

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



LABORATOIRE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Thèse de Doctorat LMD

En Génie de l'Environnement

Présentée par :

Amira TEFFAHI

Etude de la pollution de l'air par les composés organiques associés aux particules fines à Alger

Directeur de thèse : Mr. Yacine KERCHICH, MCA, ENP

Co-directeur de thèse : Mr. Rabah KERBACHI, Professeur, ENP

Présentée et soutenue publiquement le 07/10/2021

Composition de jury :

Président	Mme. Naima BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Directeur de thèse	M. Yacine KERCHICH	MCA	ENP
Co-directeur de thèse	M. Rabah KERBACHI	Professeur	ENP
Examineur	M. Abdelmalek CHERGUI	Professeur	ENP
Examineur	M. Hakim BALOUL	MCA	UMBB
Examineur	M. Hammouche AKSAS	MCA	UMBB
Invité	M. Angelo CECINATO	Professeur	USR1

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Thèse de Doctorat LMD

En Génie de l'Environnement

Présentée par :

Amira TEFFAHI

Etude de la pollution de l'air par les composés organiques associés aux particules fines à Alger

Directeur de thèse : Mr. Yacine KERCHICH, MCA, ENP

Co-directeur de thèse : Mr. Rabah KERBACHI, Professeur, ENP

Présentée et soutenue publiquement le 07/10/2021

Composition de jury :

Président	Mme. Naima BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Directeur de thèse	M. Yacine KERCHICH	MCA	ENP
Co-directeur de thèse	M. Rabah KERBACHI	Professeur	ENP
Examineur	M. Abdelmalek CHERGUI	Professeur	ENP
Examineur	M. Hakim BALOUL	MCA	UMBB
Examineur	M. Hammouche AKSAS	MCA	UMBB
Invité	M. Angelo CECINATO	Professeur	USR1

الملخص :

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تقييم مستويات تلوث الهواء بواسطة المركبات العضوية المرتبطة بالمواد الحبيبية، والمعروفة باسم الجسيمات الدقيقة الخشنة (PM₁₀) بقطر ديناميكي هوائي (2.5 µm < d < 10 µm) ، الصغرة (PM_{2.5}) ، (1.0 µm < d < 2.5 µm) ومتناهية الصغر (PM₁) ، (d < 1.0 µm) ، في موقع حضري على مستوى بلدية باب الزوار بالجزائر العاصمة. تم جمع الجسيمات على فترات زمنية مقدرة بـ 24 ساعة وذلك باستخدام جهاز أخذ العينات عالي التدفق (1.1 متر مكعب دقيقة⁻¹) يسمى HVS. تم أخذ العينات لمختلف الجسيمات (PM₁₀ و PM_{2.5} و PM₁) لمدة عام واحد ابتداء من يناير 2018 إلى يناير 2019. تم إجراء المراقبة والوصف المورفولوجي وتحديد التركيب الكيميائي وتحليل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات، الألكانات و المركبات القطبية في الجسيمات المأخوذة لمختلف العينات على التوالي عن طريق المسح المجهر الإلكتروني (MEB) ، والتحليل الطيفي لرامان (RaS) والكروماتوغرافيا الغازية إلى جانب قياس الطيف الكتلي (GC-MS). أظهر التوصيف بواسطة SEM و RaS وجود جزء كبير من الكربون. كشفت نتائج التحليل التي تم الحصول عليها أن السكان معرضون لمستويات عالية بالجسيمات الملوثة للهواء. كانت التركيزات السنوية المتوسطة للجسيمات المقاسة هي 94.8 ± 11.4 ميكروغرام م⁻³ بالنسبة إلى PM₁₀ ، 46.3 ± 7.3 ميكروغرام م⁻³ بالنسبة إلى PM_{2.5} ، و 31.1 ± 6.4 ميكروغرام م⁻³ بالنسبة إلى PM₁. تباينت التركيزات الإجمالية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الواردة في لمختلف الجسيمات الثلاثة المدروسة على التوالي من 4.1 إلى 59.7 نانوغرام م⁻³ بالنسبة إلى PM₁ ، ومن 2.72 إلى 32.3 نانوغرام م⁻³ بالنسبة إلى PM_{2.5} ، ومن 3.30 إلى 32.7 نانوغرام م⁻³ بالنسبة إلى PM₁₀. اختلف تركيز الألكانات الكلي بالنسبة إلى PM₁₀ من 20-26.92 نانوغرام م⁻³ ، بالنسبة لـ PM_{2.5} من 20.05 إلى 18.41 نانوغرام م⁻³ و بالنسبة إلى PM₁ من 12.19-95.31 نانوغرام م⁻³. كان متوسط التركيزات الإجمالية لـ PAE التسعة (Σ9 PAE) في PM₁₀ و PM_{2.5} و PM₁ 109.11 ± 30.82 و 90.73 ± 28.74 و 64.8 ± 24.59 نانوغرام م⁻³. أظهرت تقارير تشخيص الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات وتحليل المكونات الرئيسية للمركبات المختلفة أن انبعاثات السيارات كانت المصدر الرئيسي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات مع مساهمة كبيرة من دخان التبغ.

الكلمات المفتاحية : جزيئات الغلاف الجوي، الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (HAP) ، الألكانات ، المركبات القطبية ، MEB ، RaS ، GC-MS ، تقارير تشخيص HAP ، تحليل المكونات الرئيسية (PCA).

Abstract :

The main objective of this study is the assessment of air pollution levels by organic compounds associated with atmospheric particles, coarse (PM₁₀ with aerodynamic diameter 2.5 µm < d < 10 µm), fine (PM_{2.5}, 1.0 µm < d < 2.5 µm) and ultrafine (PM₁, d < 1.0 µm), in an urban site at the commune of Bab Ezzouar in Algiers. The particles were collected on 24-hour intervals using a high-volume sampler (1.1 m³ min⁻¹) called HVS. The sampling of the different particle fractions (PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁) was performed over a period of one year from January 2018 to January 2019. The observation and morphological description, determination of chemical composition and analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), alkanes and polar compounds in the collected PM were performed by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy (RaS) and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS), respectively. The characterization by SEM and RaS showed the presence of a significant fraction of carbon. The analytical results obtained revealed that the population is exposed to high levels of particulate pollution. The annual average concentrations of PM measured were 94.8 ± 11.4 µg m⁻³ for PM₁₀, 46.3 ± 7.3 µg m⁻³ for PM_{2.5}, and 31.1 ± 6.4 µg m⁻³ for PM₁. The total concentrations of PAHs contained in the three fractions studied ranged from 4.1 to 59.7 ng m⁻³ for PM₁, 2.72 to 32.3 ng m⁻³ for PM_{2.5}, and 3.30 to 32.7 ng m⁻³ for PM₁₀, respectively. The total n-alkane concentration ranged for PM₁₀ from 20-26.92 ng m⁻³, for PM_{2.5} from 20.05-18.41 ng m⁻³ and PM₁ from 12.19-95.31 ng m⁻³. The average total concentrations of the nine PAEs (Σ9 PAEs) in PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ were 109.11 ± 30.82 ng m⁻³, 90.73 ± 28.74 ng m⁻³ and 64.8 ± 24.59 ng m⁻³. Diagnostic ratios of PAHs and principal component analysis of the different compounds showed that automotive emission was the main source of PAHs with a non-negligible contribution from tobacco smoke.

Keywords : Airborne particles, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), Alkanes, Polar compounds, GC-MS, MEB, RaS, PAH diagnostic ratios, Principal component analysis (PCA).

Résumé :

L'objectif principal de cette étude est l'évaluation des niveaux de pollution de l'air par les composés organiques associés aux particules atmosphériques, grossières (PM₁₀ avec un diamètre aérodynamique 2.5 µm < d < 10 µm), fines (PM_{2.5}, 1.0 µm < d < 2.5 µm) et ultrafines (PM₁, d < 1.0 µm), dans un site urbain au niveau de la commune de Bab Ezzouar à Alger. Les particules ont été collectées sur des intervalles de 24 heures en utilisant un échantillonneur à haut à haut débit (1.1 m³ min⁻¹) appelé le HVS. L'échantillonnage des différentes fractions de particules (PM₁₀, PM_{2.5} et PM₁) a été réalisé sur une période d'une année allant de janvier 2018 à janvier 2019. L'observation et la description morphologique, la détermination de la composition chimique et l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des alcanes et des composés polaires dans les PM prélevées ont été réalisées respectivement par la microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie Raman (RaS) et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). La caractérisation par MEB et RaS montre la présence d'une fraction importante de carbone. Les résultats d'analyse obtenus révèlent que la population est exposée à des niveaux élevés de pollution par les particules. Les concentrations moyennes annuelles des PM mesurées sont de 94.8 ± 11.4 µg m⁻³ pour les PM₁₀, 46.3 ± 7.3 µg m⁻³ pour les PM_{2.5}, et 31.1 ± 6.4 µg m⁻³ pour les PM₁. Les concentrations totales des HAP contenus dans les trois fractions étudiées varient respectivement de 4.1 à 59.7 ng m⁻³ pour les PM₁, de 2.72 à 32.3 ng m⁻³ pour les PM_{2.5} et de 3.30 à 32.7 ng m⁻³ pour les PM₁₀. La concentration totale des n-alcanes varie pour les PM₁₀ de 20-26.92 ng m⁻³, pour les PM_{2.5} de 20.05-18.41 ng m⁻³ et les PM₁ de 12.19-95.31 ng m⁻³. Les concentrations totales moyennes des neuf PAE (Σ9 PAE) dans les PM₁₀, PM_{2.5} et les PM₁ sont de 109.11 ± 30.82 ng m⁻³, 90.73 ± 28.74 ng m⁻³ et 64.8 ± 24.59 ng m⁻³. Les rapports de diagnostic des HAP et l'analyse en composantes principales des différents composés montrent que l'émission d'origine automobile est la source principale des HAP avec une contribution non négligeable des fumées de tabac.

Mots clés : Particules atmosphériques, Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), Alcanes, Composés polaires, GC-MS, MEB, RaS, Rapports de diagnostic des HAP, Analyse en composantes principales (ACP).

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah, de m'avoir donné la force d'aller jusqu'au bout.

J'adresse mes sincères remerciements au Dr. **Yacine Kerchich**, directeur de ma thèse pour avoir accepté de diriger et de suivre ce travail avec confiance et bienveillance. Merci pour sa patience, sa disponibilité, son dynamisme et Merci pour votre accueil et vos infinis conseils. Je suis aussi réellement reconnaissante.

Je tiens à remercier, du fond du cœur mon professeur **Rabah Kerbachi** pour la co-direction de ce travail.

Je suis très honorée que Mme. **Naima Belhaneche**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, ait accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse.

Aussi, je tiens à remercier M. **Abdelmalek Chergui** Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, M. **Hakim Baloul**, MCA à l'Université M'hamed Bougara Boumerdes et M. **Hammouche Aksas**, MCA à l'Université M'hamed Bougara Boumerdes, d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens à remercier vivement M. **Angelo Cecinato**, directeur de l'institut de la recherche de la pollution atmosphérique au centre nationale de recherche en Italie d'avoir accepter de réaliser mes analyses de recherche au niveau de son laboratoire ainsi que toutes l'équipe du laboratoire pour leur accueil, et tout ce que j'ai appris.

Grazie Mille

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail,

*A mes très chers parents, pour tous les soutiens et les sacrifices
dont ils ont fait preuve à mon égard durant toutes les années de ma
formation ;*

*A mes très chers frères : Mohamed Amine, Housseem Eddine et
Mohamed El Arabi*

A mon cher Mari : El hadi

A mes belles sœurs : Alexandra et Narimene

A ma nièce : Inaya

A mon neveu : Younes

A ma grande famille ;

A mes chères amies : Maissa, Imane, Nada, Imy et Medina.

Et a tous ceux qui m'aiment et qui me souhaitent le bonheur ;

Amira

Tables des matières

Résumé

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des abréviations

I	Introduction Générale.....	11
II	Synthèse Bibliographique	16
II.1	Généralité sur la pollution de l'air par les composés organiques associés aux aérosols..	16
II.1.1	Définition de la pollution atmosphérique particulaire.....	16
II.1.2	Composition et origine des PM.....	16
II.1.2.1	Composition chimique des PM.....	16
II.1.2.2	Sources d'émissions des PM	17
II.1.3	Les aérosols organiques secondaires.....	20
II.1.3.1	Définition	20
II.1.3.2	Formation des oxydants atmosphériques	20
II.1.3.3	Les réactions d'oxydation atmosphérique des COV en phase gazeuse.....	21
II.1.3.4	Transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire.....	24
II.1.4	Les composés organiques de l'aérosol.....	27
II.1.4.1	HAP.....	27
II.1.4.2	Alcanes.....	31
II.1.4.3	Phtalates	33
II.1.4.4	Substances psychotropes.....	35
II.2	Impacts des aérosols sur la visibilité, le climat et la santé	36
II.2.1	Impact sur la visibilité	36
II.2.2	Impact sur le climat	36
II.2.3	Impact sur la santé.....	37
II.3	Réglementations et recommandations	38
III	Matériel et Méthodes.....	41
III.1	Zone d'étude	41
III.2	Période d'échantillonnage et méthodologie	42
III.3	Conditions météorologiques	42
III.4	Extraction et purification des composés organiques associés aux aérosols.....	43
III.5	Analyse GC/MS	44

III.6	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	44
III.7	Analyse par spectroscopie Raman (RaS).....	45
IV	Résultats et discussion.....	47
IV.1	Résultats de la caractérisation par le MEB et par le RaS.....	47
IV.1.1	Analyse par le MEB	47
IV.1.2	Analyse RaS	48
IV.2	Mesure des concentrations en PM	49
IV.2.1	Analyse du respect des normes	52
IV.2.2	Variations saisonnières et influences des conditions météorologiques sur les PM..	53
IV.2.3	Etude statistique sur les PM étudiées	54
IV.2.3.1	Tests statistiques	54
IV.2.3.2	Corrélation et rapport entre PM ₁₀ , PM _{2.5} et PM ₁	55
IV.3	Analyse des HAP	56
IV.3.1	Variations des concentrations des HAP	56
IV.3.2	Identification des sources d'émission	63
IV.3.2.1	Rapports de diagnostic des HAP.....	63
IV.3.2.2	Analyse en composantes principales (ACP)	65
IV.3.3	Évaluation des risques pour la santé	66
IV.4	Fraction des composés polaires de l'aérosol organique	69
IV.4.1	Les phtalates	69
IV.4.1.1	Analyse en composantes principales (ACP)	71
IV.4.1.2	Évaluation des risques pour la santé	73
IV.4.2	Les substances psychotropes.....	75
IV.5	Les <i>n</i> -Alcanes.....	77
	Conclusion.....	83
	Références	86
	Annexes	105

Liste des tableaux

Table II.1 : Propriétés physiques, chimiques et biologiques de certains HAP	29
Table II.2 : Propriétés physico-chimiques des phtalates.....	34
Table II.3 : Valeurs limites des PM ₁₀ et les PM _{2.5} établies par les normes internationales	39
Table III.1 : Données météorologiques	43
Table IV.1 : Composition moléculaire des PM caractérisés	48
Table IV.2 : Teneurs moyennes et maximales des PM mesurées à Bab Ezzouar -Alger	50
Table IV.3 : Comparaison des teneurs atmosphériques en PM mesurées à Alger avec certaines normes	52
Table IV.4 : Corrélations de Pearson entre les PM et les facteurs météorologiques	54
Table IV.5 : Concentration des HAP identifiés dans les PM ₁₀ de janvier 2018 pour janvier 2019	57
Table IV.6 : Concentration des HAP identifiés dans les PM _{2.5} de janvier 2018 pour janvier 2019	58
Table IV.7 : Concentration des HAP identifiés dans les PM ₁ de janvier 2018 pour janvier 2019	59
Table IV.8 : Rapport de diagnostic des HAP.....	64
Table IV.9 : Analyse ACP des HAP dans les PM ₁ , PM _{2.5} et PM ₁₀	65
Table IV.10 : [BaP _{eq}] et facteur d'équivalence toxique pour les HAP totaux et 13 HAP cancérogènes	67
Table IV.11 : Paramètres de risque pour différents groupes d'âge	68
Table IV.12 : Concentrations des composés polaires (ng m ⁻³) mesurées dans les aérosols.....	70
Table IV.13 : Analyse ACP des HAP dans les PM ₁ , PM _{2.5} et PM ₁₀	72
Table IV.14 : Risques pour la santé de l'exposition humaine par inhalation aux PAE présents dans les PM _{2.5} et les PM ₁₀	74
Table IV.15 : Les concentrations moyennes, maximales et minimales de n-alcanes	78

Liste des figures

Fig II.1: Mécanisme d'oxydation atmosphérique d'un COV [47]–[50].....	23
Fig II.2 : Voies d'évolution d'un radical alkoxy [48].....	23
Fig II.3 : Schéma de formation de l'AOS [52]	25
Fig II.4 : Représentation des trois types de réaction pour l'espèce de génération « n » [57]	26
Fig II.5 : Formule des principaux hydrocarbures aromatiques polycycliques présentant un risque chimique majeur pour la santé publique.....	28
Fig II.6 : La distribution gaz/particules des HAP dans l'air ambiant selon le nombre de cycles [73]	30
Fig II.7 : Chromatogramme d'un échantillon de site urbain en GC/MS de la fraction aliphatique (a) phase gaz (b) phase particulaire	33
Fig II.8 : Différence de visibilité à différentes périodes : période non polluée (a) vs période polluée (b), au niveau de la ville d'Alger (ENP, 2021)	36
Fig II.9 : Schéma du système respiratoire et diamètre de pénétration des particules [124]	38
Fig III.1 : Carte du site d'échantillonnage	41
Fig IV.1 : Images MEB de filtres chargés en particules : A= PM ₁ , B= PM _{2.5} , C= PM ₁₀	47
Fig IV.2 : Spectres Raman des PM ₁₀ , PM _{2.5} et PM ₁ (a) quartz et hématite ; (b) carbone ; (c) calcite ; (d) sulfate ; (e) rutile ; (f) gypse et célestine.	49
Fig IV.3 : Évolution journalière des concentrations de PM dans la zone d'étude	50
Fig IV.4 : Evolution mensuelle des concentrations de PM dans la zone d'étude	51
Fig IV.5 : Profils moyens saisonniers des PM ₁₀ , PM _{2.5} et PM ₁	54
Fig IV.6 : Moyennes annuelles des PM ₁ /PM ₁₀ , PM ₁ /PM _{2.5} et PM _{2.5} /PM ₁₀	56
Fig IV.7 : Concentrations moyennes de 20 HAP associés à des matières particulaires.....	56
Fig IV.8 : Distribution de la taille des HAP dans les PM.....	61
Fig IV.9 : Distribution du nombre de cycles des HAP dans les PM ₁₀	63
Fig IV.10 : Les concentrations moyennes des PAE individuels.....	71
Fig IV.11 : Corrélations de Pearson entre les différents PAE	73
Fig IV.12 : Les concentrations moyennes des différents PS	76
Fig IV.13 : Les abondances relatives des n-alcanes individuels	79
Fig IV.14: Distribution de taille des n-alcanes dans les PM	81

Liste des abréviations

ACP	Analyse en composantes principales
ADD	Dose quotidienne moyenne
AOS	Aérosols Organiques Secondaires
CIRC	Centre international de recherche sur le cancer
COV	Composés Organiques Volatiles
CPI	Indice de préférence pour le carbone
CR	Risque du Cancer
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HR	Humidité Relative
HVS	High Volume Simplifier
ILCR	Risque incrémental de cancer sur la durée de vie
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
KOA	Coefficient de partage Octanol-Air
KOW	Coefficient de partage Octanol-Eau
LADD	Dose journalière moyenne au cours de la vie
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MWU	Test U de Mann-Whitney
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PAE	Phtalates
PCB/HCB	Polychlorobiphényles/Hexachlorobenzène
PM	Matière Particulaire
POM	Matière Organique Particulaire
POP	Polluants Organiques Persistants
PPM	Partie par million
PS	Substances psychotropes
RaS	Spectroscopie Raman
USEPA	Agence de protection de l'environnement des États-Unis
UCM	Mélange complexe non résolu

Chapitre I

Introduction Générale

I Introduction Générale

Il est connu que la dégradation de la qualité de l'air ambiant représente l'une des conséquences liées à l'industrialisation et l'urbanisation rapides, en particulier dans les pays en développement. Par conséquent, au cours des dernières années, la qualité de l'air est devenue un sujet de préoccupation majeure pour la santé et l'environnement dans le monde [1].

En milieu urbain, la matière particulaire (PM), grossière (PM_{10}) de diamètre inférieur à $10\ \mu\text{m}$, fine ($PM_{2.5}$) de diamètre inférieur à $2.5\ \mu\text{m}$ et très fine (PM_1) de diamètre inférieur à $1.0\ \mu\text{m}$, est considérée comme un indicateur courant de la pollution de l'air. Elle affecte plus de personnes que n'importe quel autre polluant. Dans son rapport publié en 2017, la banque mondiale a montré que la concentration moyenne annuelle des particules fines ($PM_{2.5}$) enregistrée en Algérie était de $39\ \mu\text{g m}^{-3}$ [2]. Cette valeur qui est quatre fois supérieure à la valeur standard de $10\ \mu\text{g m}^{-3}$ fixée par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) montre bien l'ampleur de la pollution par la matière particulaire en Algérie. De plus, des études récentes ont fait apparaître que lors de l'inhalation de particules de petites tailles ($< 10\ \mu\text{m}$), ces dernières peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires et altérer gravement le fonctionnement du système respiratoire [2]. Sur ce point, il a aussi été démontré que ces particules inhalables contiennent plusieurs éléments toxiques et en particulier la matière organique particulaire (MOP).

Ces polluants organiques sont généralement émises à la fois par des sources naturelles et anthropiques [3]. Les sources naturelles comprennent généralement les feux de forêts, les éruptions volcaniques [4], l'émission de pollen, de micro-organismes, d'insectes et de fragments de cires épicuticulaires de plantes vasculaires [5], et les sources anthropiques comprennent la combustions incomplète des combustibles fossiles et de la biomasse liée aux activités industrielles, agricoles, domestiques et le trafic routier [6].

Les MOP sont constitués généralement d'alcanes, de phtalates, d'acides mono et dicarboxyliques, des substances psychotropes et aussi des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui sont bien connus pour leurs effets mutagènes et cancérigènes après activation métabolique et de leur persistance dans l'environnement ainsi que de leur capacité à s'accumuler dans la chaîne alimentaire [7].

Les HAP représentent plusieurs centaines de composés [8] dont seulement 16 d'entre eux ont été classés prioritaires par l'agence de protection environnementale américaine (US-EPA) et en particulier les HAP contenant quatre à six noyaux aromatiques. En outre, les HAP sont des

précurseurs directs des oxy- et nitro-HAP ; ces derniers sont à environ 10 fois plus cancérigènes et 10^5 fois plus mutagènes que les composés natifs correspondants [9].

Les alcanes linéaires (*n*-alcanes) sont des composés organiques non polaires les plus étudiés dans la pollution de l'air par les aérosols carbonés. Ces derniers ont une chaîne carbonée comprise entre 10 et 41 atomes de carbone (C_{10} à C_{41}). En raison de leurs caractéristiques de stabilité, les *n*-alcanes pourraient permettre de mieux comprendre les origines des émissions et le transport à grande distance des aérosols.

En plus des HAP et les *n*-alcanes on trouve aussi les composés organiques polaires tels que les psychotropes et les phtalates, ces derniers sont des perturbateurs endocriniens et l'inhalation de ces produits chimiques présents dans l'atmosphère est reconnue comme la principale source de problèmes de santé [10]–[12]. Du fait de leurs excellentes performances, les phtalates sont utilisés dans diverses industries manufacturières depuis plusieurs décennies.

Les sources d'émission de la matière organique peuvent être identifiées en utilisant de nombreuses techniques analytiques et méthodes statistiques. La première concerne l'utilisation des méthodes chromatographiques et de caractérisation de surface telles que la chromatographie liquide à haute performance [13], la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse [14], Microscope Electronique à Balayage (MEB) et la spectroscopie Raman (RaS) [15]. Selon la littérature, la forme sphérique correspond aux particules de suie associées à la combustion de carburant, ce qui met en évidence l'influence du trafic routier [15]–[18].

La seconde méthode concerne l'utilisation des approches statistiques tel que l'analyse en composantes principales (ACP) qui est largement utilisée pour identifier les sources de pollution [19]. L'ACP est une analyse factorielle, en ce sens qu'elle produit des facteurs (ou axes principaux) qui sont des combinaisons linéaires des variables initiales, hiérarchisées et indépendantes les unes des autres. On appelle parfois ces facteurs des « dimensions latentes », du fait qu'ils sont « l'expression de processus généraux dirigeant la répartition de plusieurs phénomènes qui se retrouvent ainsi corrélés entre eux » [20].

