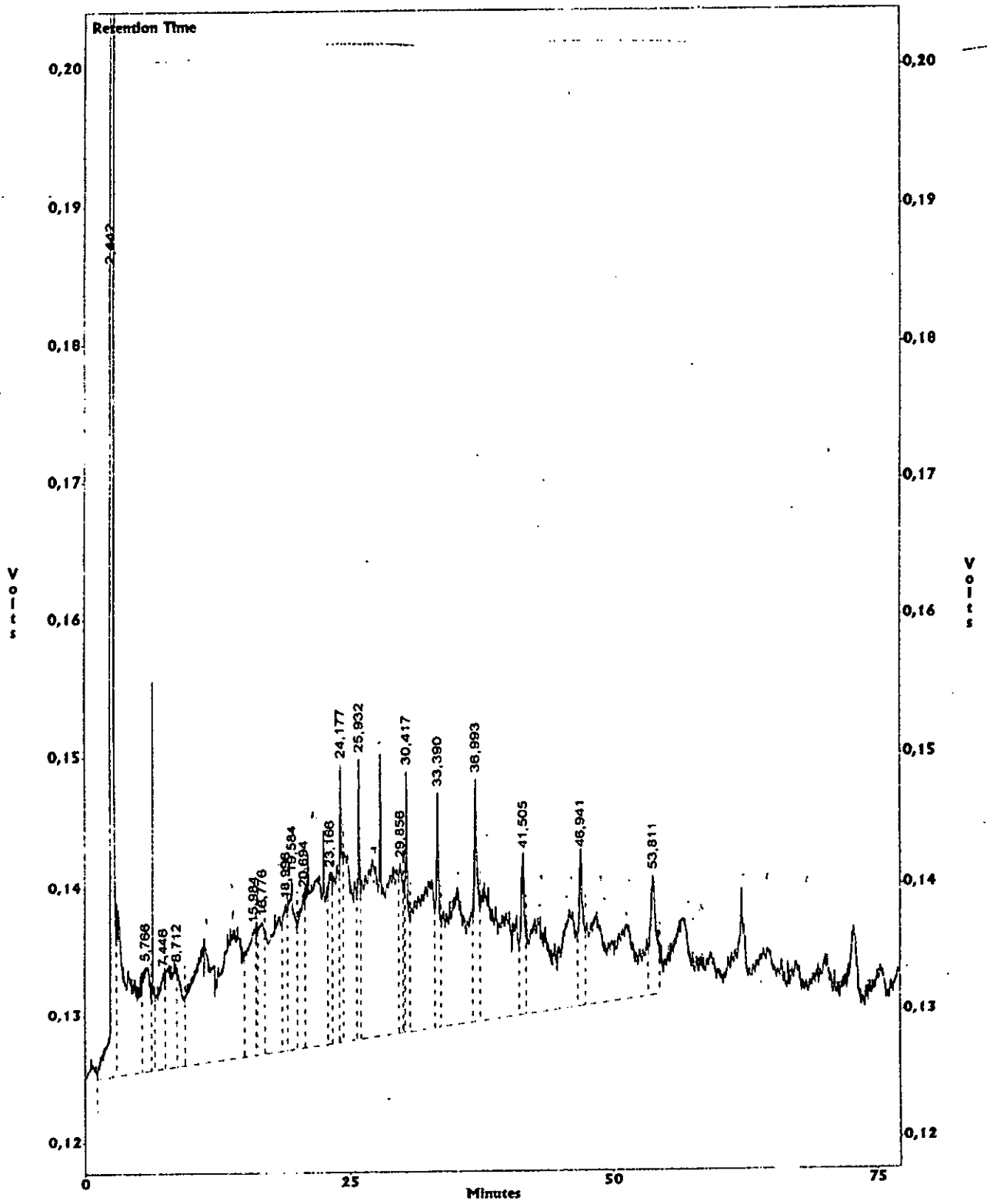


Fig n°19: Chromatogramme de l'échantillon n°5

Tableau n°9 : Temps de rétention des échantillons (mn)