Jusqu'à aujourd'hui, les particules en suspension dans l'air ont été étudiées dans plusieurs régions en Algérie, notamment dans les villes [17], [21]–[24], les zones rurales [23] et les forêts [25]–[27]. Le carbone organique et la matière organique extractible comme les *n*-alcanes, les HAP, les nitro-HAP, les acides organiques et les composés polaires ont été aussi étudiés dans les PM [28]–[31].

En ce qui concerne la distribution de ces derniers dans les fractions ultrafines (PM_1) et grossières (PM_{10}) prélevées en milieu urbain et forestier [25] a été brièvement étudiée.

Les résultats trouvés dans ces différents travaux ont montré que la concentration totale des HAP contenus dans les particules atmosphériques variaient en fonction du site étudié (site de fond, de proximité, urbain, rural), la période de prélèvement, la saison et du nombre de HAP pris en compte. Il est donc difficile de comparer les valeurs observées dans la littérature. Cependant, cette concentration peut varier entre quelques $ng\ m^{-3}$ et des centaines de $ng\ m^{-3}$ en atmosphères très influencées par les sources d'émission, telles qu'en proximité industrielle.

Aussi, les HAP étudiés à ce jour par les différents chercheurs en Algérie, ont été réalisés seulement sur la fraction grossière et très fine, mais aucune étude n'a été effectuée sur une année pour les MOP dans la fraction fine ($PM_{2.5}$).

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans ce travail à étudier les niveaux d'exposition et le risque sanitaire lié aux MOP associés aux PM_1 , $PM_{2.5}$ et PM_{10} dans un site urbain à Bab Ezzouar, Alger. Une cartérisation de ces particules en utilisant la technique de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la spectroscopie Raman (RaS) a été aussi effectuée.

Le travail présenté dans cette thèse est centré sur la caractérisation, quantification et l'évolution des polluants organiques dans trois différentes fractions et qui sont dans notre cas d'étude les PM_1 , $PM_{2.5}$ et PM_{10} . Cette étude a aussi pour objectif la mesure dans un site urbain localisé à Bab Ezzouar, Alger, de l'exposition de la population à cette pollution organique particulière et plus spécialement les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les alcanes et les composés polaires (les substances psychotropes et les phtalates).

Parmi les objectifs de ce travail, il y a aussi l'étude des sources d'émission de cette pollution par la matière organique particulière en utilisant les méthodes statistiques ainsi que les variations saisonnières afin d'éviter les épisodes de pollution.

Le dernier objectif fixé est d'avoir une vision plus complète sur la part de la matière organique particulière dans les trois fractions étudiées en utilisant plusieurs méthodes d'analyse et de caractérisation telles que la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la spectroscopie Raman (RaS).

Cette thèse comporte cinq chapitres et est basée sur deux articles scientifiques (un est publié et le deuxième est en voie de publication). Le premier chapitre d'introduction (1) met le sujet dans son contexte et présente les principales problématiques liées à la pollution de l'air par les composés

organiques, les niveaux de pollution existants en milieu urbain et énonce les principaux objectifs visés par l'étude.

Le chapitre 2, est consacré aux généralités sur la pollution de l'air par les composés organiques associés aux aérosols et en particulier la fraction inhalable (PM_{10} , $PM_{2.5}$ et PM_{10}).

Le chapitre 3 présente la méthodologie adoptée pour la réalisation de ce travail.

Le chapitre 4 rapporte les différents résultats trouvés dans cette étude.

Le dernier chapitre 5 discute les principales conclusions de cette étude et identifie les futures perspectives de recherche.

Chapitre II

Synthèse Bibliographique

II Synthèse Bibliographique

II.1 Généralité sur la pollution de l'air par les composés organiques associés aux aérosols

II.1.1 Définition de la pollution atmosphérique particulaire

Parmi les polluants les plus nocifs sur la santé de l'homme et les principaux indicateurs de la qualité de l'air on distingue les particules atmosphériques (Particulate Matter, PM).

Les particules atmosphériques ou les aérosols atmosphériques sont par définition des particules solides et/ou liquides en suspension dans l'air [32]. En fonction de leur diamètre aérodynamique, les particules atmosphériques sont classées en trois catégories :

- ❖ Les particules grossières ou PM_{10} ayant un diamètre aérodynamique équivalent inférieure ou égale à $10\ \mu\text{m}$, et sont formées par des processus mécaniques. Les PM_{10} proviennent généralement de la remise en suspension de poussières de sol, des embruns marins, des bioaérosols tels que les pollens et les spores, et du cisailage mécanique de particules plus grosses.
- ❖ Les particules fines $PM_{2.5}$: de taille inférieure ou égale à $2.5\ \mu\text{m}$, proviennent principalement des activités anthropiques et des émissions des processus de combustion.
- ❖ Les particules très fines PM_1 : de taille inférieure ou égale à $1\ \mu\text{m}$.
- ❖ Les particules ultrafines $PM_{0.1}$: ayant un diamètre inférieur ou égal à $0.1\ \mu\text{m}$ et sont généralement émises directement dans l'atmosphère.

Le diamètre aérodynamique des particules est un paramètre très important pour la caractérisation du potentiel de pénétration des particules dans le système respiratoire.

II.1.2 Composition et origine des PM

II.1.2.1 Composition chimique des PM

Les particules sont constituées de composés primaires et secondaires et des composés organiques et minéraux auxquels une fraction biologique est ajoutée. Les ions sulfate, nitrate, ammonium, chlorure, sodium, les métaux, les métalloïdes et le carbone inorganique représentent la fraction inorganique tandis que la fraction organique est riche par les HAP et les composés organiques volatiles (COV) et des espèces à l'état de traces, telles que des métaux, sont ajoutées à ces composés. Quant à la fraction biologique des particules atmosphériques, elle est constituée de bactéries, de champignons ainsi que de pollens. [33].

Cette composition chimique est très hétérogène et cela est dû à plusieurs paramètres tels que :

- Les facteurs météorologiques et climatiques (direction, température, vitesse de vent, saison ...)
- Les différentes sources d'émission des PM (marine, crustale, biogène, transport, industrie, etc.)
- L'évolution physico-chimiques des PM dans l'atmosphère.
- Les fractions granulométriques.

II.1.2.2 Sources d'émissions des PM

Les sources des particules atmosphériques peuvent être d'origine naturelle ou anthropique et primaires (émissions directes de particules dans l'atmosphère) ou secondaires (par le processus de la conversion de gaz appelé « gaz/particules »). Les sources anthropiques sont en effet plus importantes que les sources naturelles ; particulièrement dans les zones urbaines et les sites hautement industrialisés.

II.1.2.2.1 Les particules primaires naturelles

Dans cette catégorie, on a les poussières minérales due à l'érosion du sol, les sels marins provenant de la mer scintillante, les cendres volcaniques et les débris biogènes.

Les poussières minérales : L'érosion des sols non végétalisés et le phénomène d'abrasion des roches sont les principaux facteurs d'émission de cette catégorie des particules atmosphériques. Le transport de ces particules dépend de la taille des particules et de la vitesse du vent. Des études ont donc montré que les particules d'un diamètre aérodynamique situé entre 0.1 et 5 μm ont la possibilité de traverser des distances de plus de 5000 km si la vitesse du vent dépasse 3 m s^{-1} [34], [35]. La composition chimique des aérosols varie selon la nature du sol et ils sont constitués essentiellement d'oxydes métalliques, de silice, d'aluminosilicates et de débris de plantes et d'humus.

Les sels marins : La production de l'aérosol marin connu sous le nom du « spray » océanique est provoquée par le mouvement des vagues océaniques ; des bulles d'air sont formées et atteignent la surface d'eau. Ces bulles éclatent et forment de très petites gouttelettes en suspension dans l'air. Par évaporation, ces gouttelettes d'eau se transforment en solutions saturées en sels et lorsque l'humidité relative est assez faible, un changement de phase se produit et des cristaux solides sont obtenues [36]. Ce genre de particules est constitué principalement par les éléments caractéristiques dans l'eau de mer à savoir : Cl, Na, Mg, Ca et K et les ions sulfates et par le processus de

recristallisation plusieurs sels sont produits tels que : NaCl accompagné de KCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaSO_4 et de différents autres sels comme les carbonates.

Les éruptions volcaniques : Les volcans projettent deux types de particules, les poussières et les cendres volantes, mais également des émissions gazeuses composées principalement de SO_2 , CO_2 , H_2O , H_2S , etc., qui peuvent agir comme des gaz précurseurs au moment de la conversion gaz-particules. Importantes quantités de SO_2 sont émises dans l'atmosphère en présence ou en l'absence d'éruptions volcaniques.

La combustion de la biomasse : La combustion de la biomasse résulte principalement de feux des forêts et des savanes d'origine naturelle, lorsque les incendies sont dus à des catastrophes naturelles ou à des manifestations humaines provoquées volontairement ou involontairement par l'homme d'où la difficulté de différencier les aérosols naturels des aérosols anthropiques issues dans telles conditions.

La composition et la quantité des particules primaires provenant des feux de forêts à savoir les cendres, les suies et les gaz dépendent des propriétés du bois et du végétation brûlés.

Les particules biogéniques : Les particules biogéniques, sont des particules d'origine biologique variable comme les pollens, les spores, les fragments d'animaux et de végétaux de taille de quelques microns, aussi bien que les bactéries, les algues, les moisissures, les protozoaires et les virus de tailles encore plus petites. Des quantités importantes de ces particules se trouvent à l'air libre dans la période comprise entre le printemps et l'automne.

II.1.2.2.2 Les particules primaires anthropiques

Le transport routier et les industries sont les sources les plus importantes des émissions de particules anthropiques primaires ainsi que les activités agricoles et les incendies.

Trafic routier : Le trafic routier (les automobiles, les trains, les avions et les navires) contribue aux émissions de particules provenant des gaz d'échappement, ainsi que du frottement des pneus, de l'usure des plaquettes de frein et de la remise en suspension des poussières recouvrant les routes. La composition chimique de cette catégorie est très variable et les aérosols générés par le trafic routier contiennent des composés de carbone, des métaux lourds (plomb, zinc, cuivre, aluminium, vanadium), et des ions minéraux.

Industries : Plusieurs industries sont en effet la cause d'émissions de particules de toutes nature.

Ces émissions sont dues à la consommation de produits pétroliers, à l'incinération de déchets et d'ordures et aux émissions liées aux processus industriels tels que (métallurgie, fonderies, mines, etc.)

II.1.2.2.3 Les particules secondaires naturelles et anthropiques

Les particulaires secondaires sont formées à partir des gaz émis naturellement ou anthropiquement qui participent dans les conversions gaz-particules. Ces gaz sont principalement constitués de soufre, d'azote et d'hydrocarbure [37].

Les émissions de soufre : Différentes sources sont responsables de la production naturelle de gaz à base de soufre tels que la couverture végétale marine, la faune et la flore terrestres, les éruptions volcaniques et la combustion de la biomasse. Ces composés de soufre se transforment dans l'atmosphère en dioxyde de soufre (SO_2) dont l'oxydation, entraîne la formation de particules de sulfate. En plus des sources d'émissions naturelles, le soufre est émis par diverses activités humaines telles que la combustion du charbon, le raffinage du pétrole et le traitement des minerais non ferreux [38].

Les émissions d'azote : Il existe trois types d'émissions d'azote qui sont l'oxyde nitreux N_2O , le dioxyde d'azote NO_2 et l'ammoniac naturel NH_3 . Ces gaz sont considérés comme des précurseurs des aérosols anthropiques.

Le N_2O est généralement produit par la lente décomposition de la végétation et des engrais ou par des processus de combustion (combustibles fossiles, biomasse).

Ensuite il y a le NH_3 qui provient des sols et des océans ainsi que de la dégradation des matières organiques, et il est également généré par l'élevage des animaux et l'agriculture, entraînant la formation de nitrate et d'ammonium respectivement [34], [38], et enfin on le NO_2 se forme lors des phénomènes électriques dans l'atmosphère, notamment au cours des orages, et qui est aussi produit l'oxydation de l'ammoniac naturel (NH_3) et de l'oxyde d'azote (NO) [39].

Les émissions de composés organiques : Les aérosols organiques secondaires (AOS) peuvent se former suite à l'oxydation des composés organiques émis par des sources naturelles telles que les éruptions volcaniques, la combustion de la biomasse (feux des forêts) et les débris biologiques ou par des sources anthropiques (transport, industrie, cuisine et chauffage) [40].

II.1.3 Les aérosols organiques secondaires

II.1.3.1 Définition

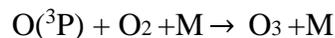
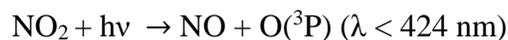
Les différentes transformations chimiques ou photochimiques entre les composés organiques volatils (COV) générés dans l'atmosphère par l'homme ou par le milieu naturel et les différents oxydants atmosphériques présents dans l'air telles que l'ozone O₃, les radicaux hydroxyles (OH) et les radicaux nitrates (NO₃) donnent naissance aux aérosols organiques secondaires (AOS). Aujourd'hui, ces derniers constituent de véritables inquiétudes concernant la qualité de l'air, en raison de leur influence sur les processus atmosphériques, le climat et même la santé humaine. Afin de bien évaluer ces impacts, il est donc important de bien comprendre leurs processus de formation, leurs propriétés et leurs transformations dans l'atmosphère [41], [42].

II.1.3.2 Formation des oxydants atmosphériques

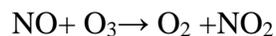
a. Formation de l'ozone

Dans la troposphère, la photolyse du NO₂ (à des longueurs d'onde < 424 nm) fournit de l'O(³P). (un atome d'oxygène dans son état fondamental). L'ozone est ensuite formé par une réaction moléculaire de O(³P), de O₂ et d'un troisième corps M.

La formation de l'ozone troposphérique se fait par la photolyse de dioxyde d'azote NO₂ (à des longueurs d'onde < 424 nm) qui produit un atome d'oxygène dans son état fondamental O(³P). L'ozone est ensuite formé par une réaction moléculaire de O(³P), de O₂ et une troisième molécule M qui est nécessaire pour stabiliser les intermédiaires formés sur l'ajout de O à O₂) [43], [44], selon les réactions suivantes :



L'O₃ régénère le NO₂ en réagissant rapidement avec le NO :



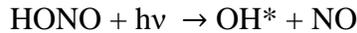
b. Formation du radical hydroxyle OH

Les radicaux hydroxyle, appelés "détergents" de l'atmosphère, sont d'importants déclencheurs de chaînes de réaction dans la majorité des processus d'oxydation des composés organiques. Le processus de formation du radical hydroxyle (OH*) dans la troposphère est la dissociation de la molécule d'ozone par les rayonnements solaires avec une longueur d'onde λ comprise entre 300 et 320 nm. L'oxygène atomique produit par la photolyse d'ozone réagit avec de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère pour former le radical hydroxyle. [45]

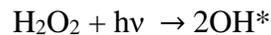
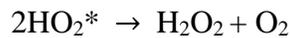


Le radical OH peut provenir d'autres sources surtout en zones polluées telles que :

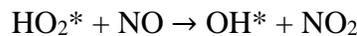
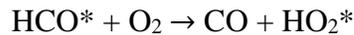
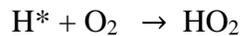
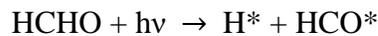
- La photolyse de l'acide nitreux (HONO) à des longueurs d'onde inférieures à 390 nm selon la réaction suivante :



- Aussi de la photolyse de l'eau oxygénée :

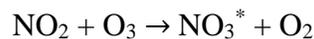


- Ou la photolyse du formaldéhyde qui peut former des radicaux RO_2 , qui sont transformés en radicaux OH en présence de NO [46]. Les réactions en dessous illustrent le mécanisme de formation :



c. Formation des radicaux nitrates NO_3

Le radical nitrate est présent à des concentrations plus élevées que les deux oxydants précédents, qui sont, principalement des oxydants diurnes [47]. Le radical nitrate est formé pendant la nuit par l'oxydation du NO_2 par l' O_3 :



Les différentes voies par lesquelles les principales classes de COV atmosphériques réagissent avec ces oxydants pour former les AOS, sont abordées dans la section ci-dessous.

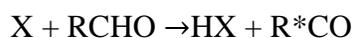
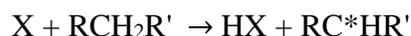
II.1.3.3 Les réactions d'oxydation atmosphérique des COV en phase gazeuse

Les COV issus de sources anthropiques et biogènes sont principalement constitués d'alcanes, d'alcènes, d'alcynes, de composés aromatiques et de composés oxygénés. Ces derniers sont transformés par divers procédés : les alcanes ou les composés aromatiques par réaction avec le radical hydroxyle (OH^*) habituellement pendant les heures de jour ou par réaction avec le radical nitrate (NO_3^*) durant les heures du soir et de nuit, Les alcènes par réaction avec l' O_3 , et d'autre par le procédé chimique de photolyse (à des longueurs d'onde $> 290 \text{ nm}$), ou par réaction avec les atomes de Cl pour certains environnements spécifiques (marins, pollution anthropique).

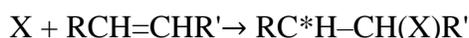
L'oxydation des COV entraînera la formation de composés fonctionnalisés, dont certains auront une volatilité moindre et pourront donc se condenser, entraînant la formation d'AOS [48].

Le mécanisme global d'oxydation des COV se divise en trois étapes clés : l'attaque initiale de l'oxydant (a), l'évolution des radicaux peroxydes RO₂ (b) et l'évolution des radicaux alcoyles RO (c) est illustré par schéma de la figure II.1 [47]–[50]. Les différentes étapes sont décrites dans le paragraphe suivant :

- a) L'oxydation par les radicaux OH et NO₃ s'opère selon deux voies en compétition : l'arrachement de l'atome H des liaisons C-H dans les COV selon :



Où X = OH, NO₃ ou l'addition d'atome H sur une double liaison :



Où X = OH, NO₃ et R et/ou R' peuvent être des groupes contenant des hétéroatomes, ou bien par l'addition du radical O₃ sur une double liaison, l'oxydation par ozonolyse conduit à la formation d'un ozonide primaire instable. Ce dernier évolue vers un intermédiaire bi-radical, appelé Criegee bi-radical, qui peut se décomposer et former un radical alkyle et ensuite un peroxyde ou être stabilisé.

Les réactions d'initiation par le radical OH* et NO₃* mènent à la formation d'un radical (alkyl, alcy, aryl,...) qui est immédiatement transformé en radical RO₂ en présence d'oxygène O₂.

- b) Les radicaux peroxyde (RO₂*) jouent un rôle clé dans la formation de composés moins volatils. Cette formation dépend fortement de la concentration de NO_x, qui a une influence significative sur le rendement et la composition chimique des AOS formés. Le radical RO₂* évolue essentiellement vers la formation d'un radical alcoyle RO* (par réaction avec NO, NO₃ ou avec un autre radical RO₂*) ou vers la formation des produits d'oxydation peu volatils, qui se répartissent entre la phase gazeuse et la phase particulaire et ainsi participer à la formation d'AOS, tel que des peroxy-nitrates, des nitrates organiques, des alcools, des hydroperoxydes ou encore des composés carbonyles.

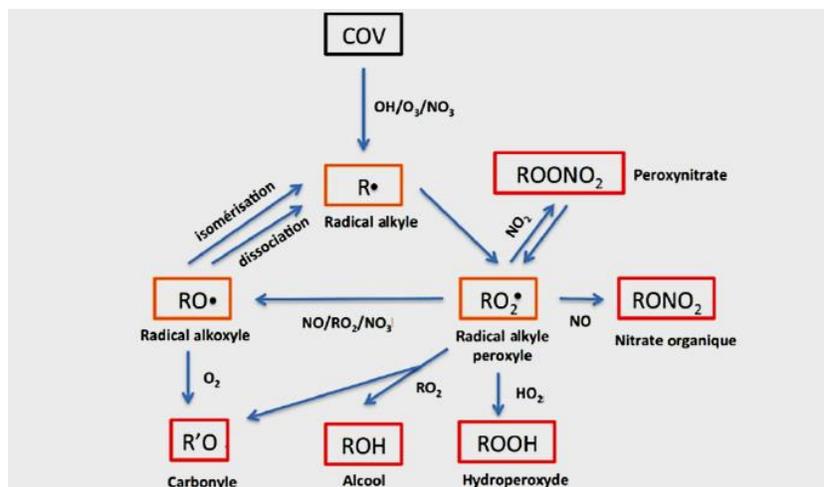


Fig II.1: Mécanisme d'oxydation atmosphérique d'un COV [47]–[50]

Dans l'atmosphère, les radicaux alkoxyles ainsi obtenus peuvent se décomposer par scission d'une liaison C–C, s'isomériser ou réagir avec O₂ [51].

La réaction de dissociation peut conduire à la formation d'un composé carbonylé et d'un radical alkyle, dont la réactivité se poursuit selon le schéma de la figure II.2. Ces produits formés, de faibles poids moléculaires et de volatilité plus élevée que leurs précurseurs, ainsi, cette réaction est considérée comme négligeable dans la formation des AOS. L'isomérisation est favorisée dans le cas des composés à longue chaîne carbonée et contribue significativement à la formation des AOS. Enfin, une réaction avec l'oxygène mène à la formation d'un carbonylé et d'un radical hydroperoxyde. Cette réaction est généralement trop lente pour concurrencer la dissociation et l'isomérisation. Elle ne se produit que lorsque ces deux dernières ne sont pas possibles [48].

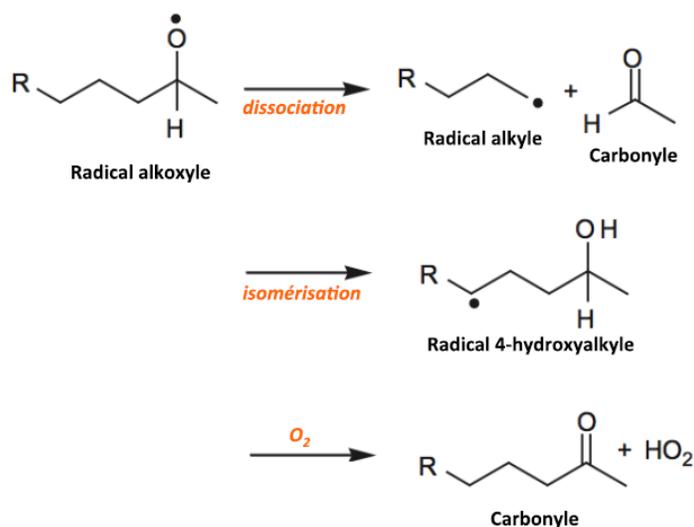


Fig II.2 : Voies d'évolution d'un radical alkoxyde [48]

II.1.3.4 Transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire

Les différents composés semi-volatils formés peuvent soit se nucléer pour former de nouvelles particules, soit, plus couramment, se condenser sur des particules préexistantes ce qui modifie leur composition et augmente leur taille et leur masse [52].

Les AOS comprend un mélange de composés organiques semi-volatils qui se répartissent entre les phases gazeuses et particulaires. Lorsque la pression de vapeur saturante des produits d'oxydation devient assez faible, les espèces se divise entre la phase gazeuse et la phase condensée [53]. Ce processus est, d'autre part, concurrencé par l'oxydation en phase gazeuse des produits de première génération, formant de nouveaux composés polyfonctionnels [54]. La deuxième génération de composés est censée avoir un plus grand nombre de groupes fonctionnels que la première génération et donc une volatilité suffisamment réduite pour rester la plupart du temps en phase particulaire [55].

Nucléation : La nucléation constitue la première étape de transformation de la phase gazeuse à la phase liquide ou solide. Elle comprend deux catégories : homogène ou hétérogène, homo-moléculaire ou hétéro-moléculaire.

Le processus de nucléation des espèces à faible pression de vapeur saturante peut se faire sur des clusters composés uniquement de molécules de gaz sans l'aide d'une surface préexistante, on parle alors de nucléation homogène. Par contre, on parle de nucléation hétérogène lorsque les composés en phase gazeuse se condensent sur des particules préexistantes [52], [56]. La nucléation homo-moléculaire concerne une seule espèce et lorsqu'elle concerne plusieurs espèces, il s'agit d'une nucléation hétéro-moléculaire. Les particules formées par nucléation sont des particules ultrafines ou nanoparticules qui vont grossir rapidement soit par condensation ou par coagulation.

Condensation et coagulation : La condensation est le phénomène de transfert des molécules de la phase gazeuse vers la phase particulaire préexistante ce qui entraîne un agrandissement de la taille moyenne de l'aérosol sans modification du nombre total [52].

La coagulation se fait par collision et regroupement de deux particules, ce qui entraîne une réduction de la concentration en nombre et une augmentation de la taille moyenne de l'aérosol, sans modification de la masse totale [52]. Les différentes étapes de formation de l'aérosol sont présentées dans la figure II.3.

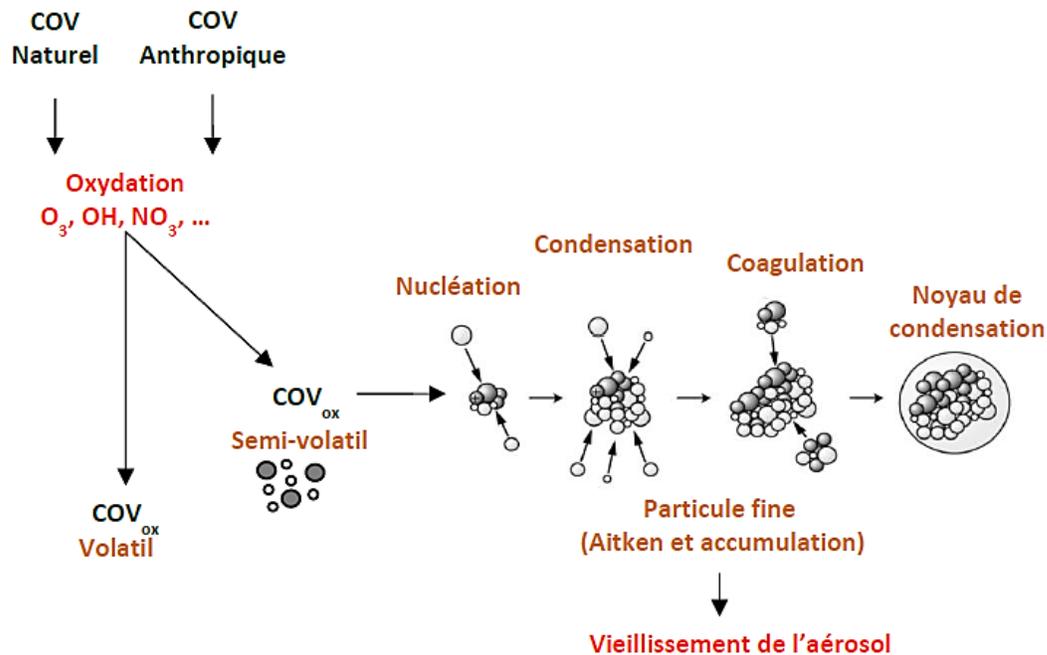


Fig II.3 : Schéma de formation de l'AOS [52]

Ce processus est déclenché par le mouvement brownien, par la turbulence (agitation dynamique) ou sous l'action de champs de force externes. La coagulation et la condensation conduisent donc à une répartition dimensionnelle des particules vers des diamètres plus importants et à une modification de la composition chimique des particules. Ces deux processus se produisent généralement dans le cas des particules de petites tailles (quelques dizaines de nanomètres) et à des concentrations élevées.

Dans la phase condensée, la composition chimique de l'AOS évolue par des processus oxydatifs ou non-oxydatifs, c'est ce qu'on appelle le vieillissement de l'AOS. La figure II.4 représente les trois mécanismes d'évolution de la composition chimique de l'AOS qui sont : la fonctionnalisation, la fragmentation et l'oligomérisation (ou accréation) proposés par Jimenez et al. [57]. Les produits formés sont appelés polymères ou oligomères (polymères de petite taille).

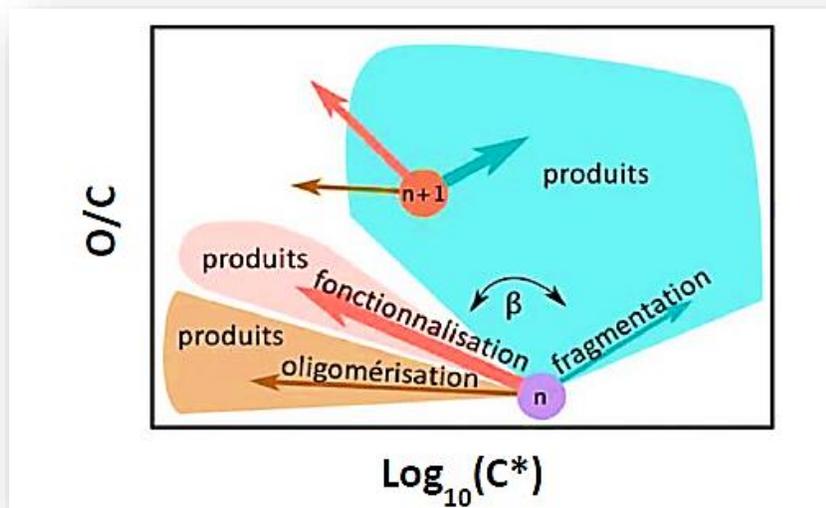


Fig II.4 : Représentation des trois types de réaction pour l'espèce de génération « n » [57]

Le processus de transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire est évalué par l'intermédiaire du rendement de formation Y qui est une grandeur macroscopique représentant le rapport entre la masse d'aérosols formés sur la masse de précurseurs gazeux (COV) ayant réagi [58]. Le rendement de formation Y est défini par la relation suivante :

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta \text{COV}}$$

Où ΔM_0 représente la concentration en masse de l'aérosol organique formé ($\mu\text{g m}^{-3}$) et ΔCOV correspond à la concentration des COV ayant réagi ($\mu\text{g m}^{-3}$). Le rendement Y d'une réaction d'oxydation dépend fortement de la nature du précurseur de départ, de l'oxydant mis en jeu par exemple l'oxyde d'azote favorise certaines voies réactionnelles dans les mécanismes d'oxydation en phase gazeuse [48], et de la température, qui est un paramètre important car elle va intervenir dans la répartition gaz/particules des divers produits formés [59]. De même, l'eau à forte concentration dans l'atmosphère et l'humidité relative ont un impact sur le processus de la réaction ainsi que sur la composition chimique et les propriétés des particules atmosphériques [50], [59]. Par exemple l'eau permet la mise en place de nouveaux mécanismes réactionnels tels que l'hydrolyse de certains composés fonctionnalisés. Le rendement de formation des AOS est fortement influencé par l'acidité des particules en particulier en présence d'acide sulfurique [50], [60], [61]. L'augmentation de l'acidité des particules entraînerait une oligomérisation accélérée des précurseurs organiques justifiant les taux élevés de formation d'AOS [50], [60], [62], [63].

II.1.4 Les composés organiques de l'aérosol

L'aérosol atmosphérique est constitué par un grand nombre de composés organiques. Ces derniers sont des composés chimiques complexes qui sont émis dans l'environnement par différentes sources naturelles ou anthropiques. Ils comprennent les polluants organiques persistants (POP) qui sont caractérisés par leurs propriétés toxiques, leur persistance dans l'environnement, leur bioaccumulation et leur transport à longue distance. Un groupe de composés chimiques rassemble à ces 4 critères tels que les dioxines/furanes, les HAP ainsi que les polychlorobiphényles/hexachlorobenzène (PCB/HCB). Dans la suite de ce paragraphe est détaillé, plus précisément l'ensemble des composés organiques spécifiés dans ce travail de thèse à savoir : les HAP, les *n*-alcanes, les phtalates et les substances psychotropes.

II.1.4.1 HAP

a. Structure des HAP

Omniprésents dans l'environnement, les HAP sont des hydrocarbures organiques constitués de d'au moins deux noyaux benzéniques combinés. Ces cycles aromatiques sont reliés de façon linéaire, angulaire ou en grappe. Ce sont des composés persistants dans l'environnement, ayant des propriétés mutagènes et cancérogènes. Au nombre de ces composés, 16 HAP ont été classés comme prioritaires par l'Agence américaine de protection de l'environnement (US-EPA) à savoir Naphtalène, Acénaphtylène, Acénaphène, Fluorène, Anthracène, Phénanthrène, Fluoranthène, Pyrène, Benzo(a)anthracène, Chrysène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Indéno(123-cd)pyrène, Dibenzo(ah)anthracène, Benzo(ghi)pérylène, et leurs niveaux de concentration dans l'atmosphère doivent être surveillés. Ces derniers ont été choisis pour les raisons suivantes [63]:

- Le grand nombre de travaux et le taux d'informations à leurs sujets.
- Avoir des impacts négatifs sur la santé et ces impacts sont apparemment caractéristiques de la plus grande partie de la famille des HAP.
- Les concentrations de ces composés étaient plus élevées que celles des autres HAP et, par conséquent, les populations sont potentiellement plus fortement exposées à ces 16 HAP.

La figure II.5 présente les formules des principaux hydrocarbures aromatiques polycycliques présentant un risque chimique majeur pour la santé publique.

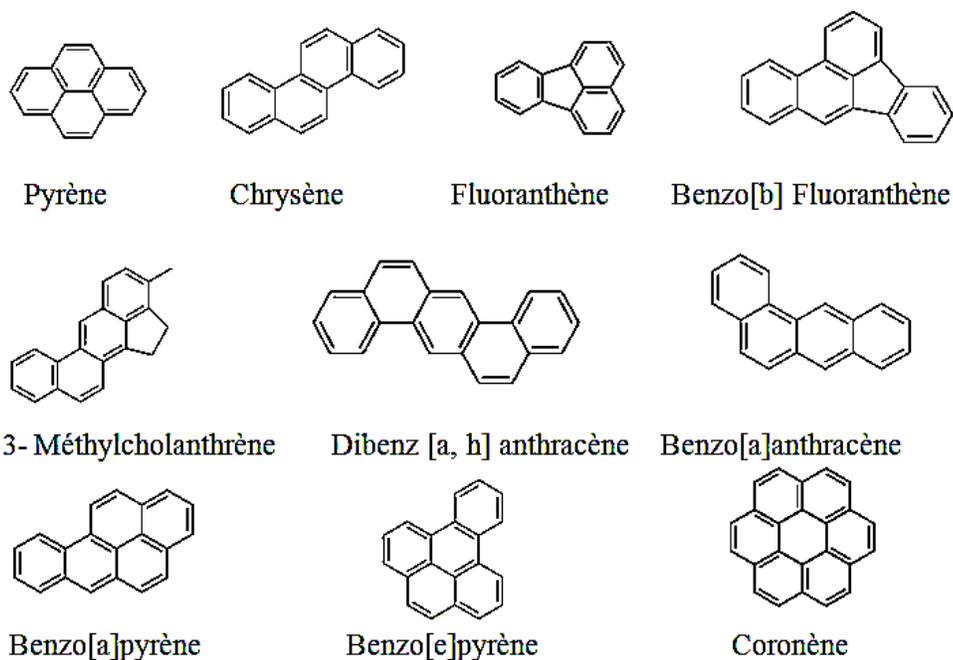


Fig II.5 : Formule des principaux hydrocarbures aromatiques polycycliques présentant un risque chimique majeur pour la santé publique.

Ils sont aussi classés par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) dans trois classes soit les HAP de classe 1 (cancérogène pour l'homme), les HAP de classe 2A (cancérogène probable) et enfin les HAP classe 2B (cancérogène possible) [64], [65].

Les propriétés physico-chimiques et biologiques des principaux HAP sont présentées dans le tableau II.1.

Dans l'atmosphère, les HAP peuvent se trouver sous forme particulaire pour les plus lourds (cinq cycles et plus, potentiellement cancérigènes) qui sont majoritairement adsorbés à la surface des particules, sous forme gazeuse pour les plus légers (deux cycles, moins toxiques) ou répartis entre les phases gazeuse et particulaire (trois et quatre cycles aromatiques) [66]–[68].

Table II.1 : Propriétés physiques et chimiques de certains HAP

Molécules	Abrév.	Classe IARC ^a	M (g mol ⁻¹)	Solubilité/e au(μg L ⁻¹)	Log Kow ^b	Log p (torr) ^c	Caér/Cgaz ^d
Naphtalène	NAP	3	128,1	31700	3,37	-	-
Phénanthrène	PHE	3	178,2	1,3	4,46	-3,5	0,0031
Anthracène	ANT	3	178,2	73	4,45	-3,53	0,0033
Fluoranthène	FLA	3	202,3	260	5,53	-4,54	0,0036
Pyrène	PYR	3	202,3	135	5,32	-4,73	0,056
Chrysène	CHR	3	202,3	2	5,86	-6,06	1,3
Benzo(a)anthracène	BaA	2A	228,3	14	6,04	-6,02	1,2
Benzo(b)fluoranthène	BbF	2B	252,3	-	6,57	-7,12	16
Benzo(k)fluoranthène	BkF	2B	252,3	-	6,84	-7,13	17
Benzo(a)pyrène	BaP	2A	252,3	0,05	6,04	-7,33	27
Dibenz[a,h]anthracène	DBA	2A	278,4	-	6,75	-	-
Benzo(ghi)pérylène	BgP	3	276,3	0,3	7,23	-	-
Indéno (1,2,3-cd) pyrène	IP	2B	252,1	-	7,66	-	-
Coronène	COR	3	300,1	0,1	6,75	-	-

a : Classe IARC(international Association for Research on Cancer) :

Classe 1 : Cancérogène pour l'homme ;

Classe 2A : Cancérogène probable pour l'homme ;

Classe 2B : Cancérogène possible pour l'homme ;

Classe 3 : inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme

Classe 4 : probablement pas cancérogène pour l'homme ;

b : coefficient de partage octanol/eau ;

c : à 20 °C ;

d : Rapport entre les concentrations du HAP, en phase particulaire et phase gazeuse.

La pression de vapeur saturante joue un rôle très important dans la répartition des HAP entre la phase gazeuse et particulaire ainsi que la température et l'humidité relative du milieu ambiant, la quantité de matière organique adsorbée sur la particule et enfin du diamètre aérodynamique équivalent des particules (Figure II.6) [69], [70]. Les HAP sont principalement (70-80% en masse) associés au mode fin de l'aérosol ($d < 1\mu\text{m}$), ils font donc partie de la fraction inhalable des aérosols [71], [72].

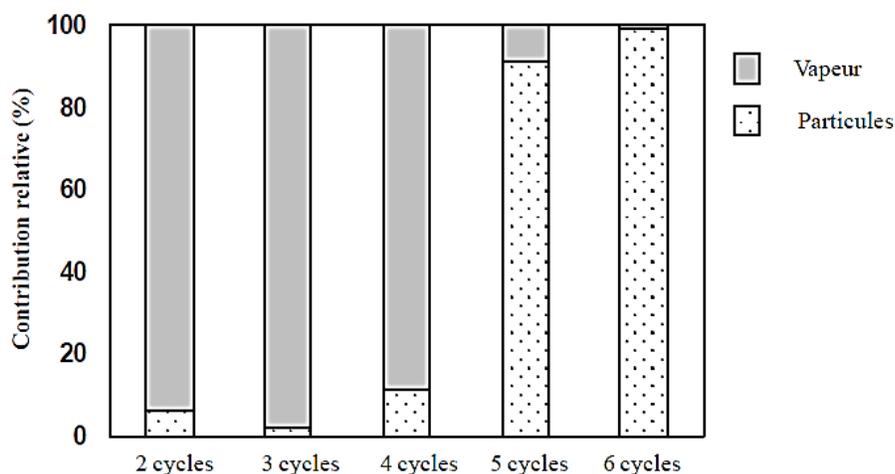


Fig II.6 : La distribution gaz/particules des HAP dans l'air ambiant selon le nombre de cycles [73]

b. Origine des HAP

La source majeure d'introduction des HAP dans l'air est la combustion incomplète et la pyrolyse des substances organiques qui génère 90% du total des émissions et comprennent les émissions domestiques, les émissions du trafic, les émissions industrielles et les sources agricoles, avec la contribution des émissions naturelles qui comptent environ 10 % des émissions totales et qui concerne principalement les forêts et les éruptions volcaniques. Les émissions du trafic des HAP dépendent de la nature et la qualité du carburant (les véhicules à moteur diesel ont des émissions de HAP plus élevées que les véhicules à moteur à essence) [74]. D'après [75], les industries métallurgiques et sidérurgiques, les raffineries pétrolières, les industries du bitume, de l'asphalte et de production d'engrais ainsi que les incinérateurs de déchets sont les sources industrielles les plus importantes de HAP.

Afin d'identifier les composés HAP majoritaires et d'observer la relation entre les abondances individuelles des HAP qui soient caractéristiques d'un type d'émission, Deux approches ont été développées : l'étude des profils, qui est l'étude des concentrations relatives des différents HAP à la concentration totale, et les rapports diagnostic des HAP qui sont utilisé dans l'étude des sources de l'aérosol. Le nombre rapports éventuellement indicateurs de sources trouvés dans la littérature est excessif incluant seulement 11 HAP. Ils n'impliquent en règle générale que deux HAP et sont, soit de type HAP_i/HAP_j , soit de type $HAP_i/(HAP_i+HAP_j)$.

c. Impact sanitaire des HAP

Les effets des HAP sur la santé varient en fonction du composé, de la durée d'exposition et de la voie d'exposition, mais aussi en fonction des susceptibilités interindividuelles, tels que l'âge, le sexe et l'état physiologique et de santé, par exemple les expositions à court terme peuvent entraîner des problèmes pulmonaires chez des asthmatiques ainsi que des thromboses chez les personnes souffrant de maladies cardiaque [76].

Les HAP représentent des composés pro-génotoxiques. Ils deviennent toxiques après activation métabolique. Selon leur nature, les métabolites obtenus après activation vont entrer en interaction avec des macromolécules cellulaires et provoquer un dysfonctionnement de l'organisme. Le benzo(a)pyrène représente le HAP ayant l'impact cancérigène le plus important et le plus documenté ; il est considéré comme la molécule de référence pour évaluer la cancérogénicité des HAP. L'OMS n'a pas défini de directives sur les concentrations de BaP dans l'air, mais elle a estimé un niveau de référence en considérant un risque acceptable de 1/100 000 (1 cas supplémentaire sur 100 000 personnes) de développer un cancer du poumon suite à l'exposition à un mélange de HAP. Considérant cela, le niveau de référence est fixé à 0.12 ng m^{-3} . A titre de comparaison, l'Europe fixe une valeur limite de concentration dans l'atmosphère de 1 ng m^{-3} en moyenne annuelle [77]. Notons que le dibenz[a,h]anthracène est également un HAP à fort pouvoir cancérigène lorsqu'il est considéré à faible dose avec un facteur d'équivalent toxique égal à 5.

II.1.4.2 Alcanes

Les alcanes identifiés et quantifiés dans l'aérosol organique sont essentiellement des alcanes linéaires (*n*-alcanes). Les *n*-alcanes particuliers sont parmi les composés les plus étudiés, ces derniers sont constitués d'une chaîne aliphatique carbonée comprise entre C10 et C41. Ces composés sont émis par de nombreuses sources, qu'elles soient naturelles ou anthropiques.

Ils sont présents dans les émissions de combustions de la matière fossile [78] ou dans les aérosols d'origines biogéniques, les insectes, les pollens, et les micro-organismes (spores fongiques, champignons ou bactéries) [79], [80]. Les alcanes linéaires présentent des caractéristiques relativement bien différenciées permettant de distinguer les sources naturelles des sources anthropiques.

Généralement, on observe des chaînes carbonées $>C_{22}$ pour les cires végétales avec des concentrations maximales pour des alcanes à nombre de carbones impairs : C27, C29, C31 et C33 [81], [82] tandis que les alcanes constituant les résidus imbrûlés des dérivés du pétrole présentent

une distribution où les composés majoritaires ont une chaîne carbonée comprise entre C16 et C27 [78], [81], [83]. Les alcanes issus des combustions incomplètes de végétaux (bois, charbon, et résidus...) ont un nombre de carbone compris globalement entre C14 et C36 avec des maxima de concentration observés pour des alcanes > C27 [78], [84], [85].

La signature chimique de C12 à C37 varie en fonction de la source d'émission [86] mais des facteurs de confusions peuvent apparaître. Par exemple, cette prédominance des carbones impairs par rapport aux carbones pairs pour > C27 est également observée lors des combustions d'énergie fossile comme le gaz naturel [87].

Deux outils diagnostiques généralement utilisés pour obtenir des informations sur les sources des chaînes aliphatiques et appréhender l'influence relative des sources naturelles et anthropiques sont le CPI (Carbon Preference Index) et l'indice % WNA. Le CPI est défini, pour les alcanes, comme le ratio entre la somme des concentrations des espèces à nombre de carbone impair et la somme des concentrations des espèces à nombre de carbone pair. Selon les sources d'émissions, on peut définir 3 CPI :

$$CPI_{Total} = \frac{\sum C_{13} - C_{35}}{\sum C_{12} - C_{34}}$$

$$CPI_{Pétrogénique} = \frac{\sum C_{13} - C_{25}}{\sum C_{12} - C_{24}}$$

$$CPI_{Biogénique} = \frac{\sum C_{25} - C_{35}}{\sum C_{24} - C_{34}}$$

Les CPI d'alcanes d'origine végétale montrent, une prédominance marquée des alcanes impairs vis à vis des alcanes pairs et sont supérieurs aux CPI des sources de combustion de la biomasse et des énergies fossiles.

Généralement, un CPI > 6 indique une source d'émission biogénique tandis qu'un CPI autour de la valeur 1 est typique des combustions incomplètes des dérivés du pétrole [84]. Pour les combustions de bois et de résidus de végétaux la signature est moins bien nette. Standley and Simoneit [88] ont montré que les CPI se situant entre 1,2 et 4,6 selon les conditions de combustions (couvant, ou avec flamme).

L'indice WNA est utilisé pour déterminer la part de la fraction biogénique (cires végétales) des alcanes à partir de la distribution des homologues pairs et impairs [89], [90]. L'hypothèse est basée

sur l'observation qu'un enrichissement en composés à nombre de carbone impair résulte d'une contribution biogénique.

La formule pour calculer l'indice WNA d'un alcane C_n est la suivante :

$$WNA C_n = [C_n] - \frac{1}{2} \times ([C_{n+1}] - [C_{n-1}])$$

En plus de ces variations de profils, on remarque une signature particulière en GC/MS sur des échantillons prélevés à proximité du trafic routier ou fortement influencés par des combustions de pétrole. Il est alors possible d'observer une dérive importante de la ligne de base en GC/MS (Figure II.7). Cette déviation est appelée UCM pour « Unresolved Complex Mixture ». Elle est constituée d'une mixture complexe et difficilement séparable de nombreux hydrocarbures y compris quelques n -alcane et n -alcane ramifiés. Un rapport spécifique est parfois utilisé entre l'UCM et la somme des n -alcane. Ce rapport est respectivement compris entre 2.3 et 3.9 pour la source de combustion du bois et celle du charbon [91].

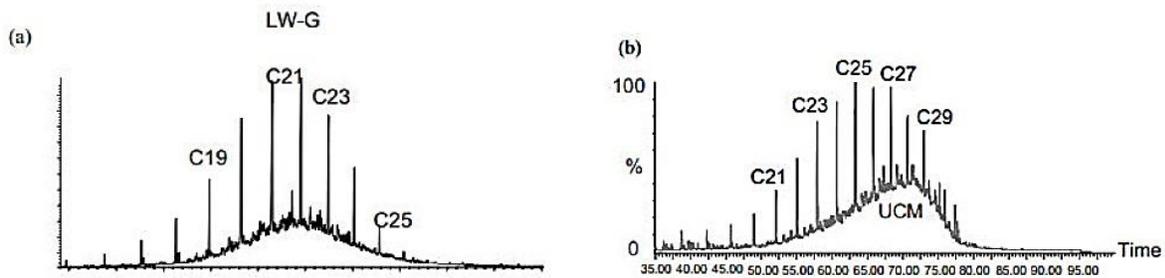


Fig II.7 : Chromatogramme d'un échantillon de site urbain en GC/MS de la fraction aliphatique
(a) phase gaz (b) phase particulaire

II.1.4.3 Phtalates

a. Structure des phtalates

Les esters d'acide phtalique ou phtalates (PAE) sont le résultat de la réaction d'estérification d'un acide phtalique et d'un ou plusieurs alcools. Les phtalates sont donc composés d'un noyau benzénique et de deux groupements carboxylates en position ortho et para. Les phtalates se présentent soit de manière symétrique, comme le phtalate de diméthyle (DMePE) et le phtalate de diéthyle (DEtPE) où les alcools utilisés sont identiques, soit de manière dissymétrique comme le phtalate de butylbenzyle (BBPE). Les phtalates les plus rencontrés dans l'environnement sont Phtalate de diméthyle (DMePE), Phtalate de diéthyle (DEtPE), Phtalate de di- n -butyle (DBuPE),

Phtalate de butylbenzyle (BBPE), Phtalate de di-(2-éthylhexyle) (DEHPE), Phtalate de di-n-octyle (DOcPE).

Le tableau II.2 récapitule quelques propriétés physicochimiques des phtalates. Les masses molaires se situent entre 194 g mol⁻¹ (DMePE) et 390 g mol⁻¹ (DEHPE et DOcPE), ce qui place les phtalates parmi les composés organiques légers et peu complexes.