	Echantillons					
	1	2	3		4	5
T E M P S D E R É T E N T I O N (mn)	2.71	2.48	2.51	25.50	2.45	2.44
	4.11	9.67	7.10	25.63	9.66	5.77
	4.70	9.69	7.98	26.11	10.10	7.45
	7.26	10.70	9.08	26.45	10.70	8.71
	7.47	11.44	10.28	27.18	11.76	11.41
	9.25	11.78	11.11	27.48	12.86	14.45
	10.27	12.50	11.54	27.80	13.96	15.98
	11.20	12.88	12.41		14.59	16.78
	12.36	13.28	12.84		15.03	19.00
	12.88	13.82	13.71		15.75	19.58
	14.18	13.97	14.07		16.10	20.70
	15.14	14.32	14.15		17.16	2.31
	15.47	14.68	14.81		17.85	23.16
	16.23	14.90	15.19		18.31	24.18
	17.57	15.05	15.46		18.69	25.93
	18.02	15.55	15.77		19.58	27.34
	18.67	15.75	16.48		20.39	28.39
	19.25	15.90	16.75		21.16	30.42
	20.35	16.13	17.69			32.95
	21.66	16.42	18.02			33.39
	22.12	16.95	18.46			35.23
	22.84	17.19	19.04			37.00
	23.52	17.45	19.26			41.51
	23.99	17.68	19.95			42.84
	25.02	17.92	20.48			45.63
	27.82	18.35	20.87			46.94
		18.76	22.10			48.16
	19.63	22.46			51.20	
		22.84			53.81	
		23.13			56.78	
		23.49			59.06	
		23.78			62.36	
		24.12			64.36	
		24.44			66.92	
		24.81			69.96	

1,2,3,4 et 5 représentent le numéro de l'échantillon.

En l'absence de la SM au laboratoire, l'exploitation des chromatogrammes pour l'identification des composés ne peut se faire que qualitativement.

La première constatation est que chaque échantillon présente un grand nombre de composés (au moins autant de pics que de composés), ce qui permet de conclure que l'air au niveau du site (ENP) est très riche en matière organique.

Toutefois on a procédé à une identification en se basant sur les données d'une étude menée au même laboratoire dans les mêmes conditions opératoires (appareillage, débit, température initiale et finale, gaz vecteur), avec un mélange d'étalons de 22 composés connus (voir annexe).

Les temps de rétention des divers composés mesurés dans cette étude ont été comparés aux temps de rétention mesurés sur les chromatogrammes.

Les résultats obtenus par cette comparaison sont résumés dans le tableau n°10

On constate que la majorité des composés de l'étalon sont présents dans les échantillons (par concordance des temps de rétention), en particulier ceux du chromatogramme n°3 qui présente à lui seul plus de 50 composés.

Tableau n°10 : temps de rétention de l'étalon et des échantillons.

Nom de composé	Temps de rétention de l'étalon et des échantillons (mn)					
	Etalons	1	2	3	4	5
Benzène	5.69	-	-	-	-	5.77
Toluène	9.11	-	-	9.08	-	-
Ethyl benzène	12.61	-	12.50	12.41	-	-
m-/p-xylène	12.96	12.88	12.88	12.84	12.86	
o-xylène	13.60	-	13.82	13.71	-	14.41
Isopropyl benzène	14.67	-	14.68	14.81	14.59	15.98
n-propyl benzène	15.72	--	15.75	15.69	15.75	-
Tetrabutyl benzène	17.63	17.57	17.68	17.69	-	-
Isobutyl benzène	17.70	-	-	-	-	-
Sec-butyl benzène	17.90	-	17.92	-	17.87	-
1-Méthyl,3-isopropyl benzène	18.01	18.02	18.35	18.02	18.31	-
1-Méthyl,3-n propyl benzène	19.10	-	-	19.04	-	19.00
1-Méthyl,4-n propyl benzène	19.25	19.21	-	19.26	-	-
n-Butyl benzène	19.41	19.35	-	-	-	-
1,3-Diméthyl,5-éthyl benzène	19.67	-	19.63	-	19.58	19.58
1,2-Diéthyl benzène	19.91	-	-	19.95	-	-
1,2,4,5-Tetraméthyl benzène	21.99	22.12	-	22.10	-	22.33
t1-Buthyl,3,5-diméthyl benzène	23.76	-	-	23.78	-	-
t-1-Buthyl,1,4-éthyl benzène	24.05	23.99	-	24.12	-	-
1,3,5-Triméthyl benzène	24.20	-	-	-	-	24.18
1,2,4-Triméthyl benzène	24.72	-	-	24.44.2	-	-
n-Hexyl benzène	24.80	-	-	4.81	-	-

Les composés les plus importants (on considère que si le composé existe sur trois échantillons ou plus, sa présence est plus que probable) sont exposés dans le tableau n°11).

Tableau n°11. Les composés les plus répandus dans les échantillons.