Table II.2 : Propriétés physico-chimiques des phtalates

Composé	Formule	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (mg l ⁻¹ à 20 °C) ^a	LogKow ^a	LogKoc ^a
DMePE	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.2	4.2 10 ³	1.60	1.57
DEtPE	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.2	1.1 10 ³	2.42	2.10
DBuPE	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.4	11.1	4.72	3.80
BBPE	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.4	2.7	4.84	4.02
DEHPE	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.6	3.0 10 ⁻³	7.50	5.22
DOcPE	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.6	Insoluble (<1µg/L)	8.10	5.30

a : [92]

Le composé le plus soluble est le DMePE avec une solubilité de 4.2 10³ mg l⁻¹ et avec le logKow le plus faible (1.60), il devrait avoir peu tendance à s'adsorber sur les particules et, à l'opposé le composé avec la solubilité la plus faible est le DEHPE (3 µg l⁻¹). Le DEHPE et le DOcPE ont des logKow élevés : 7.50 et 8.10 respectivement, on s'attend à ce qu'ils aient une plus grande affinité pour les particules. Le DEtPE, au contraire, possède un logKow < 3 alors que le DBuPE et le BBPE possèdent des logKow moyens : 4.57 et 4.84, respectivement. Les logKoc suivent les mêmes tendances que les logKow.

b. Origines des phtalates

La production de phtalates remonte aux années 1960. Cependant, leur production mondiale a fortement augmenté, passant de 1.8 million de tonnes en 1975 [93] à 4.3 millions de tonnes en 2006 [94]. Les phtalates sont généralement utilisés comme : additifs dans le Caoutchouc, plastifiants dans les peintures, laques, encres colles et adhésifs, antimoussants dans l'industrie papetière [40], et on les trouve dans différents industries (industrie cosmétiques, automobile, emballage alimentaire ect.)

Bergé et al. [92] ont relevé que les PAE sont présents dans tous les milieux environnementaux (atmosphère, eau et sols). Selon l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), les phtalates et plus précisément le DEHPE seraient libérés dans l'environnement à

travers quatre sources : au cours de leur production ; l'utilisation de produits finis ; les utilisations industrielles ; le relargage dû aux déchets ou à leurs traitements.

Les concentrations atmosphériques des phtalates sont élevés avec une concentration moyenne pour le DEHPE de 19.7 ng m^{-3} suivi du DEtPE avec 8.7 ng m^{-3} [92]. Cependant, les concentrations sont variables et zone-dépendantes (urbaine, péri-urbaine, rurale). En effet, d'après [95], en zones urbaines les valeurs obtenues sont 3 fois plus élevées qu'en zones périurbaines. En plus, [96] ont démontré l'influence du trafic routier sur l'émission des PAE de l'atmosphère en enregistrant des concentrations médianes de 19.4 ng m^{-3} dans les zones avec un fort trafic routier alors qu'elles ne sont que de 2.80 ng m^{-3} dans les zones industrielles.

II.1.4.4 Substances psychotropes

Les drogues licites ont été détectées dans l'air il y a des dizaines d'années, tandis que les substances psychotropes illicites (PS) ont été découvertes à la fin des années 90 [97]–[99]. Les composés psychotropes, tels que la caféine et la nicotine, peuvent exister dans l'air à la suite de leur libération dans la fumée de tabac ou lorsque certaines drogues ou essences sont inhalées sous forme de vapeurs.

La présence de substances psychotropes dans l'air est avérée, bien qu'aucune enquête n'ait été réalisée en Asie et que des études limitées aient été entreprises en Amérique du Nord et en Océanie [100], [101]. Plusieurs études ont montré que la cocaïne, les cannabinoïdes et, dans une moindre mesure, l'héroïne ont été trouvés en association avec les particules en suspension dans l'air. La nicotine, la caféine et les amphétamines, qui présentent des propriétés semi-volatiles, sont censées exister globalement en phase gazeuse ou déposées sur des surfaces [100]–[103] néanmoins, elles ont été trouvées dans des particules [104], [105].

Ces substances psychotropes appartiennent à diverses classes de composés organiques ayant des propriétés physico-chimiques différentes et des voies de libération différentes dans l'environnement, de sorte qu'elles peuvent exister sous forme gazeuse ou particulaire et sous forme de composés natifs ou de dérivés. Par exemple, la nicotine est principalement gazeuse lorsqu'elle est une base libre, mais se combine aux particules de la fumée de tabac lorsqu'elle est sous forme acide [102]. Ces substances peuvent être hydrophiles ou hydrophobes, selon leur polarité et leurs propriétés acides. Comme la nicotine, la caféine est assez soluble dans l'eau (22 g L^{-1} à 25° C et 180 g L^{-1} à 80° C). Les pressions de vapeur des cannabinoïdes signifient qu'ils ne peuvent exister que lorsqu'ils sont associés à des particules [106] et leur solubilité dans l'eau est faible (moins de 2

mg L⁻¹ pour le 9-tétrahydrocannabinol (THC) ; [107]. Les substances psychotropes se décomposent dans l'atmosphère [108], [109]; malgré cela, des concentrations aussi élevées que 0.5 µg m⁻³ de nicotine et 0.1 µg m⁻³ de caféine ont été détectées à l'air libre [23], [25] tandis que la cocaïne et les cannabinoïdes pouvaient dépasser 17 ng m⁻³ et 6 ng m⁻³, respectivement [105], [110].

II.2 Impacts des aérosols sur la visibilité, le climat et la santé

Il est important de noter que la pollution atmosphérique par les aérosols présente différents impacts à savoir des impacts sur la visibilité, le climat et la santé. Selon la distribution granulométrique, de la concentration et de la composition chimique des particules, ces impacts sont plus ou moins marqués.

II.2.1 Impact sur la visibilité

Les aérosols sont la principale cause de la perte de visibilité en raison de leur capacité à absorber et diffuser la lumière ce qui réduit la netteté et la couleur de ce que nous voyons (Figure II.8).

De nombreuses études ont montré que les fortes concentrations d'aérosols sont principalement à l'origine des conditions de faible visibilité et de contraste réduit dans certaines villes [111]–[113].

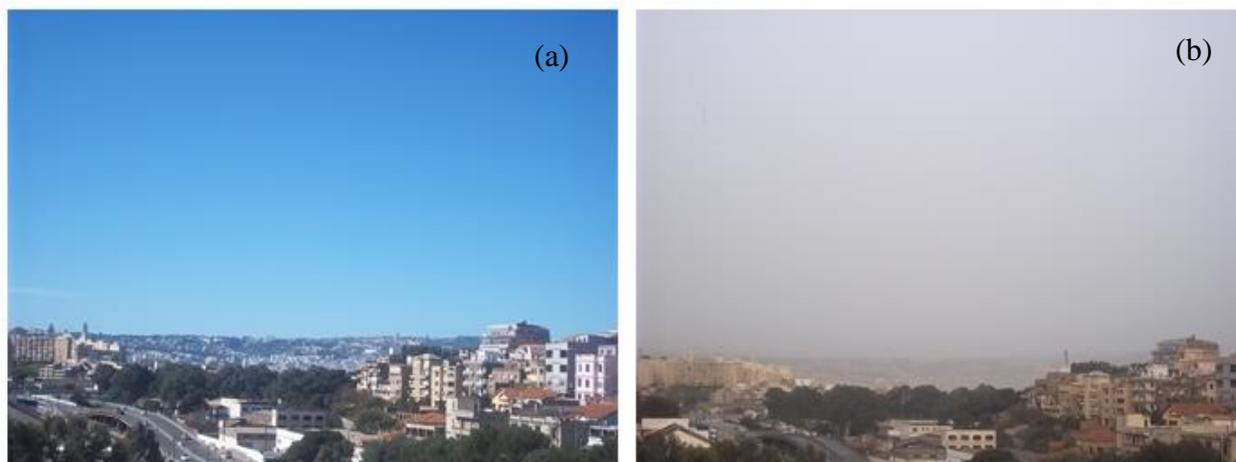


Fig II.8 : Différence de visibilité à différentes périodes : période non polluée (a) vs période polluée (b), au niveau de la ville d'Alger (ENP, 2021)

II.2.2 Impact sur le climat

Le rayonnement solaire traverse l'atmosphère avant de réagir avec la surface de la terre. Environ 40% du rayonnement incident est absorbé et réfléchi par l'atmosphère. L'aérosol atmosphérique participe à cette absorption / réflexion et sa composition chimique affecte la quantité de lumière qui est réfléchie et absorbée. Ce phénomène est appelé « forçage radiatif des aérosols », est dû à deux effets :

Effet direct ou **effet parasol** : il se caractérise par la diffusion, probablement accompagnée d'absorption, du rayonnement solaire par les particules. Cet effet est donc directement lié à la concentration des aérosols dans l'atmosphère ainsi qu'à leurs propriétés optiques. Par exemple, le forçage radiatif positif est provoqué par les PM composés de carbone organique « suie » en absorbant le rayonnement solaire et en provoquant ainsi un réchauffement des basses couches atmosphériques tandis que le forçage radiatif négatif est induit par les aérosols constitués de sulfates en réfléchissant le rayonnement solaire et en provoquant ainsi un refroidissement de ces mêmes couches [114], [115]. Par conséquent, la nature du forçage radiatif induit par l'aérosol dépend de ses propriétés de diffusion et d'absorption, qui elles-mêmes dépendent de la taille, de la composition chimique et de la forme de l'aérosol.

Effet radiatif indirect : cet effet est le résultat des interactions entre aérosols et nuages, qui ont eux-mêmes une forte influence sur le bilan énergétique de la Terre. Ainsi les aérosols peuvent servir de noyaux de condensation lors de la formation des nuages, de sorte qu'à contenu en eau fixé, un nuage issu d'une masse d'air polluée contient un nombre de gouttelettes supérieur à celui provenant d'une masse d'air moins polluée. Comme ces gouttelettes sont plus petites, un tel nuage sera plus réfléchissant que celui issu d'une masse d'air sans aérosols [116].

L'impact des aérosols sur le bilan radiatif terrestre (effets directs et indirects) est donc globalement négatif (refroidissement de la surface de la Terre) et tend à s'opposer au réchauffement dû aux gaz à effet de serre.

II.2.3 Impact sur la santé

D'après l'Organisation mondiale de la santé [117], les particules fines ($PM_{2.5}$) sont responsables de 4,2 millions de décès de prématurés par an dans le monde entier.

L'exposition aux particules entraînent un affaiblissement des fonctions respiratoires (souffle court, asthme, ect...) et même des maladies chroniques du système pulmonaire susceptibles d'entraîner des cancers des poumons et des maladies cardio-vasculaires [118], [119].

Cet impact est lié trois paramètres importants qui sont la taille, à la concentration et la composition chimique des particules. Diverses recherches ont montré qu'il existe une relation entre la concentration en particules dans l'atmosphère et le taux de mortalité ou de morbidité chez l'homme [120]–[122]. Le mode d'introduction des particules dans le corps humain est déterminé par la taille (figure II.9) : plus le diamètre des particules est petit, plus elles vont pénétrer profondément dans

l'appareil respiratoire et se déposer dans les alvéoles pulmonaires provoquant des dommages importants.

En outre, les substances adsorbées sur ces particules peuvent passer par la barrière sanguine et altérer les cellules de quelques autres organes tels que les reins, le foie ou le cerveau.

Par conséquent, les particules fines jouent un rôle majeur dans les enjeux de santé publique en raison de leur taille et de leur concentration, mais aussi de par leur composition chimique. En effet, de nombreux composés organiques constituant les particules fines présentent des effets mutagènes et/ou cancérogènes. Cependant, la plus grande proportion de la matière organique particulaire se trouve dans la fraction fine des aérosols [123].

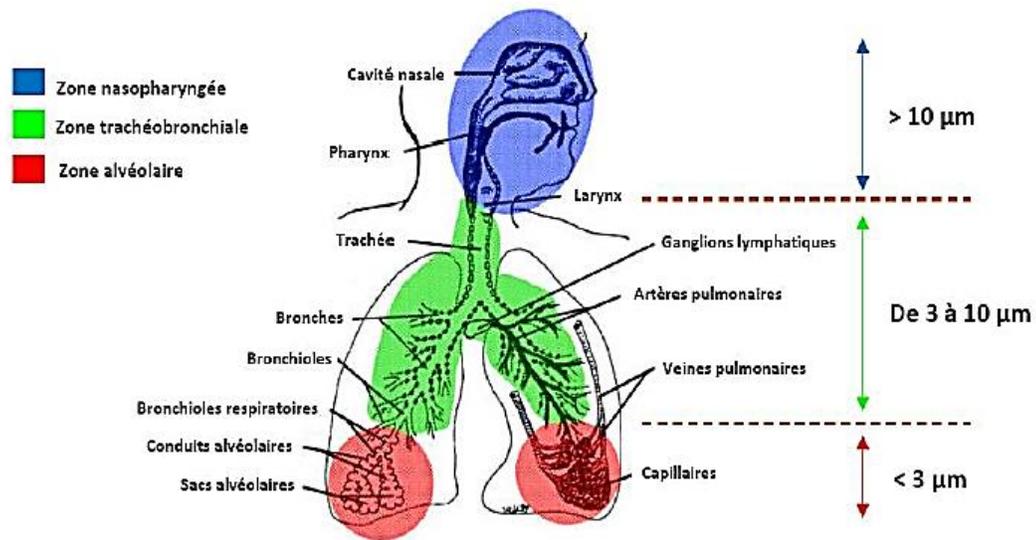


Fig II.9 : Schéma du système respiratoire et diamètre de pénétration des particules [124]

II.3 Réglementations et recommandations

En Algérie, les valeurs limites, les seuils d'alerte et les objectifs de qualité de l'air pour le dioxyde d'azote ; le dioxyde de soufre ; l'ozone et les particules fines en suspension sont fixées par le décret exécutif n° 06-02 du 7 janvier 2006. Les concentrations annuelles des particules fines en suspension (PM₁₀) ne doit pas dépasser 80 µg m⁻³ avec un objectif de qualité fixé à 50 µg m⁻³.

Au contraire des normes algériennes traitant les particules fines en général, les différentes normes internationales portent sur les PM₁₀ et les PM_{2.5} parce que les particules les plus fines sont plus nocives pour la santé humaine. Les valeurs limites des PM₁₀ et les PM_{2.5} fixées par la directive européenne (2008/50/CE) du 21 mai 2008, par l'OMS et par l'Agence de protection de

l'Environnement aux Etats-Unis (United States-Environmental Protection Agency ; US-EPA) sont regroupées dans le Tableau II.3.

Les valeurs limites pour les effets sanitaires fixées par les réglementations de l'Union Européenne et des États-Unis sont encore bien supérieures aux recommandations de l'OMS.

Table II.3 : Valeurs limites des PM₁₀ et les PM_{2.5} établies par les normes internationales

Particules	Durée d'exposition	Normes µg/m ³		
		OMS	US-EPA	Directive européenne
PM ₁₀	Journalière	50	150	50
	Annuelle	20	50	40
PM _{2.5}	Journalière	25	35	-
	Annuelle	10	15	20

Chapitres III

Matériel et Méthodes

III Matériel et Méthodes

III.1 Zone d'étude

Dans notre étude, l'échantillonnage des PM atmosphériques a été réalisé au niveau de la terrasse du centre médico-social de la protection civile (environ 5 m au-dessus du sol) de la commune de Bab Ezzouar, Alger (36° 43' 00" N, 3° 11' 00" E, voir figure III.1). La ville de Bab Ezzouar est l'une des communes de l'Est d'Alger qui a connu ces dernières années une croissance rapide caractérisée par une forte densité de population (12 045 habitants km⁻² ; [125]). La commune comprend de nombreuses infrastructures telles que le quartier d'affaire, les hôtels, l'université des Sciences et Technologies Houary Boumediene de Bab Ezzouar (USTHB), cités universitaires, plusieurs quartiers d'habitation, écoles, centres commerciaux, salles de sport, centrale électrique, les lignes de train et de tramway d'Alger, réseaux routiers, des projets d'amélioration du transport tel que l'extension de la ligne du métro qui mène vers le nouveau projet d'extension de l'aéroport international HOUARI Boumediene d'Alger ainsi que de nombreuses zones industrielles limitrophes comme la zone industrielle d'Oued Smar et Dar El Beida. Enfin, le site d'échantillonnage est influencé par plusieurs sources d'origine anthropique et en particulier les émissions du trafic routier générées principalement par la rocade Sud et Nord d'Alger.

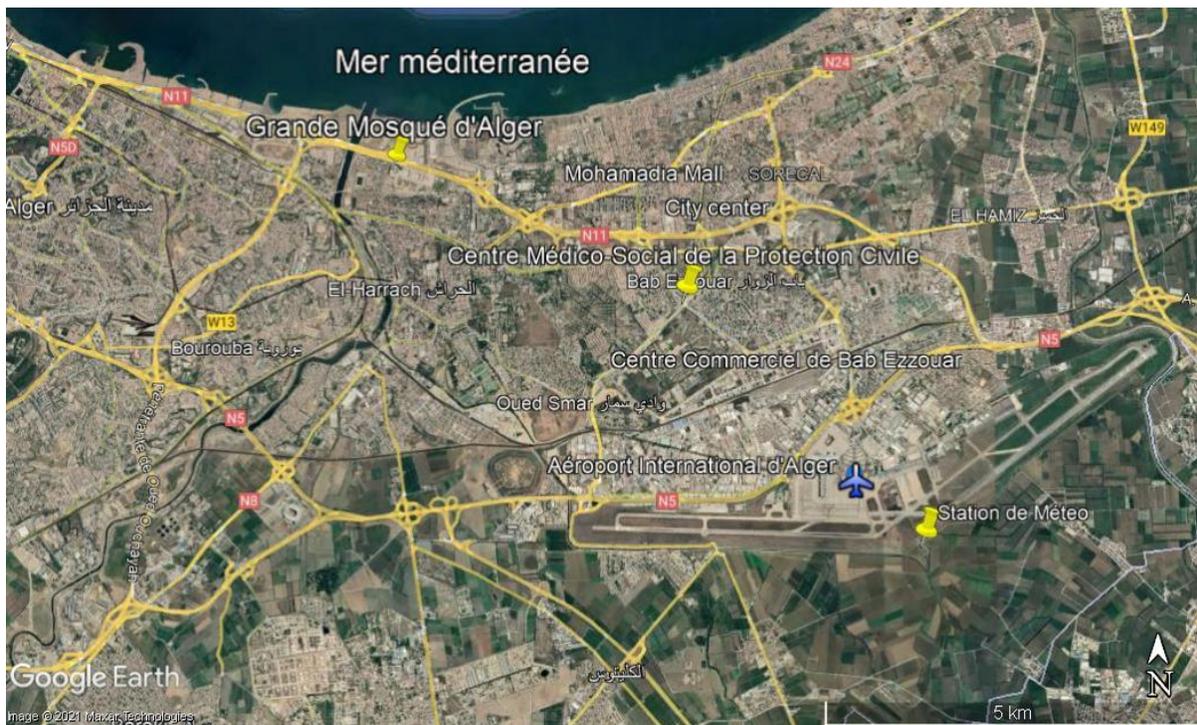


Fig III.1 : Carte du site d'échantillonnage à Bab Ezzouar

III.2 Période d'échantillonnage et méthodologie

Les différentes fractions étudiées (PM_1 , $PM_{2.5}$ et PM_{10}) ont été collectées quotidiennement sur des filtres en fibre de verre (GFF, Whatman) de différentes dimensions ($20.3 \times 25.4 \text{ cm}^2$ pour les PM_1 et $10 \times 12 \text{ cm}^2$ pour les $PM_{2.5}$ et les PM_{10}) en utilisant un échantillonneur à haut débit ($1.1 \text{ m}^3/\text{min}$) appelé le HVS (Modèle VFC, Anderson, USA). Cet appareil à seuil de coupure de $10 \mu\text{m}$ est doté d'un système de fractionnement granulométrique à plusieurs étages d'impaction.

La campagne d'échantillonnage a été réalisée sur une période d'une année allant de janvier 2018 à janvier 2019. Les particules ont été collectées sur des intervalles de 24 heures afin d'avoir une quantité de poussières suffisante pour les analyses ultérieures.

Les filtres en fibre de verre étaient conservés dans une chambre à température et humidité relative constantes. Chaque filtre était enveloppé dans une feuille d'aluminium. Les filtres en fibre de verre utilisés pour la collecte des particules ont été pesés avant et après l'échantillonnage au même pourcentage d'humidité relative (HR). Les filtres chargés en particules ont été conditionnés dans des feuilles en aluminium et stockés à basse température ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) jusqu'à l'analyse afin d'éviter la dégradation de l'échantillon et de la matière organique.

III.3 Conditions météorologiques

La collecte des données météorologiques a été effectuée auprès de la station météorologique DAAG ($36^\circ 68' \text{ N}$, $3^\circ 25' \text{ E}$) de Dar El Beida [126]. Cette dernière est située à environ 2 km du site de prélèvement. Les données météorologiques relatives à la vitesse du vent, l'humidité relative et la température sont présentés dans le tableau III.1. Les paramètres météorologiques choisis seront utilisés pour étudier les variations saisonnières des PM [127].

Table III.1 : Données météorologiques de la région de Bab Ezzouar

Mois	T _{max} (°C)	T _{min} (°C)	T _{moy} (°C)	Humidité Relative Moyenne (%)	Vitesse du vent Moyenne (km h ⁻¹)
Jan.18	24	02	11.4	75.9	09.0
Fev.18	26	00	10.2	77.0	10.5
Mar.18	29	02	14.0	72.8	14.2
Avr.18	29	04	16.0	74.5	11.5
Mai.18	33	05	17.5	79.2	10.1
Juil.18	36	15	26.2	65.3	10.8
Août18	37	16.5	26.5	67.5	10.2
Sep.18	36	16	24.6	72.2	10.0
Oct.18	33	08	19.7	71.6	10.2
Nov.18	28	03	15.7	71.2	10.6
Dec.18	25	02	11.9	81.6	06.6
Jan.19	20	00	09.9	79.0	10.9

III.4 Extraction et purification des composés organiques associés aux aérosols

Avant l'analyse, les échantillons ont été dopés par une solution de standard interne, d'homologues perdeutériés des analytes, de concentration connue utilisée pour l'étalonnage interne. Ces derniers sont utilisés comme des composés de référence pour la quantification. Cette solution standard est constituée de huit composés qui sont le fluoranthène, le phénanthrène, le chrysène, le benzo(a)anthracène, le benzo(a)pyrène, le pérylène, le benzo(ghi)pérylène et le dibenz(a,h)anthracène deutérés pour l'analyse des HAP, de quatre *n*-alcanes à savoir : le C18, C20, C24 ou C26, C30 ou C32 deutérés pour l'analyse des *n*-alcanes, et de trois composés polaires qui sont du diéthylphtalate, du dibutylphtalate, du di-2-éthylhexylphtalate deutérés, pour l'analyse des composés polaires.

Les filtres ont été extraits trois fois pendant 20 min dans un bain à ultrasons en utilisant un mélange de dichlorométhane (DCM), d'acétone et de méthanol (45:45:10 % v/v). L'extrait a été d'abord évaporé sous un léger courant d'azote et purifié par chromatographie en phase liquide sur une colonne en aluminium neutre (6 g, désactivée avec 2.5 % d'eau). Une première élution avec du 2,2,4 triméthylpentane (TMP, 9 ml) pour les *n*-alcanes et les composés non polaires, puis les HAP ont été récupérés en utilisant un mélange de (TMP/DCM) (3:2 en volume ~12 ml), et enfin, les substances polaires (composés psychotropes et pharmaceutiques, esters de phtalate etc) ont été collectées par élution avec DCM : acétone : MeOH (45:45:10 en volume ~12 ml). Les trois solutions ont été réduites à l'état presque sec sous azote et les résidus ont été dissous dans de l'ésane,

du toluène et du chloroforme, respectivement, puis stockées à basse température (4 °C) jusqu'à l'analyse au moyen de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par spectrométrie de masse (GC-MS).

III.5 Analyse GC/MS

Les *n*-alcanes, les HAP individuels et les substances polaires ont été identifiés et quantifiés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un spectromètre de masse (Trace-GC et Trace Q MS) contrôlé par le logiciel propriétaire Excalibur (Thermo Fisher, Rodano MI, Italie). Pour la caractérisation de ces derniers, un flux constant d'Hélium de 1.0 mL.min⁻¹ et un gradient de température de 90 à 290°C ont été appliqués sur la colonne de séparation. La colonne utilisée est de type RT5MS de 25 m de long, d'un diamètre intérieur (D.I) de 250 µm et d'une épaisseur du film (e) de 0.33 µm (Superchrom, Milan, Italie). L'identification des analytes est réalisée par comparaison des temps de rétention, des spectres de masse et du rapport des ions sélectifs des pics à ceux des étalons standards. Pour la quantification, chaque composé est rapporté à son homologue deutéré ou au composé deutéré le plus proche de son temps de rétention dans le chromatogramme (méthode de dilution isotopique). Les données quantitatives ont été jugées comme fiables lorsque les concentrations résultantes se situaient dans la gamme de détection du détecteur, c'est-à-dire de 3.3 à ~ 1000 fois respectivement les limites de détection.

Les blancs de filtre ont permis d'observer des contaminations sur le chromatogramme correspondant des HAP tels que le phénanthrène et du pyrène (congénères des HAP légers), les blancs étaient assez importants et pris en compte dans la détermination quantitative des HAP. Les taux de récupération étaient entre 83% et 106% (±9%), et la précision était supérieure à 11% pour toutes les espèces.

III.6 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin de déterminer la morphologie des trois fractions de particules (PM₁₀, PM_{2.5} et PM₁), les échantillons ont été caractérisés par le MEB (JEOL, JSM-6360). À cet effet, des morceaux de 1.0 cm² ont été découpés à partir de chaque filtre chargé de particules et fixés sur des supports en aluminium à l'aide d'un ruban adhésif en carbone à double face. Pour rendre la surface conductrice, les pièces coupées ont été recouvertes d'une très fine couche d'or à l'aide d'une unité de revêtement sous vide (Cressington, Carbon Coater 108 carbon / A). Les échantillons ont été étudiés et des photographies ont été prises à différentes résolutions à l'aide d'une tension d'accélération de 25 kV.

III.7 Analyse par spectroscopie Raman (RaS)

Les trois fractions de particules (PM_{10} , $PM_{2.5}$ et PM_1) ont été analysées à l'aide d'un spectromètre LabRam300 (Jobin-Yvon) équipé d'un microscope confocal Olympus et d'un détecteur CCD Andor BRDD Du401. Selon la couleur de la particule, deux objectifs différents (résolution $\times 50$ ou $\times 100$) ont été adoptés. Les puissances maximales du faisceau laser induit sur l'échantillon étaient de 5 mW (laser vert) et de 30 mW (laser rouge). D'un échantillon à un autre, les temps d'intégration étaient compris entre 5 s et 50 s. Deux bases de données spectrales ont été utilisées pour l'identification, à savoir une bibliothèque qui utilisait le logiciel Thermo Spectra 2.0, et une base de données disponible sur le logiciel OmnicSpectra (Thermo Fisher Scientific, USA).

Chapitre IV

Résultats et Discussion

IV Résultats et discussion

IV.1 Résultats de la caractérisation par le MEB et par le RaS

IV.1.1 Analyse par le MEB

Les résultats de caractérisation de différentes fractions par le MEB ont indiqué la présence d'une large variété de formes et de tailles de particules piégées. La morphologie de la plupart des particules caractérisées correspondait à des formes irrégulières, agrégées, sphériques ou sphéroïdales (Figure IV.1). D'autre part, au cours de la caractérisation, trois types de particules ont été observés, à savoir la suie, les composés inorganiques et les boules de goudron. La forme et la taille des particules changent en fonction de leur mode de formation et de la distance par rapport à la source. Par exemple, les formes agrégées et sphériques, qui correspondent aux particules de suie, générées par la combustion de carburant ont montré bien l'impact du trafic routier sur le site d'échantillonnage. Selon les études réalisées sur la morphologie des particules fines atmosphériques, les formes irrégulières et sphériques correspondent généralement aux composés inorganiques et aux boules de goudron, respectivement [15], [17], [128].

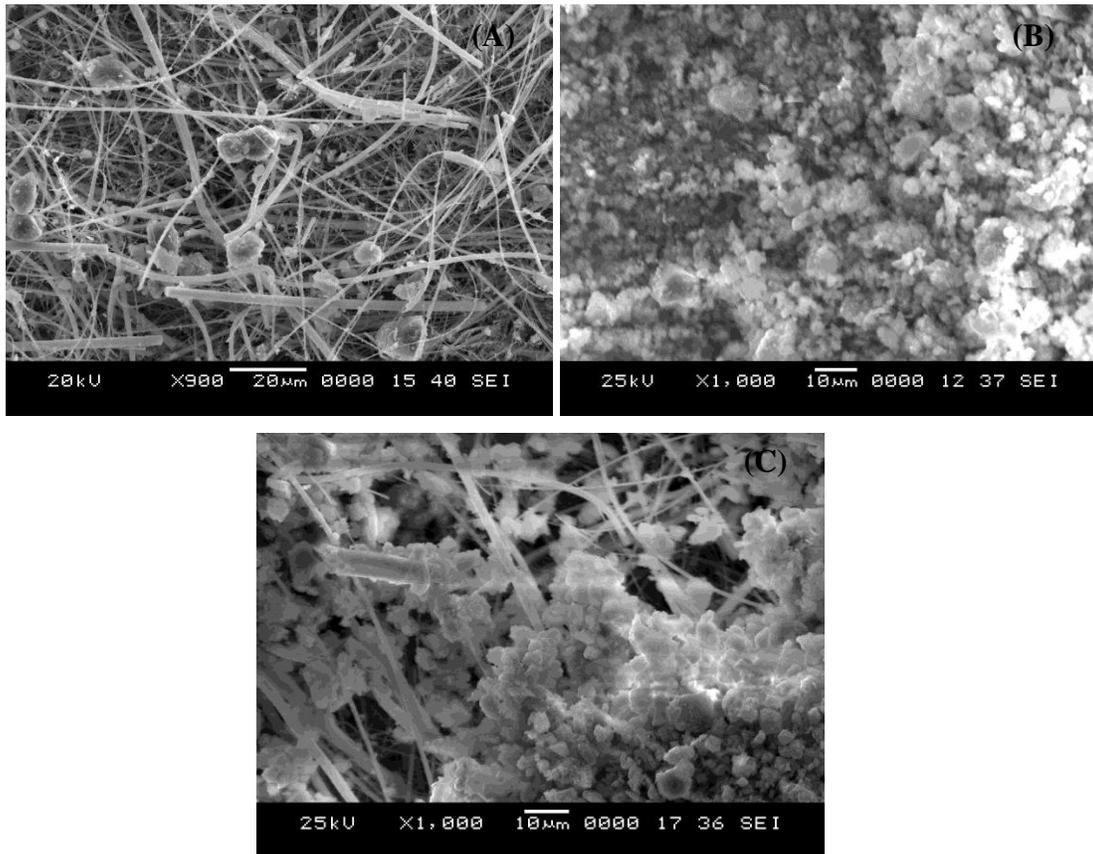


Fig IV.1 : Images MEB de filtres chargés en particules : A= PM₁, B= PM_{2.5}, C= PM₁₀

IV.1.2 Analyse RaS

Les analyses effectuées sur les trois fractions de particules (PM_{10} , $PM_{2.5}$, et PM_1), ont montré la présence d'un certain nombre de bandes liées à des oxydes métalliques, des sulfates, et des composés organiques. Le tableau IV.1 présente un résumé de la composition moléculaire des PM caractérisées.

La figure IV.2 montre les spectres de Raman caractéristiques des échantillons de PM_{10} , $PM_{2.5}$ et PM_1 . Tous les échantillons analysés ont été caractérisés par des pics prononcés à $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$. Ces deux bandes identifiées étaient identiques à celles du graphite standard, en particulier du charbon, ainsi qu'aux bandes typiques des composés inorganiques, trouvées sur la base des données. Un petit pic à 470 cm^{-1} a été aussi détecté et qui correspond probablement au quartz. Selon la base des données, le grand pic entre 600 et 800 cm^{-1} est attribué à l'hématite Fe_2O_3 , les pics à 420 et le pic à 1008 cm^{-1} , indiquent l'existence de gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), et enfin le pic à 1000 cm^{-1} qui a été aussi observé, correspond éventuellement à la célestine ($SrSO_4$).

Table IV.1 : Composition moléculaire des PM caractérisés

Particules analysées	Nom de la particule	Bandes Raman (cm^{-1})
SiO₂	Quartz	470 cm^{-1}
Fe₂O₃	Hématite	$600-800\text{ cm}^{-1}$
C	Carbone	1300 cm^{-1} and 1600 cm^{-1}
CaCO₃	Calcite	749 cm^{-1} et 1086 cm^{-1}
TiO₂	Rutile	647 cm^{-1}
CaSO₄·2H₂O	Gypse	420 cm^{-1} and 1008 cm^{-1}
SrSO₄	Célestine	1000 cm^{-1}

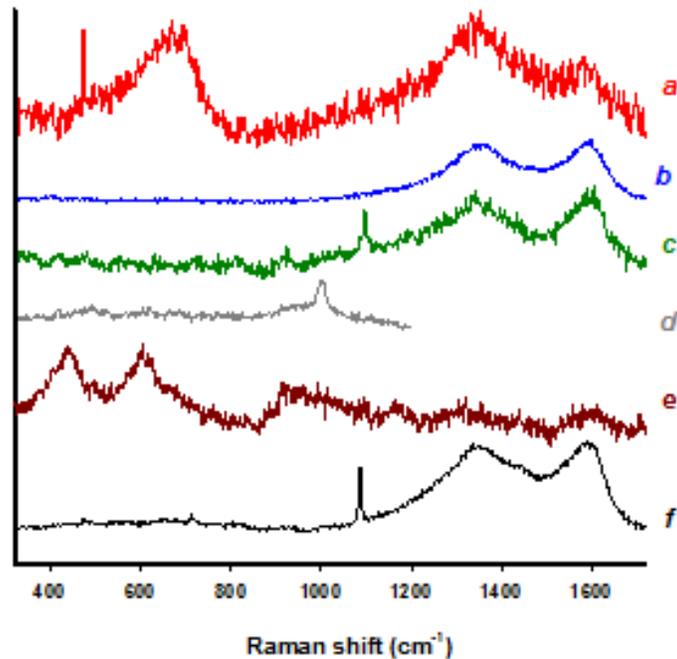


Fig IV.2 : Spectres Raman des PM₁₀, PM_{2.5} et PM₁(a) quartz et hématite ; (b) carbone ; (c) calcite ; (d) sulfate ; (e) rutile ; (f) gypse et célestine.

IV.2 Mesure des concentrations en PM

L'évolution journalière des concentrations moyennes des PM mesurées au niveau de la zone d'étude sont présentées en figure IV.3. Le tableau IV.2 résume les teneurs journalières, mensuelles et annuelles enregistrées durant toute la période de mesure. Comme le montre la figure IV.3, les concentrations journalières des PM₁₀, PM_{2.5} et PM₁ étudiées variaient respectivement de 22.6 à 260 $\mu\text{g m}^{-3}$, de 12.7 à 180 $\mu\text{g m}^{-3}$ et de 8.7 à 155 $\mu\text{g m}^{-3}$. L'évolution journalière des particules montre la présence des fluctuations très importantes pour les trois fractions de PM prélevées. Ces fluctuations s'expliquent par les écarts types trouvés entre les différentes concentrations enregistrées et qui ont atteint les valeurs de 39.4 $\mu\text{g m}^{-3}$, 25.2 $\mu\text{g m}^{-3}$ et 21.6 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivement, pour les PM₁₀, PM_{2.5} et PM₁. Ces fluctuations sont dues principalement aux sources d'émission anthropique, naturelle et aux conditions météorologiques.

Table IV.2 : Teneurs moyennes et maximales des PM mesurées à Bab Ezzouar -Alger

Site	PM	PM ₁ (µg m ⁻³)	PM _{2.5} (µg m ⁻³)	PM ₁₀ (µg m ⁻³)
Bab Ezzouar - Alger	Teneurs minimales journalières	8.7	12.7	22.6
	Teneurs maximales journalières	155	180	260
	Déviations standards	21.6	25.2	39.4
	Teneurs minimales mensuelles	16.6	30	68
	Teneurs maximales mensuelles	56	76	140
	Déviations standards	10.75	13.52	24.09
	Teneurs moyennes annuelles	31.1	46.3	94.8

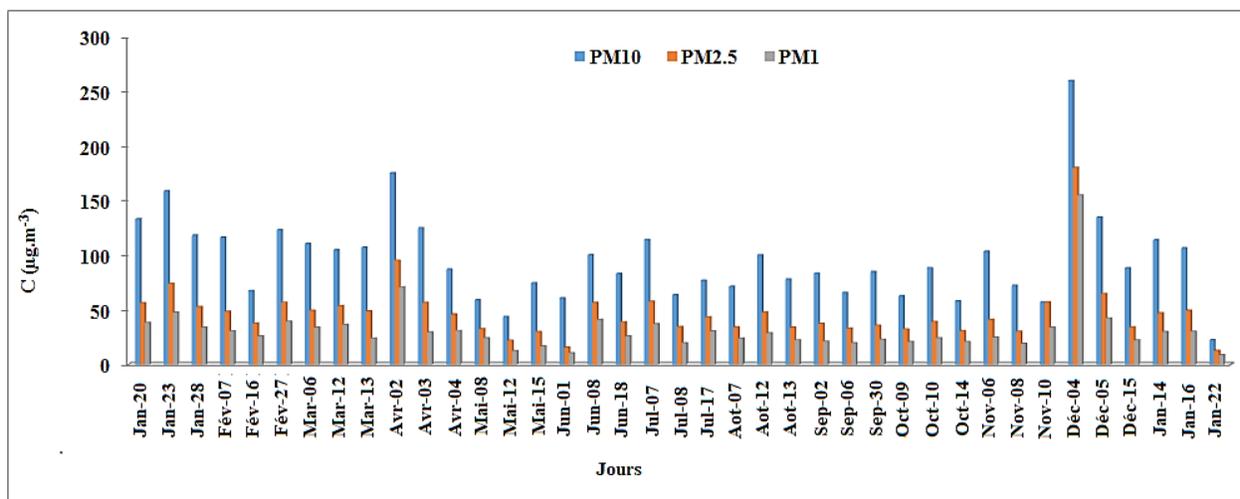


Fig IV.3 : Évolution journalière des concentrations de PM dans la zone d'étude

L'étude des concentrations moyennes mensuelles a montré que ces dernières variaient de 68 à 140 µg m⁻³, de 30 à 76 µg m⁻³ et de 16.6 à 56 µg m⁻³, respectivement, pour les PM₁₀, PM_{2.5} et PM₁ (figure IV.3). Les écarts types trouvés entre les différentes concentrations enregistrées ont atteint les valeurs de 24.09 µg m⁻³, 13.52 µg m⁻³ et 10.75 µg m⁻³, respectivement, pour les PM₁₀, PM_{2.5} et PM₁.

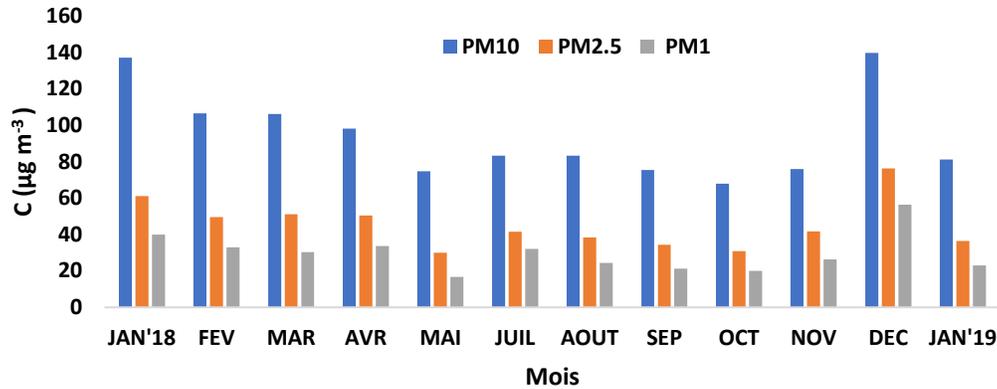


Fig IV.4 : Evolution mensuelle des concentrations de PM dans la zone d'étude

En ce qui concerne les concentrations moyennes annuelles de PM₁₀ ces dernières étaient en accord les études précédentes réalisées en site urbain à Alger et Constantine [17], [129], [130]. La moyenne annuelle des concentrations pour les PM₁₀ dans notre étude a atteint $94.8 \pm 11.4 \mu\text{g m}^{-3}$ avec un écart type de $39.4 \mu\text{g m}^{-3}$.

La comparaison des concentrations moyennes annuelles trouvées a montré que ces valeurs étaient supérieures aux teneurs mesurées dans les pays européens [131] tels que l'Espagne, l'Italie et le Portugal (variait entre 22 et $40 \mu\text{g m}^{-3}$), et inférieures aux valeurs mesurées dans les pays qui sont connus pour leurs taux de pollution élevés, tels que les Émirats arabes unis ($160 \mu\text{g m}^{-3}$), la Palestine ($175 \mu\text{g m}^{-3}$) et l'Égypte ($108\text{-}450 \mu\text{g m}^{-3}$) [132], [133].

Pour les concentrations moyennes annuelles en PM_{2.5}, les valeurs enregistrées dans cette étude étaient similaires à celles trouvées en Inde ($46 \mu\text{g m}^{-3}$) et en Turquie ($43 \mu\text{g m}^{-3}$) [131], mais largement élevées aux moyennes détectées en Malaisie et au Brésil (28 et $11 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivement, [134], [135]) et inférieures à celles de la Chine ($56 \mu\text{g m}^{-3}$) ; [136].

Selon les résultats obtenus, on peut dire que les variations ou les fluctuations annuelles, mensuelles et journalières des niveaux de pollution de l'air par les trois fractions enregistrées au cours des deux campagnes d'échantillonnage, sont influencées par deux principaux facteurs, à savoir le taux de trafic routier journalier et les conditions météorologiques. Par exemple la concentration maximale qui a été enregistrée en décembre ; peut-être expliquée par la combinaison de diverses sources, notamment les travaux d'extension de la ligne du métro d'Alger dont le chantier est situé à environ 100 m du site d'échantillonnage et les conditions météorologiques défavorables (ce mois a été caractérisé par une faible vitesse du vent et une forte humidité).

IV.2.1 Analyse du respect des normes

Une comparaison par rapport aux lignes directrices de l'OMS [137] et aux normes de l'Union Européenne [77] et de l'Algérie [138] est donnée en tableau IV.3. La moyenne annuelle des concentrations pour les trois fractions a atteint $94.8 \pm 11.4 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM_{10} , $46.3 \pm 7.3 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les $\text{PM}_{2.5}$, et $31.1 \pm 6.4 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM_1 . Il en résulte que pour le site étudié, les concentrations moyennes annuelles enregistrées au cours de la période de mesure ont montré que le pourcentage de nombre de jours qui dépassaient les valeurs de $40 \mu\text{g m}^{-3}$ (PM_{10}) et $20 \mu\text{g m}^{-3}$ ($\text{PM}_{2.5}$) fixées par l'OMS étaient respectivement pour les PM_{10} et les $\text{PM}_{2.5}$ de 93% et 91%, ce qui indique que la population est exposée à des niveaux élevés de pollution par les particules fines.

Les PM_{10} sont toutefois légèrement supérieures à la norme algérienne qui n'est pas sévère (Quatre fois plus élevée que la Directive OMS) et qui mérite d'être révisée.

On relève, par ailleurs, que toutes les valeurs mesurées des particules fines ($\text{PM}_{2.5}$) sont supérieures à la valeur de $12 \mu\text{g m}^{-3}$ établie par la norme nationale américaine de qualité de l'air ambiant (NAAQS), relative aux $\text{PM}_{2.5}$.

Table IV.3 : Comparaison des teneurs atmosphériques en PM mesurées à Alger avec certaines normes

	PM₁₀			PM_{2.5}	
Normes	Directives OMS	Norme UE	Norme Algérie	Directives OMS	Norme UE
		20 $\mu\text{g m}^{-3}$ (moy. année)	40 $\mu\text{g m}^{-3}$ (moy. année)	80 $\mu\text{g m}^{-3}$ (moy. année)	10 $\mu\text{g m}^{-3}$ (moy. année)
Moyenne site Bab Ezzouar - Alger	94.8			46.3	

En outre, les trois fractions cumulées ont atteint $169 \mu\text{g m}^{-3}$ comme moyenne annuelle ($119-272 \mu\text{g m}^{-3}$, $\sigma = 47 \mu\text{g m}^{-3}$), d'où une valeur qui est 3 fois supérieure à la limite établie par la norme européenne [77] pour préserver la santé humaine. Quant aux $\text{PM}_{2.5}$, la concentration moyenne annuelle était plus de quatre fois supérieure à la recommandation de l'OMS. Ce niveau de pollution apparaît comme une source d'inquiétude pour la santé, notamment en raison de la forte présence de particules très fines (PM_1) qui représentent environ 1/3 des PM_{10} .

IV.2.2 Variations saisonnières et influences des conditions météorologiques sur les PM

Les données météorologiques prise en considération dans cette étude sont la vitesse du vent, l'humidité relative et la température (tableau III.1). Ces paramètres météorologiques ont été choisis afin d'étudier l'effet des conditions météorologiques et les variations saisonnières des PM [127]. Plusieurs études ont montré l'influence des conditions météorologiques sur les caractéristiques et la dispersion des particules fines. Les vents forts favorisent la dilution des polluants par contre la température, le rayonnement solaire et l'humidité relative jouent un rôle important dans de nombreuses réactions chimiques et photochimiques dans l'atmosphère. Les températures élevées jouent un rôle important sur la convection des polluants et le transfert des particules fines dans les masses d'air.

La figure IV.5 présente les profils moyens saisonniers des PM_{10} , $PM_{2.5}$ et PM_1 . D'après les résultats obtenus, nous remarquons qu'il y a une faible fluctuation saisonnière pour les $PM_{2.5}$ et les PM_1 ; en revanche, un comportement saisonnier important a été constaté pour les PM_{10} . Comme le montre la figure IV.5, les concentrations les plus élevées étaient généralement observées en hiver. Ces fortes concentrations peuvent être associées à des facteurs météorologiques importants qui favorisent l'accumulation des particules dans l'atmosphère et limitent leur dispersion tels que les faibles températures qui ont une relation directe avec la stabilité de l'atmosphère et d'où la stagnation de la pollution auprès des sources d'émission. Concernant les concentrations les plus faibles ces dernières ont été détectées en automne. Ces faibles teneurs sont dues probablement aux vents formés lors des échanges thermiques qui se produisent entre les masses d'air froid et les masses d'air chaud pendant l'automne. Cette saison est notamment marquée par de fréquents épisodes venteux et pluvieux, entraînant ainsi une bonne dispersion des polluants.

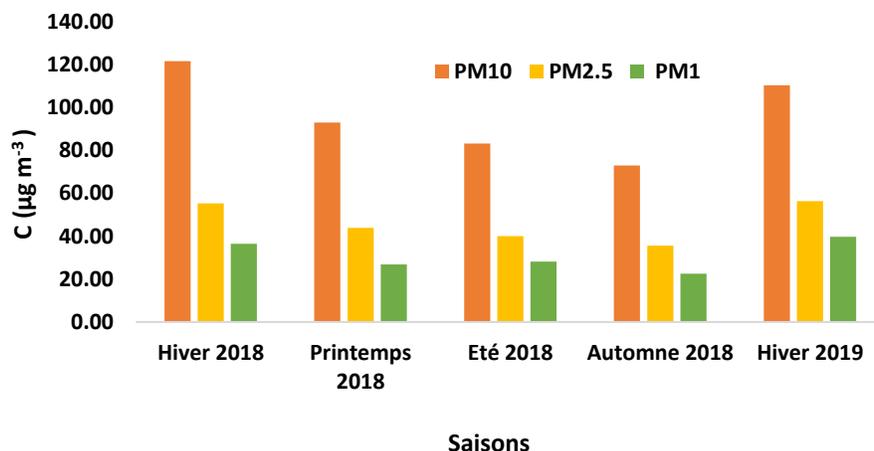


Fig IV.5 : Profils moyens saisonniers des PM₁₀, PM_{2.5} et PM₁

Le tableau IV.4 présente les corrélations de Pearson entre les concentrations moyennes de particules dans l'air et les facteurs météorologiques moyens. Tout au long de l'étude, une valeur de $p < 0.05$ a été considérée comme statistiquement significative. Les taux de corrélation obtenus étaient faibles, soulignant qu'il n'existait aucune relation entre les concentrations de particules atmosphériques et la température, l'humidité relative et la vitesse du vent. Une explication possible de ce phénomène est la faible distance entre le site d'échantillonnage et le trafic routier (<5 m), ce qui signifie que l'influence des conditions météorologiques sur les PM est à peine visible.

Table IV.4 : Corrélations de Pearson entre les PM et les facteurs météorologiques

	T	V	HR
PM₁	0.39 ($r^2 = 0.0761$)	0.17 ($r^2 = 0.1808$)	0.69 ($r^2 = 0.0161$)
PM_{2.5}	0.24 ($r^2 = 0.1355$)	0.31 ($r^2 = 0.1041$)	0.53 ($r^2 = 0.0398$)
PM₁₀	0.1 ($r^2 = 0.2447$)	0.22 ($r^2 = 0.1439$)	0.28 ($r^2 = 0.1177$)

T : Température moyenne (°C), **V** : Vitesse moyenne du vent (Km h⁻¹), **HR** : Humidité relative moyenne (%).