Nom du composé	Temps de rétention de l'étalon et des échantillons (mn)					
	Etalons	1	2	3	4	5
m-/p-xylène	12.96	12.88	12.88	12.84	12.86	-
o-xylène	13.60	-	13.82	13.71	-	14.41
Isopropyl benzène	14.67	-	14.68	14.81	14.59	15.98
n-propyl benzène	15.72	--	15.75	15.69	15.75	-
Tetrabutyl benzène	17.63	17.57	17.68	17.69	17.87	-
1-Méthyl,3-isopropyl benzène	18.01	18.02	18.35	18.02	18.31	-
1,3-Diméthyl,5-éthyl benzène	19.67	-	19.63	-	19.58	19.58
1,2,4,5-Tetraméthyl benzène	21.99	22.12	-	22.10	-	22.33

Même si cette comparaison n'est pas rigoureuse, elle donne une idée sur la présence dans les échantillons de certains composés nocifs pour la santé (les BETX); sur l'échantillon n°5 pour le benzène, le n°3 pour le toluène, les n°2 et 3 pour l'éthyl benzène et enfin sur les échantillons 2,3 et 5 pour le xylène.

Finalement la matière organique est surtout constituée de composés benzéniques substitués.

Remarque

On dispose de composés qui se trouvent sur trois échantillons ou plus (tableau n°9) qui ne sont pas sur le tableau n°10 à cause de l'absence de leurs noms et de leurs temps de rétention sur l'étalon.

Exemple

	1	2	3	4	5
A	11.61	11.78	11.54	11.76	11.41
B	14.18	14.32	14.15		
C	15.47	15.55	15.46		

1,2,3,4 et 5 représentent les temps de rétention en minute (mn).

A,B et C représentent les composés.

Conclusion

D'après les masses de valeurs proches de la matière organique extraite par les différents solvants, on peut conclure qu'il est possible de substituer le benzène par d'autre mélanges de solvant pour l'extraction de la matière organique adsorbée sur les particules, en particulier si on ne s'intéresse qu'à l'étude qualitative de la matière organique extraite.

Pour la caractérisation de la matière organique, on doit prendre en considération certains phénomènes, tels que l'évaporation de certains composés (HAM) pendant la période de conservation des filtres, des extraits et aussi la réactivité des HAP avec les NO_x , SO_2 , O_3 .etc. pendant le prélèvement.

Conclusion générale

Conclusion générale

De cette étude, et de la rétrospective faite, il s'avère que l'air ambiant au niveau du site (ENP) est pollué et très riches en suies (filtre noir).

Cette pollution est principalement générée par le trafic routier au vu des résultats obtenus et de leurs comparaisons avec les travaux antérieurs réalisés sur ce même site.

De plus, la pollution particulaire est très importante, en effet, elle dépasse les $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne et véhiculent des produits toxiques : matière organique, métaux lourds ...

Ce travail a permis de confirmer certaines études antérieures et d'infirmer d'autres, à savoir :

*Les prélèvements plus représentatifs avec le HVS qu'avec une pompe classique (diminution du temps de collecte, élimination des fluctuations...) une collecte plus importante permet, sur un même filtre, de faire plusieurs études.

*La matière organique liée aux PM-10 (qui représente une fraction seulement de la matière en suspension) est importante car elle représente 20% de la masse collectée.

Il est impératif de diminuer cette pollution organique responsable de beaucoup de maladies.

La caractérisation permet d'affirmer que la matière organique présente dans les échantillons est constituée de plus d'une centaine de substances dangereuses (chaque pic du chromatogramme représente une substance), plus le temps de rétention de la substance est élevé, plus la substance est dangereuse.

L'étude des chromatogrammes permet de confirmer qu'en fonction de la nature des produits recherchés un mélange plus ou moins concentré de solvants permet l'extraction désirée, et ce sachant que le dichlorométhane favorise la dissolution des produits lourds et que le cyclohexane favorise la dissolution de la fraction légère (les tri et tétracycliques).

Enfin, le plus important au terme de cette étude et la seule conclusion qui s'impose est la nécessité de la réduction de cette pollution atmosphérique par tous les moyens possibles.