IV.2.3 Etude statistique sur les PM étudiées

IV.2.3.1 Tests statistiques

Deux tests statistiques ont été effectués avec le logiciel statistique R. Ces derniers sont le test t de Student et le test U de Mann-Whitney (MWU). Ces tests sont réalisés afin de comparer les ensembles de données et de déterminer s'ils sont statistiquement différents les uns des autres.

Les deux tests ont été effectués avec un niveau de signification de 0.05 (intervalle de confiance de 95 %). Des tests t par paire ont été effectués entre les mesures non appariées (PM_{10} et PM_1 , PM_{10} et $PM_{2.5}$, $PM_{2.5}$ et PM_1). Les valeurs de p trouvées étaient $< 2.2 \times 10^{-16}$ pour toutes les mesures non appariées, la valeur moyenne de la différence était de 48.50 pour PM_{10} et $PM_{2.5}$, 15.15 pour $PM_{2.5}$ et PM_1 et 63.64 pour PM_{10} et PM_1 . Les résultats ont montré que la différence moyenne entre les mesures non appariées était significativement différente. Ce résultat est confirmé par le test U où ($p < 10^{-14}$) avec une valeur de $p < 0.05$ indiquant des différences significatives entre les mesures non appariées.

Les tests réalisés sur les moyennes mensuelles ont montré que les valeurs de p du test t étaient $< 1.21 \times 10^{-7}$ pour les PM_{10} et $PM_{2.5}$. La valeur de p calculé ($< 8.47 \times 10^{-8}$) pour les $PM_{2.5}$ et PM_1 était la même pour les PM_{10} et PM_1 . La valeur moyenne de la différence était de 49.33 pour PM_{10} et $PM_{2.5}$, 15.62 pour $PM_{2.5}$ et PM_1 et 64.94 pour PM_{10} et PM_1 .

IV.2.3.2 Corrélation et rapport entre PM_{10} , $PM_{2.5}$ et PM_1

Les coefficients de corrélation entre les paires de fractions de particules suivantes, c'est-à-dire PM_{10} - $PM_{2.5}$ ($p = 2.22 \times 10^{-6}$), PM_{10} - PM_1 ($p = 2.14 \times 10^{-4}$) et $PM_{2.5}$ - PM_1 ($p = 1.05 \times 10^{-6}$), indiquent des corrélations significatives entre toutes les fractions. Ces résultats sont en accord avec les recherches précédentes menées à Alger [17].

Les rapports PM_1/PM_{10} , $PM_1/PM_{2.5}$ et $PM_{2.5}/PM_{10}$ sont présentés dans la figure IV.6. Les rapport moyennes annuelles enregistrées dans cette étude étaient de 0.29, 0.63 et 0.46, respectivement, pour les PM_1/PM_{10} , $PM_1/PM_{2.5}$ et $PM_{2.5}/PM_{10}$; ainsi, en moyenne, les PM_1 , $PM_{2.5}$ et PM_{10} représentaient 21 %, 29 % et 60 % du total ($SPM = PM_1 + PM_{2.5} + PM_{10}$) sur l'ensemble de l'année. Les rapports PM_1/PM_{10} , $PM_1/PM_{2.5}$ et $PM_{2.5}/PM_{10}$ étaient analogues à ceux trouvés précédemment à Alger, à savoir 0.30, 0.58 et 0.51, respectivement [17].

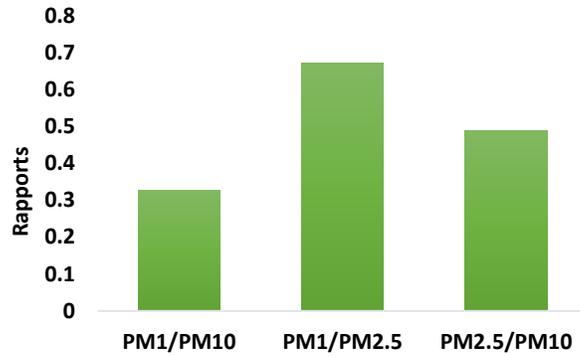


Fig IV.6 : Moyennes annuelles des PM₁/PM₁₀, PM₁/PM_{2.5} et PM_{2.5}/PM₁₀

IV.3 Analyse des HAP

IV.3.1 Variations des concentrations des HAP

Vingt HAP (Figure IV.7) ont été identifiés et quantifiés dans les PM₁₀, PM_{2.5} et PM₁ étudiées (tableaux IV.5, IV.6, IV.7). Les concentrations moyennes des différents HAP mesurés dans les PM₁₀, PM_{2.5} et PM₁, étaient comprises respectivement entre 0.02 ± 0.01 et 3.45 ± 1.27 ng m⁻³, entre 0.01 ± 0.006 et 3.16 ± 1.19 ng m⁻³, et entre 0.04 ± 0.003 et 7.88 ± 2.63 ng m⁻³. Les HAP les plus volatils, à savoir le naphthalène, l'acénaphène et le fluorène, n'ont pas été détectés dans les particules prélevées, car à températures ambiantes typiques de l'Afrique du Nord, les molécules aromatiques ayant 2 et 3 cycles seront principalement sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Ces résultats sont en accord avec d'autres études [139].

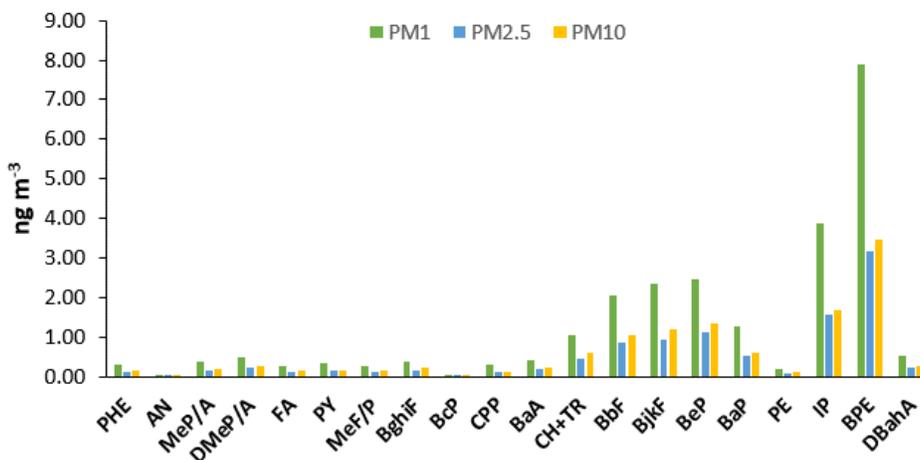


Fig IV.7 : Concentrations moyennes de 20 HAP associés à des matières particulaires

Table IV.5 : Concentration des HAP identifiés dans les PM₁₀ de janvier 2018 pour janvier 2019

Composés	Abbréviation	Unité	01/18	02/18	03/18	04/18	05/18	07/18	08/18	09/18	10/18	11/18	12/18	01/19
PM	PM₁₀	µg m⁻³	137.08	106.56	106.22	98.21	74.81	83.27	83.37	75.42	67.86	75.95	139.67	81.18
Phenanthrene	PHE	ng m ⁻³	0.51	0.12	0.09	0.14	0.06	0.1	0.19	0.09	0.1	0.09	0.28	0.18
Anthracene	AN	ng m ⁻³	0.04	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02
Methyl Phenanthrene/anthracene	MeP/A	ng m ⁻³	0.49	0.17	0.17	0.24	0.1	0.13	0.19	0.12	0.13	0.12	0.36	0.21
Dimethyl-Phenanthrene/anthracene	DMeP/A	ng m ⁻³	0.39	0.2	0.26	0.29	0.11	0.2	0.19	0.18	0.15	0.18	0.51	0.33
Fluoranthene	FA	ng m ⁻³	0.3	0.11	0.08	0.1	0.04	0.07	0.13	0.09	0.12	0.1	0.35	0.23
Pyrene	PY	ng m ⁻³	0.32	0.12	0.09	0.13	0.04	0.08	0.13	0.09	0.13	0.12	0.48	0.26
Methyl-Fluoranthene/pyrene	MeF/P	ng m ⁻³	0.29	0.11	0.08	0.12	0.05	0.06	0.15	0.07	0.08	0.1	0.52	0.23
Benzo(ghi)fluoranthene	BghiF	ng m ⁻³	0.49	0.45	0.11	0.16	0.04	0.05	0.08	0.07	0.09	0.12	0.76	0.31
Benzo(c)phenanthrene	BcP	ng m ⁻³	0.08	0.06	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.12	0.05
Cyclopenta(c,d)pyrene	CPP	ng m ⁻³	0.19	0.07	0.04	0.08	0.01	0.03	0.05	0.03	0.05	0.05	0.49	0.21
Benz[a]anthracene	BaA	ng m ⁻³	0.51	0.14	0.09	0.14	0.04	0.05	0.09	0.06	0.06	0.12	0.99	0.35
Chrysene+trifenylene	CH+TR	ng m ⁻³	1.4	0.62	0.34	0.46	0.18	0.17	0.27	0.25	0.23	0.35	2.2	0.79
Benzo[b]fluoranthene	BbF	ng m ⁻³	2.61	1.3	0.55	0.83	0.25	0.39	0.54	0.42	0.41	0.57	3.09	1.49
Benzo[j,k]fluoranthene	BjkF	ng m ⁻³	2.94	0.91	0.7	1.01	0.37	0.52	0.68	0.56	0.54	0.71	3.48	1.78
Benzo[e]pyrene	BeP	ng m ⁻³	3.35	2.54	0.77	1.04	0.32	0.58	0.79	0.55	0.57	0.68	3.37	1.75
Benzo[a]pyrene	BaP	ng m ⁻³	1.64	0.47	0.26	0.42	0.09	0.16	0.24	0.14	0.17	0.21	2.2	1.15
Perylene	PE	ng m ⁻³	0.28	0.13	0.05	0.08	0.02	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03	0.36	0.19
Indeno[1.2.3-cd]pyrene	IP	ng m ⁻³	3.87	1.25	1.21	1.72	0.48	0.86	1.12	0.79	0.79	0.89	4.53	2.84
Benzo[ghi]perylene	BPE	ng m ⁻³	6.9	5.25	2.67	3.99	0.97	1.71	2.29	1.61	1.75	1.87	7.82	4.59
Dibenz[a,h]anthracene	DBahA	ng m ⁻³	0.63	0.15	0.19	0.23	0.16	0.15	0.19	0.12	0.11	0.12	0.71	0.4
HAP Totaux		ng m⁻³	27.2	14.2	7.8	11.2	3.3	5.4	7.4	5.3	5.5	12.1	32.7	17.4

Table IV.6 : Concentration des HAP identifiés dans les PM_{2.5} de janvier 2018 pour janvier 2019

Composés	Abbréviation	Unité	01/18	02/18	03/18	04/18	05/18	07/18	08/18	09/18	10/18	11/18	12/18	01/19
PM	PM _{2.5}	µg m ⁻³	61.17	49.58	51.20	50.50	29.99	41.55	38.47	34.42	30.86	41.72	76.37	36.42
Phenanthrene	PHE	ng m ⁻³	0.37	0.09	0.07	0.11	0.04	0.08	0.15	0.07	0.08	0.07	0.24	0.16
Anthracene	AN	ng m ⁻³	0.03	0.01	0.01	0.02	0	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.04	0.02
Methyl-Phenanthrene/anthracene	MeP/A	ng m ⁻³	0.35	0.12	0.12	0.19	0.07	0.11	0.15	0.09	0.1	0.09	0.28	0.18
Dimethyl-Phenanthrene/anthracene	DMeP/A	ng m ⁻³	0.39	0.2	0.18	0.29	0.11	0.16	0.19	0.13	0.15	0.12	0.39	0.27
Fluoranthene	FA	ng m ⁻³	0.24	0.09	0.06	0.08	0.03	0.06	0.1	0.07	0.09	0.07	0.29	0.21
Pyrene	PY	ng m ⁻³	0.26	0.1	0.07	0.12	0.03	0.07	0.11	0.07	0.11	0.09	0.41	0.23
methyl-Fluoranthene/pyrene	MeF/P	ng m ⁻³	0.23	0.08	0.06	0.1	0.04	0.05	0.07	0.06	0.07	0.07	0.41	0.19
Benzo(ghi)fluoranthene	BghiF	ng m ⁻³	0.35	0.14	0.08	0.13	0.03	0.04	0.07	0.06	0.07	0.09	0.6	0.27
Benzo(c)phenanthrene	BcP	ng m ⁻³	0.06	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.1	0.04
Cyclopenta(c,d)pyrene	CPP	ng m ⁻³	0.17	0.05	0.04	0.08	0.01	0.03	0.05	0.03	0.05	0.04	0.44	0.2
Benz[a]anthracene	BaA	ng m ⁻³	0.39	0.11	0.07	0.12	0.03	0.04	0.08	0.05	0.05	0.09	0.79	0.31
Chrysene+trifenylene	CH+TR	ng m ⁻³	0.97	0.35	0.23	0.37	0.13	0.15	0.22	0.2	0.18	0.24	1.71	0.68
Benzo[b]fluoranthene	BbF	ng m ⁻³	1.97	1.02	0.43	0.71	0.18	0.34	0.48	0.34	0.35	0.45	2.55	1.35
Benzo[j,k]fluoranthene	BjkF	ng m ⁻³	2.1	0.51	0.51	0.84	0.27	0.45	0.58	0.45	0.43	0.57	2.79	1.59
Benzo[e]pyrene	BeP	ng m ⁻³	2.51	2.13	0.57	0.87	0.23	0.5	0.65	0.44	0.45	0.54	2.84	1.59
Benzo[a]pyrene	BaP	ng m ⁻³	1.33	0.36	0.22	0.38	0.08	0.15	0.23	0.12	0.15	0.18	1.93	1.08
Perylene	PE	ng m ⁻³	0.22	0.11	0.04	0.07	0.01	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03	0.32	0.18
Indeno[1.2.3-cd]pyrene	IP	ng m ⁻³	3.5	1.07	1.12	1.58	0.43	0.82	1.03	0.69	0.72	0.81	4.24	2.71
Benzo[ghi]perylene	BPE	ng m ⁻³	6.2	4.85	2.45	3.64	0.84	1.62	2.01	1.39	1.57	1.68	7.29	4.35
Dibenz[a,h]anthracene	DBahA	ng m ⁻³	0.56	0.12	0.17	0.21	0.14	0.14	0.17	0.11	0.1	0.1	0.66	0.38
HAP Totaux		ng m ⁻³	22.21	11.52	6.51	9.95	2.72	4.88	6.39	4.39	4.77	5.37	28.33	16.02

Table IV.7 : Concentration des HAP identifiés dans les PM₁ de janvier 2018 pour janvier 2019

Composés	Abbréviation	Unité	01/18	02/18	03/18	04/18	05/18	07/18	08/18	09/18	10/18	11/18	12/18	01/19
PM	PM ₁	µg m ⁻³	39.97	32.96	30.27	33.63	16.67	32.08	24.43	21.24	20.00	26.37	56.42	23.01
Phenanthrene	PHE	ng m ⁻³	0.85	0.2	0.15	0.32	0.06	0.25	0.41	0.16	0.2	0.19	0.5	0.34
Anthracene	AN	ng m ⁻³	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02	0.05	0.05
Methyl-phenanthrene/anthracene	MeP/A	ng m ⁻³	0.8	0.29	0.24	0.53	0.09	0.32	0.39	0.23	0.26	0.24	0.6	0.37
Dimethyl-Phenanthrene/anthracene	DMeP/A	ng m ⁻³	0.85	0.49	0.35	0.77	0.12	0.46	0.51	0.34	0.38	0.33	0.84	0.55
Fluoranthene	FA	ng m ⁻³	0.55	0.21	0.14	0.22	0.04	0.18	0.25	0.15	0.21	0.19	0.58	0.43
Pyrene	PY	ng m ⁻³	0.62	0.25	0.17	0.34	0.04	0.22	0.29	0.18	0.28	0.26	0.91	0.5
methyl-Fluoranthene/pyrene	MeF/P	ng m ⁻³	0.53	0.22	0.13	0.29	0.05	0.15	0.18	0.14	0.18	0.18	0.81	0.43
Benzo(ghi)fluoranthene	BghiF	ng m ⁻³	0.82	0.34	0.2	0.38	0.04	0.14	0.18	0.15	0.2	0.25	1.24	0.65
Benzo(c)phenanthrene	BcP	ng m ⁻³	0.12	0.05	0.03	0.05	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.18	0.1
Cyclopenta(c,d)pyrene	CPP	ng m ⁻³	0.5	0.15	0.11	0.26	0.02	0.11	0.16	0.09	0.16	0.16	1.15	0.57
Benzo[a]anthracene	BaA	ng m ⁻³	0.9	0.28	0.17	0.36	0.03	0.13	0.2	0.12	0.16	0.22	1.63	0.74
Chrysene+trifenylene	CH+TR	ng m ⁻³	2.21	0.85	0.54	1.07	0.15	0.44	0.55	0.47	0.49	0.62	3.5	1.6
Benzo[b]fluoranthene	BbF	ng m ⁻³	4.95	1.75	1.06	2.13	0.23	1.09	1.26	0.84	0.99	1.25	5.61	3.43
Benzo[j,k]fluoranthene	BjkF	ng m ⁻³	5.3	2.03	1.27	2.5	0.42	1.43	1.52	1.14	1.19	1.59	5.91	3.87
Benzo[e]pyrene	BeP	ng m ⁻³	6.06	2.22	1.36	2.53	0.32	1.52	1.76	1.11	1.28	1.52	6.04	3.88
Benzo[a]pyrene	BaP	ng m ⁻³	3.47	0.86	0.55	1.13	0.07	0.5	0.63	0.28	0.45	0.53	4.03	2.66
Perylene	PE	ng m ⁻³	0.52	0.16	0.1	0.21	0.01	0.1	0.11	0.05	0.07	0.08	0.65	0.39
Indeno[1.2.3-cd]pyrene	IP	ng m ⁻³	8.35	3.83	2.77	4.51	0.66	2.63	2.65	1.6	1.93	2.19	8.4	6.92
Benzo[ghi]perylene	BPE	ng m ⁻³	15.36	7.89	6.8	11.26	1.54	5.19	5.57	3.53	4.62	5.13	15.88	11.8
Dibenz[a,h]anthracene	DBahA	ng m ⁻³	1.18	0.47	0.38	0.53	0.17	0.41	0.39	0.21	0.25	0.26	1.16	0.89
HAP Totaux		ng m⁻³	53.96	22.58	16.56	29.45	4.12	15.35	17.1	10.85	13.38	15.28	59.66	40.17

Les concentrations moyennes des HAP totaux (HAP-T) dans les PM₁, PM_{2.5} et PM₁₀ étaient de $24.9 \pm 9.9 \text{ ng m}^{-3}$ (4.1-59.7 ng m^{-3}), $10.3 \pm 4.5 \text{ ng m}^{-3}$ (2.72-28.3 ng m^{-3}) et $12.5 \pm 5.2 \text{ ng m}^{-3}$ (3.3-32.7 ng m^{-3}), respectivement. Le total des HAP-T dans les trois fractions cumulées (PM₁₀ + PM_{2.5} + PM₁) enregistré a atteint la valeur de $47.6 \pm 34.5 \text{ ng m}^{-3}$ pendant la période de mesure.-En ce qui concerne l'étude de la distribution des HAP-T dans les trois fractions de PM, il a été constaté que les HAP identifiés sont associés essentiellement à la fraction de PM₁ ($52.2 \pm 5.5 \%$), le reste était réparti presque également entre les PM_{2.5} et les PM₁₀ ($21.3 \pm 2.6 \%$ et $26.4 \pm 4.6 \%$, respectivement), avec des différences mineures entre les mois. La teneur élevée en HAP dans les PM₁ provient généralement de la combustion du fuel, connue par la production des particules ultrafines fortement contaminées par les HAP [140]. En effet, les HAP-T représentaient environ $790 \pm 420 \text{ p.p.m.}$ en masse des PM₁, $210 \pm 120 \text{ ppm}$ des PM_{2.5} et $120 \pm 60 \text{ p.p.m.}$ des PM₁₀. Néanmoins, une certaine variabilité mensuelle de l'abondance relative aux HAP dans les trois fractions a été observée, les pourcentages dans les PM₁₀ ont atteint leur maximum en mai et en novembre. Les raisons de ce comportement sont encore inconnues et méritent d'être étudiées plus profondément, bien qu'elles soient probablement liées à la nature des sources et le temps de séjours plus important dans l'atmosphère. Comme le montre la figure IV.8, ~50 % des HAP-T étaient associés à des particules <1 μm , et jusqu'à 90 % à des particules <2.5 μm . Il convient de noter que les HAP s'accumulent principalement sous la forme de particules fines et ultrafines, ce qui constitue un risque potentiel pour la santé. Enfin, la plupart des HAP particuliers (~88% du total) appartiennent à la gamme de poids moléculaire élevé ($\text{MW} \geq 276$), cependant le pourcentage des HAP de faible poids moléculaire (congénères à 2 et 3 anneaux) est relativement plus abondant pendant la saison chaude ~16% de juillet à septembre contre ~9% de décembre à février. Ce schéma, qui est apparemment incompatible avec le profil de température ambiante ce qui devrait favoriser le passage des HAP en phase gazeuse, a été associé aux émissions des asphaltes et des feux non contrôlés (par exemple, la végétation) [75].

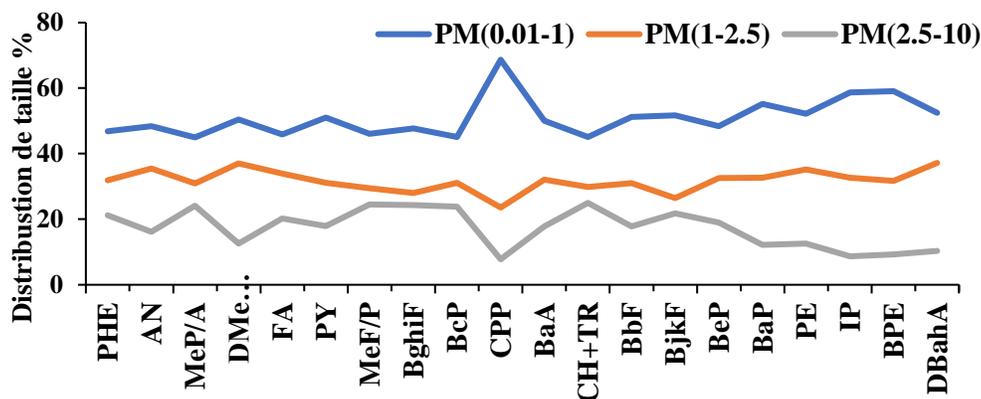


Fig IV.8 : Distribution de la taille des HAP dans les PM

Les concentrations des HAP liés aux PM₁₀ rapportées dans notre étude étaient beaucoup plus faibles que celles enregistrées précédemment dans les zones urbaines, telles que 97 à 137 ng m⁻³ à Téhéran [141] et 14 à 420 ng m⁻³ à Alexandrie, en Égypte [142].

Les résultats de cette étude sont également supérieurs à 2.8 ng m⁻³ enregistrés à Bizerte, Tunisie [143] et à la moyenne de 3 ng m⁻³ mesurée à Boumerdès, Algérie [25] et en accord avec ceux enregistrés à Bab el Oued et Ben Aknoun (Alger, Algérie), dont les valeurs variaient de 8.4 ng m⁻³ à 19 ng m⁻³ [22]. Les concentrations mesurées des HAP-T pour les PM_{2.5} et les PM₁ étaient plus élevées que celles rapportées à Athènes (Grèce), dont les teneurs variaient de 0.43 à 1.56 ng m⁻³ et de 0.21 à 0.9 ng m⁻³, respectivement [144]. En revanche, ces dernières sont inférieures à celles enregistrées à Kigali (Rwanda), qui variaient de 19.3 ng m⁻³ à 54.9 ng m⁻³ pour les PM_{2.5} [145], et à celles enregistrées à Porto (Brésil), qui variaient de 1.32 à 3.05 ng m⁻³ pour les PM₁ [146], et comparables à celles relevées à Brno et Slapanice (République tchèque), où une concentration de 22.2 ng m⁻³ a été enregistrée en hiver pour les PM₁ [147]. Les concentrations moyennes de BaP, qui est un agent cancérigène de classe 1 lié aux PM₁₀ et PM_{2.5}, étaient respectivement de 0.60 ± 0.34 ng m⁻³ et de 0.52 ± 0.29 ng m⁻³, tandis que la moyenne dans la fraction liée aux PM₁ était de 1.26 ± 0.65 ng m⁻³, dépassant ainsi 1 ng m⁻³. La valeur cumulée du BaP a atteint 2.38 ng m⁻³ et a dépassé de loin la valeur de référence de l'UE de 1 ng m⁻³ en moyenne sur l'année calendaire. Les concentrations des HAP dans les trois fractions pendant la saison froide étaient plus élevées par rapport aux concentrations mesurées pendant la saison chaude. Ce phénomène est principalement le résultat de l'augmentation du taux d'émission lié aux diverses sources émettrices durant l'année, comme par exemple le chauffage résidentiel et le trafic automobile. Pendant les mois les plus froids, il y a également l'impact concomitant des conditions atmosphériques, caractérisées par des

fréquentes inversions thermiques, une couche mixte basse et une dispersion atmosphérique considérablement réduite. Inversement, la période chaude a connu une réduction des niveaux des HAP grâce à l'arrêt des émissions liées au chauffage et aux conditions météorologiques favorisant l'évaporation en phase gazeuse et la photodégradation des HAP ; de plus, les concentrations des HAP pourraient diminuer en raison de la photo-oxydation favorisée par le rayonnement solaire et induite par de nombreux oxydants atmosphériques, à savoir les radicaux libres tels que OH, NO₃, NO₂ et l'ozone [148]. Le BPE et l'IP étaient les HAP les plus abondants dans les trois fractions ; selon des études antérieures, une concentration relativement élevée de BPE et d'IP est associée aux échappements des véhicules à essence, tandis que les HAP plus faibles, notamment FA, PHE, PY et CH, sont globalement associés aux véhicules à moteur diesel [139]. Les principaux HAP présents dans les trois fractions de particules étaient les BbF, BjkF, CH, FA, IP, BeP et BPE, qui représentaient en valeur cumulée plus de 80 % des HAP totaux. Cela montre bien l'impact élevé des échappements des véhicules sur la qualité de l'air ; en effet, le BeP et le BPE associés aux particules sont des indicateurs des émissions de moteurs à essence et diesel [149], ce qui suggère la présence d'une pollution locale avec une faible photo-dégradation [150].

La figure IV.9 présente la distribution du nombre de cycles des HAP dans les PM₁₀. Selon la figure, la contribution des congénères qui ont un poids moléculaire élevé (HAP à 5/6 cycles) dans les PM₁₀ a atteint 88%. D'autre part, les HAP de poids moléculaire moyen (4 cycles) et faible (2/3 cycles) représentent respectivement 10% et 2% du total des HAP. Le pourcentage élevé de HAP qui ont un poids moléculaire élevé indique que les sources sont liées aux procédés thermiques à haute température, par exemple, la combustion de carburant dans les moteurs [139].

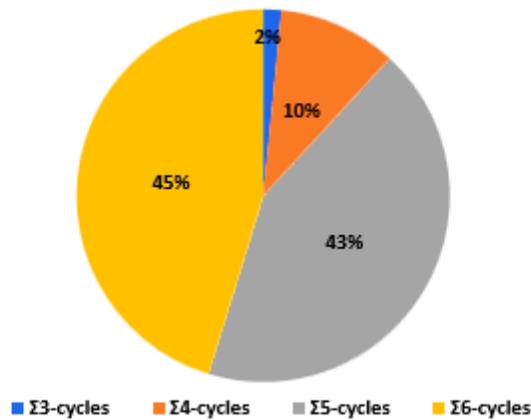


Fig IV.9 : Distribution du nombre de cycles des HAP dans les PM₁₀

IV.3.2 Identification des sources d'émission

IV.3.2.1 Rapports de diagnostic des HAP

Les rapports de diagnostic des HAP sont un outil pratique pour l'identification des sources probables sur la base des concentrations de composés ou de groupes spécifiques de HAP. Ils ont été développés et utilisés par un certain nombre de chercheurs en environnement. Les valeurs des rapports de diagnostic calculés pour les particules étudiées et les apports de diagnostic caractéristiques obtenus à partir de la littérature précédente sont reportés dans le tableau IV.8.

La comparaison des rapports de diagnostic des HAP ont indiqués que la majorité des rapports calculés se situaient dans la gamme des rapport calculés lors des essais effectués sur des émissions au niveau des sources automobiles (essence et diesel) et procédés thermiques de combustion de charbon. Dans cette étude, les rapports de diagnostic de FA/PY, IP/BPE, BaP/BeP et BaP/BPE calculés étaient respectivement de 0.90, 0.48, 0.37 et 0.14. Selon ces derniers, les véhicules diesel sont la principale source d'émissions. D'autres sources d'émission ont été identifiées en fonction des rapports (BaP/BPE) et (BaP/BeP), à savoir la cimenterie, les incinérateurs, les fumées des décharges et la fumée de tabac, qui pourraient également être importantes.

Table IV.8 : Rapport de diagnostic des HAP

Sources	Rapport HAP	FA/PY	IP/BPE	BaP/BPE	BaP/BeP	Référence
Véhicules	Mélange	0.60		0.55		[74], [151]
	Essence au plomb	0.50	0.37	0.45	0.95	[74], [78], [151], [152]
	Essence sans plomb	0.54	0.2~0.35	0.35	0.95	[74], [78], [151], [152]
	Diesel	0.8~1.1	0.65~1.1	0.8~1.1	0.50	[74], [78], [151]–[153]
Chauffage domestique	Charbon		0.9~1.3	1.57		[154]
	Bois, pin	0.18	1.1~1.6	1.94	2.10	[155]
	Bois, coke	0.15	1.2~1.6	1.77	1.77	[155]
	Combustible synthétique	1.19	1.10	1.91		[154]
	Huile lourde	0.83	1.61	0.81	0.52	[154]
Usine de fer/acier	Coke (charbon)	0.30	1.21	0.78	1.65	[154], [156]
	Centrale électrique (charbon)	0.66	2.01	0.88	2.57	[154], [156]
Fumée de tabac	Particules	0.96	0.18	0.23	0.38	[157]
Décharge	Fumées	1.30	0.76	0.70	0.55	[154]
Usine d'argile	Fumées	~2.65	1.82	0.14	0.02	[154]
Incinérateur urbain	Fumées	~17	0.92	~0.12	0.01	[152]–[154]
Cette étude	PM ₁₀	0.90	0.48	0.14	0.37	

IV.3.2.2 Analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP), une méthode statistique multivariée, a été appliquée pour identifier les sources d'émission et réalisée avec le logiciel statistique R. Les charges résultantes et les pourcentages de variance calculés pour chacune des composantes sont présentés dans le tableau IV.9.

Table IV.9 : Analyse ACP des HAP dans les PM₁, PM_{2.5} et PM₁₀

HAP	PM ₁		PM _{2.5}		PM ₁₀	
	Facteur1	Facteur2	Facteur1	Facteur2	Facteur1	Facteur2
PHE	0.831	-	0.850	0.475	0.807	0.561
AN	-	0.814	0.975	-	0.970	-
FA	0.977	-	0.977	-	0.974	-
PY	0.976	-	0.983	-	0.978	-
CH	0.977	-	0.982	-	0.985	-
BbF	0.997	-	0.990	-	0.993	-
BjkF	0.997	-	0.992	-	0.995	-
BeP	0.928	-	0.909	-	0.928	-
BaP	0.994	-	0.994	-	0.994	-
PE	0.995	-	0.989	-	0.993	-
IP	0.979	-	0.992	-	0.988	-
DBahA	0.981	-	0.977	-	0.976	-
Eigen value	17.62	1.08	18.58	0.76	18.34	0.79
% of variance	88.08	5.41	92.89	3.78	91.69	3.94
Cumulative %	88.08	93.50	92.89	96.67	91.69	95.63
Source	Source Émissions des véhicules	Source de combustion stationnaire	Source Émissions des véhicules	Source de combustion stationnaire	Source Émissions des véhicules	Source de combustion stationnaire

Seules les variables dont la charge factorielle est supérieure à 0.5 ont été prises en compte afin de caractériser la source de pollution. Deux composantes ont été identifiées dans les PM₁, PM_{2.5} et PM₁₀, qui représentaient probablement les catégories d'émissions des véhicules et les sources de combustion stationnaires. Les composantes principales (PC1) et (PC2), respectivement, ont représenté 88% et 5.4% de la variance totale pour PM₁, 92.8% et 3.7% pour PM_{2.5}, et 91.6% et 3.9% pour PM₁₀. Les facteurs de charge élevés de FA, PY, BbF, BjkF, BeP, BaP, BaA, IP et CH

pour le facteur 1 dans toutes les fractions ont confirmé que les émissions des véhicules étaient l'une des principales sources de HAP. Pour le facteur 2, seul le AN avait un facteur de charge >0,50 dans les PM₁, ce qui suggère que ce composé était lié à des sources autres que les véhicules. Le AN a été trouvé dans la combustion du charbon, la combustion du bois et la production de coke par plusieurs études [149], [158].

Toutes les fractions de HAP liées aux PM dans la ville de Bab Ezzouar étaient principalement affectées par les gaz d'échappement des véhicules et les sources de charbon/coke.

IV.3.3 Évaluation des risques pour la santé

Les HAP associés aux particules ont divers effets nocifs sur la santé humaine. Pour évaluer les risques sanitaires potentiels de l'inhalation associés à l'exposition humaine aux HAP, deux approches ont été appliquées, à savoir le calcul de la concentration aérienne d'équivalents de benzo[a]pyrène ([BaP_{eq}]) et le taux de risque incrémental de cancer sur la durée de vie (ILCR) associé aux HAP. En prenant en compte non seulement le BaP, le BaP_{eq} a été estimé comme fiable pour paramétrer la cancérogénicité associée aux HAP et est fréquemment appliqué comme indicateur de l'exposition humaine aux HAP. À cette fin, la cancérogénicité nette de chaque HAP calculée dans cette étude a été exprimée en équivalents toxiques par rapport au benzo[a]pyrène ; les concentrations de HAP ont été converties en [BaP_{eq}] et additionnées en utilisant la relation suivante :

$$\text{Total BaP}_{eq} = \sum C_i \times \text{TEF}_i$$

Où C_i est la concentration de chaque i-PAH, et TEF_i est le facteur d'équivalence toxique correspondant. Dans cette étude, les valeurs établies dans la littérature pour les TEF des HAP ont été utilisées [159]. Le BaP_{eq} pour les HAP individuels et le BaP_{eq} total pour les 13 HAP ont été rapportés dans le Tableau IV.10. Selon les résultats trouvés, la moyenne des BaP_{eq} des PM₁ était deux fois plus élevée que celle des PM_{2,5} et des PM₁₀ ; l'association des PM₁ avec les HAP cancérogènes augmente l'impact nocif sur les humains en raison de la capacité de ces particules submicroniques à se déposer dans les poumons.

Table IV.10 : [BaPeq] et facteur d'équivalence toxique pour les HAP totaux et 13 HAP cancérigènes

Composés	Facteur d'équivalence toxique [159]	Quotients d'équivalence toxique TEQ		
		PM ₁	PM _{2.5}	PM ₁₀
PHE	0.001	0.000302	0.00013	0.000162
AN	0.01	0.000437	0.000146	0.000173
FA	0.001	0.000264	0.000124	0.00015
PY	0.001	0.000339	0.000146	0.000174
CPP	0.1	0.028746	0.010849	0.011753
BaA	0.1	0.040979	0.018752	0.022965
CH	0.01	0.01042	0.004697	0.006198
BbF	0.1	0.205094	0.08865	0.107209
BjkF	0.1	0.234589	0.097616	0.12288
BaP	1	1.262647	0.561011	0.638223
IP	0.1	0.387053	0.16484	0.17846
BPE	0.01	0.078815	0.032496	0.035389
DBahA	1	0.527328	0.251108	0.275204
Total BaPeq		2.78	1.23	1.40

Les valeurs de BaPeq à Bab Ezzouar étaient similaires à celles enregistrées à Alger [31] et supérieures à celles rapportées à Bizerte [143] et Naples [160].

L'ILRC a été mesuré en multipliant la dose journalière moyenne sur la vie entière (LADD) par le facteur de pente de BaP. La vie entière a été divisée en trois périodes comme suit : nourrissons (0-1 an), enfants (2-18 ans) et adultes (19-70 ans).

La LADD globale a été calculée en additionnant les valeurs de la LADD des trois groupes d'âge. Les équations suivantes ont été utilisées pour estimer la LADD et l'ILCR :

$$LADD = \frac{C \times EF \times ED \times IR}{AT \times BW}$$

$$ILRC = LADD \times \left\{ CSF \times \left(\frac{BW}{70} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} \times cf$$

Où :

- C'est la concentration de [BaP_{eq}] dans l'air (ng m⁻³),
- EF est la fréquence d'exposition (jour année⁻¹),
- ED est la durée d'exposition (années),
- IR est le taux d'inhalation d'air (m³ day⁻¹),
- AT est la durée de vie moyenne des agents cancérigènes (jours),
- BW est le poids corporel (kg),
- CSF est le facteur de pente du cancer (mg kg⁻¹ jour⁻¹), et
- cf est le facteur de conversion (10⁻⁶) [161].

Le tableau IV.11 présente les paramètres choisis pour le calcul du ILRC. Les CSF du B[a]P pour la voie d'inhalation sont tirés de la littérature publiée (CSF = 3,14 mg kg⁻¹ jour⁻¹) [141]. Les résidents ont estimé être exposés 350 jours par an au cours de leur vie.

Après calcul, il a été montré que le ILRC moyen était de 2×10^{-6} , $8,87 \times 10^{-7}$ et 10^{-6} pour les PM₁, PM_{2,5} et PM₁₀, respectivement. Les résultats obtenus montrent que pour les PM_{2,5} et les PM₁₀ les valeurs trouvées ne dépassent pas le niveau tolérable fixé par l'USEPA de 10^{-6} pour la population générale. Donc le risque pour la santé humaine est faible dans ce cas pour les citoyens de Bab Ezzouar. Par contre, l'ILRC calculé pour les PM₁ est deux fois plus élevé que le niveau tolérable fixé par USEPA de 10^{-6} , d'où la nécessité de suivre cette fraction de particule.

Table IV.11 : Paramètres de risque pour différents groupes d'âge

	Symbole	Unités	Nourrissons	Enfants	Adultes
Age		An	0-1	2-18	19-70
Poids Corporel	BW	kg	9.1	29.7	71.05
Taux d'Inhalation	IR	m ³ /j	5.36	11.41	15.73
Fréquence d'Exposition	EF	J/an	350	350	350
Durée d'Exposition	ED	An	0-1	0-17	0-52
Temps moyenné	AT	Jours	25550	25550	25550

IV.4 Fraction des composés polaires de l'aérosol organique

La fraction des composés polaires associés à la matière particulaire atmosphérique, comprend des composés de type hétérocycliques (Nicotine, Cotinine, Caféine et Cannabinol), HAP-Oxygénés anthraquinone, benzanthrone, 9H-fluorenone, N,N-diethyl-m-toluamide) et les esters d'acide phtalique (Phtalate de diméthyle (DMePE), Phtalate de diéthyle (DEtPE), Phtalate de butylbenzyle (BBPE), Phtalate de di-(2-éthylhexyle) (DEHPE), Phtalate de di-n-octyle (DOcPE), Phtalate de diisobutyle (DiBuPE), Phtalate de dibutyle (DBuPE), Phtalate de dinonyle (DNoPE) et l'adipate de bis(2-éthylhexyle) (DEHA). Les concentrations moyennes des différents composés polaires (PS, PAE et O-HAP) dans les PM₁₀, PM_{2.5} et les PM₁ ambiants à Bab Ezzouar sont présentées dans le tableau IV.12.

IV.4.1 Les phtalates

Les concentrations totales des neufs PAE (Σ_9 PAE) dans les PM₁₀, PM_{2.5} et les PM₁ varient de 52.02 - 248.57 ng m⁻³, de 33.78 - 218.38 ng m⁻³ et de 18.13-180.85 ng m⁻³ respectivement.

La figure IV.10 montre les concentrations moyennes des PAE individuels dans les trois fractions des particules dans un ordre décroissant comme suit : DEHPE (51.46 ng m⁻³) > DBuPE et DiBuPE (22.00 et 15.07 ng m⁻³) > BBPE, DEHA et DNoPE (7.32-5.72 ng m⁻³) > DOcPE, DEtPE et DMePE (0.92-0.41 ng m⁻³) dans les PM₁₀, DEHPE (38.17 ng m⁻³) > DBuPE et DiBuPE (16.89-11.22 ng m⁻³) > BBPE, DEHA et DNoPE (5.93-4.04 ng m⁻³) > DOcPE, DEtPE et DMePE (0.69-0.34 ng m⁻³) dans les PM_{2.5} et DEHPE (28.75 ng m⁻³) > DBuPE et DiBuPE (13.74-9.2 ng m⁻³) > BBPE, DEHA et DNoPE (4.75-2.86 ng m⁻³) > DOcPE, DEtPE et DMePE (0.54-0.27 ng m⁻³) dans les PM₁.

Selon ces résultats on remarque que les PAE dans les trois fractions suivent le même modèle.

Ces résultats indiquent aussi que les PAE les plus abondants dans les différentes fractions des particules de la ville de Bab Ezouar étaient le DEHPE, DBuPE et le DiBuPA, ce qui peut être attribué à leur niveau élevé d'utilisation ; le DEHPE et le DBuPE sont les principaux additifs utilisés dans la production industrielle [95]. Ces derniers ont montré des abondances élevées dans les PAE totaux pendant toute la période d'échantillonnage, représentant 46%, 20% et 14% pour les trois fractions étudiées. De nombreuses études ont montré que le DEHPE et le DBuPE étaient les PAE les plus abondants dans les PM ambiantes [10], [95], [162], [163].

Table IV.12 : Concentrations des composés polaires (ng m⁻³) mesurées dans les aérosols

	PM ₁₀			PM _{2.5}			PM ₁		
	Moy± SD	Min	Max	Moy± SD	Min	Max	Moy± SD	Min	Max
NIC	31.7± 10.03	6.48	69.22	27.09± 9.46	5.30	64.19	16.44± 6.68	3.38	41.15
CAF	29.47± 13.63	1.63	78.62	19.27± 9.47	0.75	50.94	5.9± 3.18	0.44	15.61
CBL	4.72± 2.21	0.71	14.62	4.43± 2.16	0.58	14.04	2.53± 1.57	0.46	10.03
DEET	0.49± 0.11	0.06	0.72	0.42± 0.12	n.d	0.68	0.21± 0.12	n.d	0.68
COT	2.71± 0.62	1.13	5.52	2.24± 0.45	0.94	4.08	1.57± 0.5	0.60	4.08
FLE	0.29± 0.09	0.01	0.58	0.27± 0.06	n.d	0.44	0.07± 0.05	n.d	0.33
AQ	0.27± 0.06	0.01	0.42	0.26± 0.06	n.d	0.40	0.07± 0.05	n.d	0.36
BAE	2.88± 1.5	0.06	7.72	2.77± 1.43	0.06	7.39	2.24± 1.24	0.01	6.73
DMePE	0.54± 0.01	0.34	0.43	0.48± 0.01	0.27	0.36	0.27± 0	0.26	0.29
DEtPE	1.13± 0.26	0.22	1.72	0.88± 0.22	0.07	1.40	0.52± 0.19	0.05	1.03
DiBuPE	13.16± 4.2	5.77	29.09	9.94± 3.57	2.61	23.18	9.02± 3.19	1.86	19.40
DBuPE	20.47± 6.4	9.82	47.63	16.34± 5.98	5.71	40.49	13.74± 5.42	4.59	37.00
BBPE	13.61± 10.65	n.d	66.75	11.11± 8.66	n.d	54.27	4.75± 6.99	n.d	43.76
DEHA	7.25± 3.22	1.41	20.14	6.19± 3.04	0.78	18.90	4.35± 2.56	0.58	16.07
DEHPE	50.2± 16.77	15.23	102.97	41.23± 14.83	13.99	100.23	28.75± 12.38	1.95	84.29
DOcPE	1.08± 0.63	0.16	3.25	0.91± 0.54	n.d	2.62	0.54± 0.5	n.d	2.34
DNoPE	5.16± 2.52	1.57	16.75	3.65± 1.62	1.35	10.52	2.86± 1.12	0.63	6.45
Σ₉ PAE	109.11±30.82	52.02	248.57	90.73± 28.74	33.78	218.38	64.8± 24.59	18.13	180.85

Les résultats ont montré aussi que les niveaux de BBPE, DEHA et de DNoPE étaient beaucoup moins élevés. Le DMePE, DEtPE et DOcPE étaient les composés ayant le plus faibles concentrations, représentant respectivement 0,37%, 0,83%, 0,85%. Le DMePE et DEtPE de faible poids moléculaire sont souvent utilisés dans les produits de soins personnels et les produits cosmétiques pour les cheveux et le corps [164]–[166]. Ayant une volatilité élevée et une bonne solubilité dans l'eau (4000 et 1080 mg L⁻¹ à 25 °C) en raison d'un faible Ko/w (coefficient de partage octanol/eau, 40.74 et 239.88) [167], [168], ce qui leur permet d'être éliminés par des températures douces ou par la pluie et la neige, et ainsi limiter leur présence dans les particules atmosphériques. Les concentrations de DOcPE étaient très faibles, ce qui pourrait être lié à leur

quantité de consommation, au climat et à l'environnement géographique. La concentration totale des neufs PAE (Σ_9 PAE) était en moyenne de 109.11 ± 30.82 ng m³ dans les PM₁₀, de 90.73 ± 28.74 dans les PM_{2.5} et de 64.8 ± 24.59 ng m³ dans les PM₁.

Les concentrations moyennes de Σ_9 PAE dans les PM de la ville de Bab ezzouar étaient inférieures à celles des PM₁₀ d'Albanie (693 ng m³, [169]) et des PM_{2.5} du Tamil Nadu (775 ng m³, [170]), alors qu'ils sont supérieurs à ceux des PM_{0.7} de Guangzhou (49.3 ng m³, [171]), des TSP (particules totales en suspension) de Bourouba (7.94 ng m³, [172]), des PM₁₀ de Xi'an et de Paris (94.5 ng m³ et 8.2 ng m³, [173]; [174]) et des PM_{2.5} de Shanghai (59.8 ng m³, [175]). Ces résultats indiquent que les PAE liés aux particules étaient à un niveau relativement élevé.

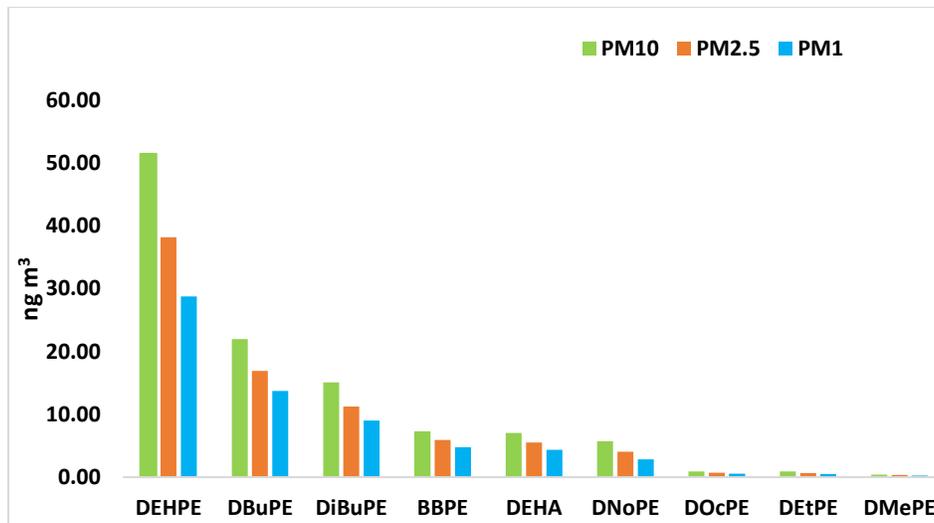


Fig IV.10 : Les concentrations moyennes des PAE individuels

IV.4.1.1 Analyse en composantes principales (ACP)

Les résultats de l'analyse d'ACP sont présentés dans le tableau IV.13. L'ACP a permis d'extraire trois facteurs en composantes principales (PC) pour expliquer la variance totale des concentrations des PAE liés aux PM, représentant respectivement 78.8 %, 80.69 % et 82.18 % de la variance totale des PM₁₀, des PM_{2.5} et des PM₁. Le PC1 avait des charges de BBPE de 0.772, des charges de DEHPE de 0.857, des charges de DOcPE de 0.764 et des charges de DEHA de 0.876 pour les PM₁₀. La PC2 avait des charges de DiBuPE à 0.822, de DBuPE à 0.679 et de DEtPE à 0.695 pour les PM_{2.5}. La PC3 avait une charge DMePE de 0.805 pour les PM₁.