Le moyen le plus sur et le plus simple pour diminuer cette pollution organique est l'utilisation du GPL comme carburant et l'instauration du contrôle technique obligatoire des automobiles, la maintenance et l'entretien des véhicules, ainsi que l'importation des véhicules à pot catalytique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.P.DETRIE, « La pollution atmosphérique », DUNOD, Paris. 1969.
- [2] ISABELE MOMAS, « La santé mise en jeu » ; Biofutur, Février 1998.
- [3] Larousse, Edition: 1995.
- [4] P. COVIAUX, A PERSON, Y. LE MOULLEC, B. FESTY, G. DUFOUR et P. BROCHARD, « Connaissance des particules atmosphériques » Pollution atmosphérique ; Jan, Mars 1990.
- [5] « La qualité de l'air en France en 1995-1996 » Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) ; Edition ADEME ; Paris 1998.
- [6] C. BAUDENE, « Ces métaux lourds en question » Pollution Atmosphérique; Juillet, sept 1993.
- [7] Colombo, « The under defined nature of blood lead and air lead relationship from biological and statistical grounds » Atm. Env ; Sept 1985.
- [8] Union routiers de France
- [9] www.airmarx.com ; site internet.
- [10] P. CARLIER et G. MOUVIER, « Initiation à la physico-chimie de la basse troposphère », Pollution atmosphérique : Janvier - Mars 1988.
- [11] R. KARBACHI, « Cours pollution atmosphérique », 5^{ème} année, ENP, Alger
- [12] Anonyme; pollution, (Emission des COV et NO_x dans la ville de Paris). science et vie, sept 1999
- [13] F. RAMAD « Ecotoxicologie » MASSON, Paris 1979.
- [14] « Notre planète, notre santé », Rapport de la commission OMS santé et environnement ; Genève 1992
- [15] A. CIOLELLA, « Evaluation des risques pour la santé liés au benzène » ; biofutur, Février 1998
- [16] J. Martin, L.Y. MASTER, « Santé et pollution de l'air », Presses polytechniques Romandes, Suisse 1988.
- [17] C. ELICHEGARY, « Aérosols et visibilité, aérosols et climat ». Pollution. atmosphérique, Jan-Mars 1990.

- [18] P. MASCLET, S. BEYNE, « Evaluation des contribution respectives des principales sources des HAP dans l'atmosphère », Pollution atmosphérique , Juin - Sept 1986.
- [19] K.O.I KAWA , « Trace analysis atmospheric » Edition John Wiley and sons, London 1997.
- [20] M.ANÇA ,A.LAHOUEL, « Extraction solide-liquide, conception et modélisation en continu à contre courant dans une colonne pulsée » ,PFE.ENP1997
- [21] P.Chovin, « Echantillonnage et traitements préliminaires des HAP en vue de leur analyse ultérieure », Intern Symposia, séries Vol 52 ,1976.
- [22] Francis ROUESSAC, « Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes », DUNOD 4^{eme} édition 1998.
- [23] Documentation de la firme ANDERSON.
- [24] R.HAGEMAN , « L'analyse fine des hydrocarbures polynucléaires aromatiques émis par l'automobile », Pollution atmosphérique , Jan- Mars 1980
- [25] Communication personnelle, « Comptage DTP » Alger 1998.
- [26] Norme AFNOR. X43-025, « Détermination des HAP, dosage par chromatographie gazeuse », Octobre 1988.
- [27] R.BOUDERBALA , « Etude des polluants aromatiques dans l'air ambiant »; PFE,ENP. Alger 1998.
- [28] R. BOUSCAIRN , « Pourquoi réduire les émissions de composés organiques volatils ? » ; pollution atmosphérique Juin- sept 1989.
- [29] I.HAMIDI, « Etude de la pollution de l'air par les particules fines, les PM-10, à Alger » PFE,ENP. Alger 1999.
- [30] A.TAHIR , « Contribution à l'étude de la pollution de l'air par les composés organiques » PFE,ENP. Alger 1999.
- [31] P ; MASCLET,K.NIKOLAOU,G.MOUVIER , « Optimisation d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse des hydrocarbures polyaromatiques dans l'air ,sur un prélèvement d'une heure », Pollution atmosphérique 1982.
- [32] A. MESBAHI. Journal El watan n°2768 du 18/01/2000.

Conditions opératoires

Appareil CPG.

Colonne CP silicone 5. (100% méthyl silicone)

Longueur 50 mètres

Débit interne : $Q_{interne} = 0.32$ ml/mn

Epaisseur de film $0.40\mu\text{m}$

Programme de la colonne

Température initiale $T_i = 200^\circ\text{C}$

Isotherme = 0

Température finale $T_f = 300^\circ\text{C}$

Temps final $t_f = 40$ mn.

Détecteur FID

Température $T = 335^\circ\text{C}$

Injecteur: irecteur spleter

Température $T = 325^\circ\text{C}$

Gaz vecteur: Hélium

Débit : $Q = 2.5$ ml à la sortie de la colonne

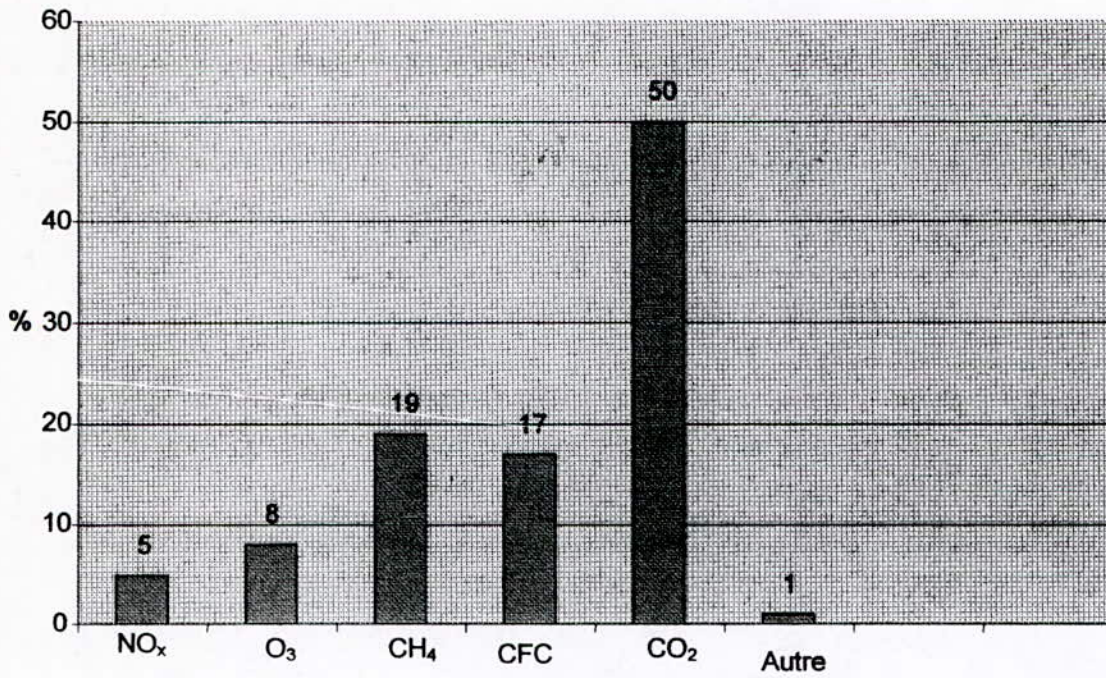


Fig. n°20 : Contributions des différents gaz à l'effet de serre (réchauffement de la planète)

Source : Banque mondiale (finance et développement)

Tableau n° 12 : Temps de rétention de l'étalon

Nom	Temps de rétention de l'étalon
Benzène	5.69
Toluène	9.11
Ethylbenzène	12.61
m-/ p-Xylène	12.96
O-Xylène	13.60
Isopropylbenzène	14.67
n-propylbenzène	15.72
Tetra-butylbenzène	17.63
Isobutylbenzène	17.70
Sec-butyl benzène	17.90
1-Méthyl,3-isopropyl benzène	18.01
1-Méthyl,3-n-propyl benzène	19.10
1-Méthyl,4-n-propylbenzène	19.25
n-butylbenzène	19.41
1,3-Diméthyl,5-ethylbenzène	19.67
1,2-Diéthyl benzène	19.91
1,2,4,5-Tetraméthyl benzène	21.99
t-1-Butyl-3,5diméthylbenzène	23.76
t-1-butyl,4-éthylbenzène	24.05
1,3,5-Triméthylbenzène	24.20
1,2,4-Trimeéthylbenzène	24.72
n-Héxylbenzène	24.80

Composition moyenne des GPL

Les GPL sont des mélanges de propane(C_3H_8) et de butane (C_4H_{10}). Ils font partie des hydrocarbures saturés ou paraffiniques de formule chimique C_nH_{2n+2} .

Les GPL peuvent être obtenus à partir de traitements des hydrocarbures tel que: l'extraction du gaz naturel et du pétrole brut, le raffinage du pétrole, et la liquéfaction du gaz naturel .

Tableau n° 13 :Composition du GPL, du gaz propane et du butane

Composition % Molaire			
	GPL	Propane(C_3H_8)	Butane(C_4H_{10})
CH_4	0.00	0.15	0.00
C_2H_6	1.83	1.83	0.00
C_3H_8	60.62	97.91	0.05
i C_4H_{10}	13.61	0.11	37.47
n C_4H_{10}	23.55	0.00	61.46
i C_5H_{12}	0.34	0.00	0.48
n C_5H_{12}	0.05	0.00	0.54