Table IV.13 : Analyse ACP des HAP dans les PM₁, PM_{2.5} et PM₁₀

PAE	PM ₁₀			PM _{2.5}			PM ₁		
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
DMePE	0.424	0.105	0.729	0.384	0.090	0.805	0.384	0.090	0.805
DEtPE	0.012	0.577	-0.598	0.181	0.695	-0.336	0.181	0.695	-0.336
DiBuPE	0.270	0.858	0.098	0.406	0.822	0.071	0.406	0.822	0.071
DBuPE	0.258	0.599	0.510	0.353	0.679	0.413	0.353	0.679	0.413
BBPE	0.772	0.348	-0.331	0.869	0.033	-0.329	0.869	0.033	-0.329
DEHA	0.876	0.321	-0.022	0.940	0.133	-0.082	0.940	0.133	-0.082
DEHPE	0.857	-0.282	-0.236	0.902	-0.244	-0.161	0.902	-0.244	-0.161
DOcPE	0.764	-0.593	-0.057	0.674	-0.653	-0.049	0.674	-0.653	-0.049
DNoPE	0.423	-0.691	0.144	0.343	-0.662	0.343	0.343	-0.662	0.343
eigenvalue	3.18	2.57	1.35	3.49	2.57	1.20	3.67	2.77	0.95
Variance.percent (%)	35.33	28.57	14.97	38.82	28.57	13.30	40.79	30.80	10.60
Cumulative.variance.percent (%)	35.33	63.89	78.87	38.82	67.39	80.69	40.79	71.58	82.18

Ces résultats montrent que le DEHPE, le DOcPE, DEHA et le BBPE dans PC1 étaient principalement associés aux émissions de la combustion de produits contenant des PVC, tels que les tubes, les poches de conservation du sang, les emballages alimentaires, les jouets en plastique, les câbles, les fils, etc, des industries de matériaux de construction et aussi des industries du meuble et de l'automobile [176], [177]. Le DMePE, le DiBuPE et le DBuPE dans PC2 et PC3 étaient principalement liés aux cosmétiques et aux produits de soins personnels et le DBuPE est également utilisé dans les résines époxy, les esters de cellulose et les formulations d'adhésifs spéciaux [64], [178], et les contributions à la variance pour les PM₁, PM_{2.5} et les PM₁₀ étaient de 40.8 %, 38.8 % et 35.33 % respectivement.

Comme le montre la figure IV.11, des corrélations significativement positives ont été observées entre le BBPE, DEHPE et le DEHA, entre le DEHPE et le DOcPE et le DOcPE et le DNoPE dans les PM₁₀, ainsi qu'entre le DEtPE et le DiBuPE dans les PM₁, ce qui indique des sources communes ou des comportements environnementaux communs entre deux ou trois PAE [179], [180]. Cependant, le DMePE, le DEtPE, le DiBuPE et le DBuPE n'avaient aucune corrélation positive avec d'autres PAE individuels dans les trois fractions de particules, ce qui implique que ces 4 phtalates ont des sources ou des comportements environnementaux différents [179], [180].

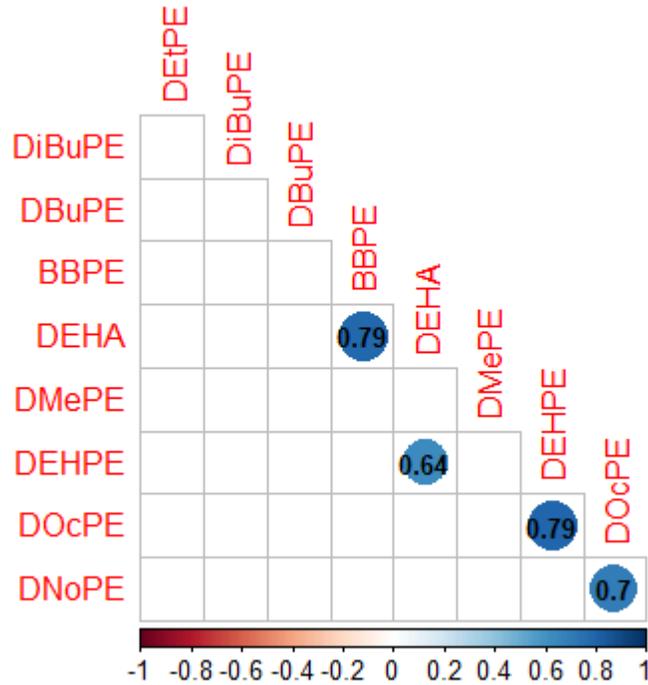


Fig IV.11 : Corrélations de Pearson entre les différents PAE

IV.4.1.2 Évaluation des risques pour la santé

Les PM_{10} peuvent pénétrer dans le système respiratoire du corps humain, tandis que les $PM_{2.5}$ peuvent atteindre les poumons et les alvéoles du corps humain. De nombreuses études ont évalué le risque pour la santé de l'exposition humaine PAE à l'intérieur, car les êtres humains passent plus de temps à l'intérieur qu'à l'extérieur [169], [181], [182]. Pour évaluer les impacts des PAE liés aux particules extérieures sur la santé humaine, les risques cancérigènes et non cancérigènes de l'exposition humaine par inhalation aux PAE liés aux particules ont été évalués à l'aide du modèle d'évaluation des risques sanitaires recommandé par l'USEPA. La dose quotidienne moyenne (ADD, $mg\ kg^{-1}\ d^{-1}$) pour les substances non cancérigènes et la dose quotidienne moyenne à vie (LADD, $mg\ kg^{-1}\ d^{-1}$) pour les substances cancérigènes par inhalation ont été calculées à l'aide des équations suivantes [183], [184].

$$ADD = C \times \frac{EF \times ED \times IR}{AT \times BW} \times C_f$$

$$LADD = C \times \frac{EF}{AT} \times \left(\frac{IR_{children} \times ED_{children}}{BW_{children}} + \frac{IR_{adults} \times ED_{adults}}{BW_{adults}} \right) \times C_f$$

Où :

C : est la concentration de chaque PAE (ng m³) ;

IR : est le taux d'inhalation, soit 7.8 m³ d⁻¹ pour les enfants et 12.8 m³ d⁻¹ pour les adultes [185] ;

EF : est la fréquence d'exposition, soit 350 j [185] ;

ED : est la durée d'exposition, soit 6 ans pour les enfants et 24 ans pour les adultes [183] ;

BW : est le poids corporel, soit 15 kg pour les enfants et 58.6 kg pour les adultes [183], [186] ;

Cf : est un facteur de conversion, 10⁻⁶.

- Le risque cancérigène (CR) :

$$CR = LADD \times CSF$$

Où CSF est le facteur de pente du cancer, soit 0,00019 et 0,014 kg d mg⁻¹ pour le BBP et le DEHP, respectivement [187]. Une valeur de CR inférieure à 10⁻⁶ suggère un risque de cancer faible ou négligeable, une valeur comprise entre 10⁻⁶ et 10⁻⁴ un risque de cancer acceptable, et une valeur supérieure à 10⁻⁴ un risque de cancer élevé.

Table IV.14 : Risques pour la santé de l'exposition humaine par inhalation aux PAE présents dans les PM2.5 et les PM10

		DMePE	DEtPE	DBuPE	BBPE	DEHPE	DOcPE
PM₁		0.27	0.52	13.74	4.75	28.75	0.54
ADD	Children	1.42E-07	2.69E-07	7.15E-06	2.47E-06	1.49502E-05	2.82E-07
	Adults	1.83E-08	3.48E-08	9.24E-07	3.19E-07	1.93E-06	3.64E-08
LADD					5.09E-07	3.08E-06	
CR					9.67E-11	4.31E-08	
PM_{2.5}		0.34	0.66	16.89	5.93	38.17	0.69
ADD	Children	1.77E-07	3.43E-07	8.78E-06	3.08E-06	1.98E-05	3.59E-07
	Adults	2.28E-08	4.44E-08	1.14E-06	3.99E-07	2.57E-06	4.64E-08
LADD					6.36E-07	4.09E-06	
CR					1.21E-10	5.73E-08	
PM₁₀		0.41	0.92	22.00	7.32	51.46	0.92
ADD	Children	2.13E-07	4.78E-07	1.14E-05	3.81E-06	2.68E-05	4.78E-07
	Adults	2.75E-08	6.18E-08	1.48E-06	4.91E-07	3.46E-06	6.18E-08
LADD				LADD	7.85E-07	5.52E-06	
CR					1.49E-10	7.72E-08	

Comme le montre le tableau IV.14, les ADD des PAE liés aux PM₁, PM_{2.5} et aux PM₁₀ dans l'atmosphère par inhalation chez les enfants et les adultes se situaient entre de 10⁻⁸ à 10⁻⁵ mg kg⁻¹ d⁻¹, ce qui était bien inférieur aux RfD correspondantes, où la RfD est la dose de référence des PAE individuels, soit 10, 0.8, 0.2, 0.1, 0.02 et 0.4 mg kg⁻¹ d⁻¹ pour le DMePE, le DEtPE, le BBPE, le DBuPE, le DEHPe et le DOcPE, respectivement [188], suggérant un faible risque non cancérigène. Les ADD pour les enfants étaient plus élevés que ceux des adultes, cela s'explique par le poids corporel relativement faible des enfants par rapport aux adultes. Les CR de l'inhalation humaine étaient de 10⁻⁸ pour le DEHP et de 10⁻¹⁰ pour le BBP, soit moins de 10⁻⁶, ce qui implique un faible risque de cancer. Le risque de cancer lié à l'exposition humaine par inhalation aux PAE associées aux particules était relativement faible. Cependant, [189] ont signalé que l'exposition de la population générale aux PAE, même à la dose < aux RfD, était également associée à une interruption de la qualité du sperme et des hormones de reproduction. Outre l'exposition par inhalation évaluée dans la présente étude, le corps humain est également exposé aux PAE liés aux PM par contact cutané. Par conséquent, le risque pourrait être sous-estimé dans cette étude. Sur la base de l'analyse ci-dessus, il convient de noter qu'une attention particulière doit être accordée aux risques sanitaires d'une exposition à long terme de faibles doses de PAE.

IV.4.2 Les substances psychotropes

Les concentrations moyennes des différents PS étudiées à savoir : Nicotine, Cotinine, Caféine et Cannabinoles, et les HAP-Oxygénés (anthraquinone, benzantrone, 9H-fluorenone, N,N-diethyl-m-toluamide) dans les PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁ sont présentées dans la figure IV.12. Les concentrations de la Caféine et de la Nicotine étaient les plus importantes dans les trois fractions de particules. Les concentrations de la Caféine varient de 1.63-78.62 ng m⁻³ pour les PM₁₀, de 0.75-50.94 ng m⁻³ pour les PM_{2.5} et de 0.44-15.61 ng m⁻³ pour les PM₁, pour la Nicotine les concentrations enregistrées étaient comprises entre 6.48-69.22 ng m⁻³ pour les PM₁₀, entre 5.30-64.19 ng m⁻³ pour les PM_{2.5} et entre 3.38-41.15 ng m⁻³ pour les PM₁. Les concentrations de la nicotine étaient supérieures aux concentrations de la caféine dans les trois fractions de particules. La source principale d'émission de la nicotine est la fumée de tabac [190] et elle est aussi considérée comme un marqueur pour la détection de la fumée de tabac dans les maisons [191] et à l'extérieur. Plusieurs travaux de recherche ont montré la présence de la nicotine dans les zones urbaines résidentielles et les zones de circulation des véhicules [75], [192]–[194] et dans les zones forestières [25].

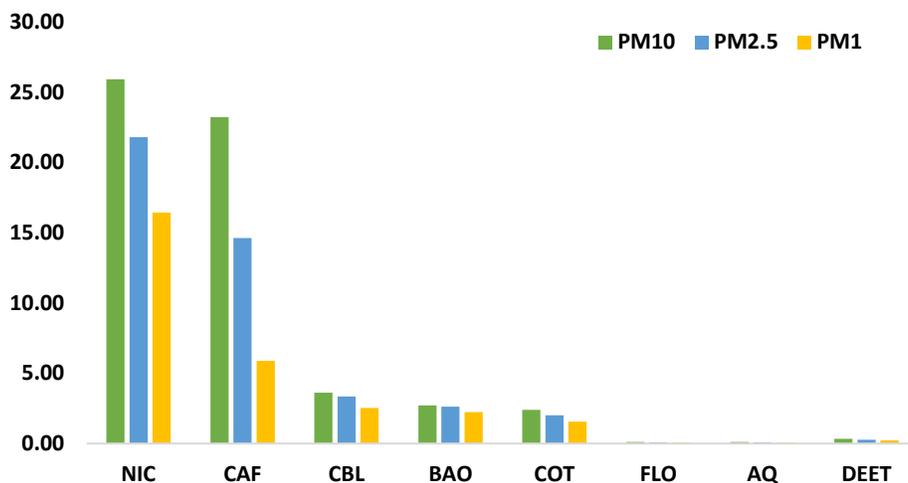


Fig IV.12 : Les concentrations moyennes des différents PS

Le niveau de contamination de l'air par la nicotine associée aux particules atmosphériques dépend strictement du tabagisme, qu'il soit interdit ou non dans les bâtiments publics ainsi que de la température ambiante qui favorise la présence de la nicotine dans la phase gazeuse. Cette constatation a été confirmée par les concentrations atteintes de cotinine, généralement associée aux fumées de tabac, qui se situaient entre 1.13 et 5.52 ng m⁻³.

La teneur relativement élevée de la caféine dans l'air dans cette étude peut être associée aux émissions des usines de torréfaction de café dans les zones industrielles et aux cafétérias voisines à la zone d'étude. Plusieurs recherches ont confirmé que la source principale de la présence de la caféine dans l'air sont les usines de torréfaction de café [23].

Les concentrations de la nicotine trouvées dans cette étude dans les particules grossières de PM₁₀ étaient clairement plus élevées que celles précédemment rapportées dans certaines villes d'Algérie telles qu'à Ben Aknoun (~1.71), à Boumerdes (2.33 ng m⁻³), [22], [25] de Bouria en Algérie (14.5 ng m⁻³), [27] et aussi au Chili (19 ng m⁻³), et en Italie (15 ng m⁻³) [194], et inférieures à celles signalées à Rouiba en Algérie dont les concentrations trouvées étaient comprises entre 6.3 et 268 ng m⁻³.

Les concentrations de la caféine mesurées dans cette étude dans les particules grossières de PM₁₀ étaient supérieures à celles précédemment enregistrées dans certaines villes d'Algérie à Ben Aknoun (~1.9 ng m⁻³), Bab El Oued (~1.7 ng m⁻³), à Boumerdes (2.49 ng m⁻³), et Rouiba (12.7 ng m⁻³) [22], [25].

En conclusion, la présence importante de caféine et de nicotine dans l'air est une preuve de l'énorme consommation de café et de tabac en Algérie. A vrai dire les algériens sont connus comme de grands consommateurs du café ainsi du tabac alors qu'il n'existe aucune limitation concernant l'usage du tabac dans les lieux publics, la réglementation n'étant pas respectée.

Parmi les 3 composées de cannabinoïdes (le cannabinoïde, le cannabidiol et le D9-tétrahydrocannabinol), seulement le cannabinoïde qui a été détecté dans la zone d'étude. Les taux d'émission du cannabidiol dans la zone sont probablement associés à la consommation du cannabis. Les concentrations moyennes des O-HAP dans l'air de la 9H-fluorenone, de l'antraquinone et de la Benzantrone étaient de 0.12 ng m⁻³, 0.1 ng m⁻³ et 2.72 ng m⁻³ pour les PM₁₀. Les mêmes niveaux de concentration étaient enregistrés pour les deux autres fractions (PM_{2.5} et PM₁). Les O-HAP sont des composés issus de la décomposition photochimique des HAP et des méthyl-HAP [195]. La Benzantrone était le composé prédominant parmi les O-HAP analysés et il était principalement émis par les véhicules à essence [196].

Le DEET est un répulsif contre les insectes [197] utilisé pour la protection de plusieurs maladies transmises par les moustiques, tel que la dengue, le chikungunya, le paludisme et le ZIKA [198], [199]. Les faibles teneurs enregistrées du DEET dans cette étude sont associées à l'utilisation limitée de ce dernier et sont cohérentes avec les rapports précédents de sa présence dans l'air de Rome et aussi dans l'air de Minnesota [200], [201].

IV.5 Les *n*-Alcanes

En milieu urbain, les *n*-alcanes sont émis à partir d'une variété de sources, y compris la combustion incomplète de combustibles fossiles, les huiles lubrifiantes, la combustion de la biomasse et les sources biogéniques telles que l'érosion éolienne des cires des plantes vasculaires et la suspension directe des micro-organismes du pollen [78], [202]–[204]. Les concentrations moyennes, maximales et minimales de *n*-alcanes dans les trois fractions des particules sont indiquées dans le tableau IV.15.

Table IV.15 : Les concentrations moyennes, maximales et minimales de *n*-alcanes

	PM ₁₀			PM _{2.5}			PM ₁		
	Moy± SD	Min	Max	Moy± SD	Min	Max	Moy± SD	Min	Max
C15	0.23± 0.09	0.01	0.53	0.18± 0.07	0.01	0.43	0.14± 0.06	0.05	0.36
C16	0.67± 0.22	0.03	1.30	0.51± 0.17	0.03	1.01	0.44± 0.12	0.21	0.75
C17	0.36± 0.11	0.02	0.63	0.27± 0.08	0.02	0.46	0.23± 0.05	0.09	0.38
C18	0.5± 0.14	0.04	0.89	0.38± 0.1	0.04	0.65	0.31± 0.06	0.16	0.51
C19	0.83± 0.28	0.05	1.65	0.59± 0.18	0.05	1.17	0.48± 0.12	0.18	0.93
C20	0.92± 0.32	0.05	1.82	0.63± 0.21	0.05	1.22	0.5± 0.13	0.17	0.94
C21	1.26± 0.5	0.05	2.82	0.84± 0.32	0.05	1.82	0.64± 0.2	0.19	1.30
C22	2.31± 1.04	0.09	5.73	1.62± 0.75	0.09	4.16	1.23± 0.5	0.41	3.10
C23	3.33± 1.64	0.13	9.12	2.44± 1.25	0.13	7.20	1.88± 0.91	0.60	5.42
C24	3.02± 1.42	0.15	8.09	2.25± 1.11	0.15	6.51	1.73± 0.81	0.54	4.82
C25	4.04± 1.8	0.28	10.89	3.09± 1.41	0.28	8.68	2.35± 1.01	0.71	6.27
C26	4.66± 1.97	0.43	12.07	3.68± 1.54	0.43	9.79	2.72± 1.07	0.78	6.98
C27	5.21± 1.98	0.79	12.04	4.21± 1.59	0.79	9.99	2.92± 1.01	0.82	6.91
C28	5.65± 2.27	0.96	15.10	4.83± 1.98	0.96	13.06	3± 1.04	0.67	6.68
C29	9.84± 3.42	2.68	23.96	8.61± 3.15	2.68	21.44	5.13± 1.57	1.24	10.23
C30	4.43± 1.7	0.91	11.12	3.78± 1.43	0.91	9.72	2.13± 0.73	0.39	5.23
C31	9.13± 2.61	2.65	17.98	7.95± 2.28	2.57	15.59	4.74± 1.15	0.96	8.44
C32	5.3± 1.98	1.23	14.00	4.66± 1.73	1.23	12.19	2.42± 0.74	0.41	5.58
C33	7.88± 2.52	2.03	19.24	6.97± 2.19	2.03	16.59	3.96± 1.06	0.74	8.34
C34	6.16± 2.36	1.61	17.22	5.37± 2.02	1.61	14.65	2.88± 0.98	0.55	7.16
C35	5.82± 2	1.51	14.57	5.01± 1.67	1.51	12.09	2.69± 0.74	0.52	5.60
C36	5.9± 2.2	1.56	15.60	5.08± 1.8	1.56	12.65	2.78± 0.84	0.61	6.18
C37	5.45± 2.08	1.46	14.20	4.68± 1.67	1.46	11.22	2.35± 0.77	0.51	5.24
C38	5.18± 1.87	1.33	12.73	4.42± 1.47	1.33	9.85	2.21± 0.6	0.64	4.36
C_{Tot}	98.07±33.62	20.05	226.92	82.04±27.66	20.05	183.41	45.68±15.91	12.19	95.31

La concentration totale des *n*-alcanes C15-C38 est exprimée en tant que **C_{Tot}**. La concentration totale des *n*-alcanes variait pour les PM₁₀ de 20-226.92 ng m⁻³ (Moyenne = 98.07±33.62 ng m⁻³),

pour les PM_{2.5} de 20.05-18.41 ng m⁻³ (Moyenne= 82.04±27.66 ng m⁻³) et les PM₁ de 12.19 – 95.31 ng m⁻³ (45.68±15.91 ng m⁻³). Comme le montre la figure IV.13, les abondances relatives des *n*-alcanes individuels ont atteint un pic dans la gamme C28-C34 avec C29, C31, C33 comme congénères prédominants. Le C29 est l'un des *n*-alcanes les plus abondants, alors que les *n*-alcanes numérotés jusqu'à C18 étaient beaucoup plus faibles.

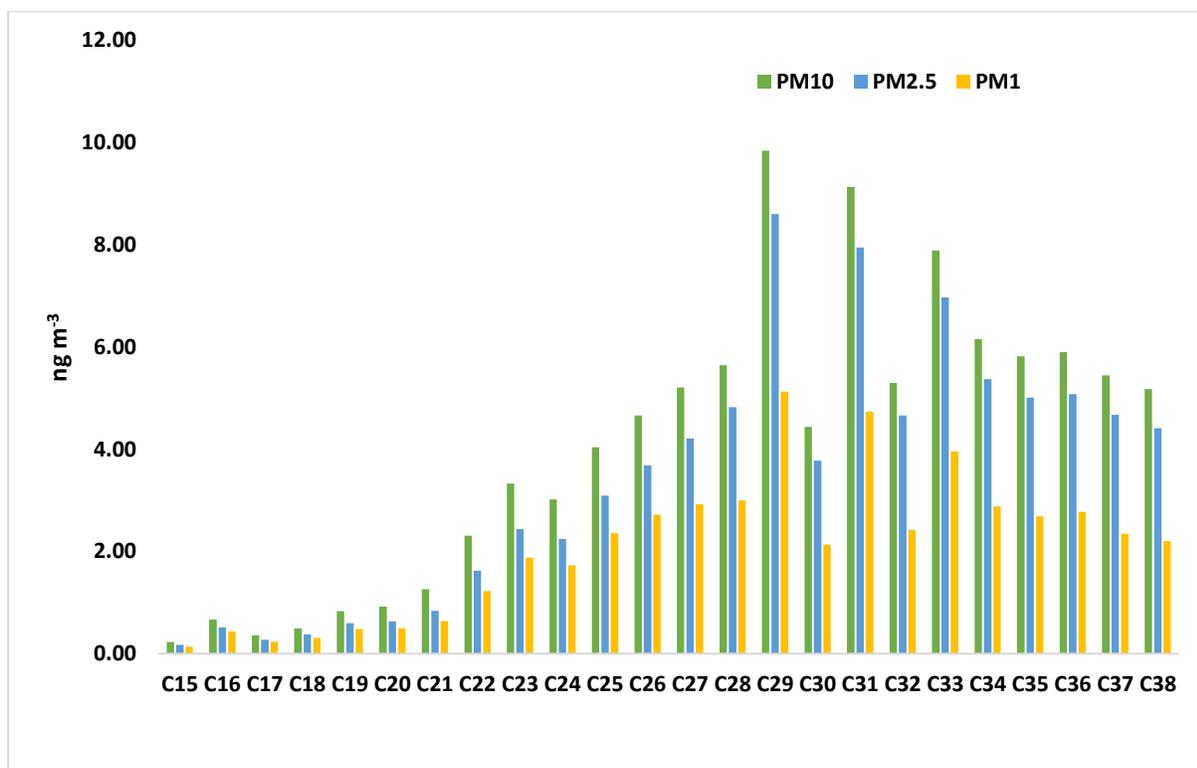


Fig IV.13 : Les abondances relatives des *n*-alcanes individuels

Des concentrations similaires des *n*-alcanes associées aux PM₁₀ ont été observées à Rouïba en Algérie [205], alors que des valeurs beaucoup plus élevées ont été trouvées à Bab Ezzouar [30] et à Athènes en Grèce [206]. Ces concentrations été supérieure à celles signalées à Bouira et Alger (Algérie), à Palermo (Italie) et à Delhi (Inde) [27], [202], [207], [208]. Pour les concentrations moyennes des *n*-Alcanes associées aux PM_{2.5}, les valeurs enregistrées dans cette étude étaient inférieures à celles trouvées en Inde (111.0 ± 66.7 ng m⁻³) [1], mais supérieures à celles enregistrées à Alger (Algérie) dans un site urbain et à Rio de Janeiro (Brésil) [207], [209].

Afin d'étudier la classification des sources possibles (c'est-à-dire anthropiques ou biogéniques) des *n*-alcanes, l'indice Préférentiel du carbone (CPI), décrivant les distributions d'abondance des termes pairs et impairs, a été calculé pour les PM₁₀, PM_{2.5} et les PM₁ [210], comme suit :

$$CPI_{16} = 0.5 \times \left[\frac{C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22}}{C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21}} + \frac{C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22}}{C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23}} \right]$$

$$CPI_{25} = 0.5 \times \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35} + C_{37}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34} + C_{36}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35} + C_{37}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34} + C_{36} + C_{38}} \right]$$

Les émissions anthropogéniques provenant de la combustion de combustibles fossiles génèrent une distribution aléatoire de termes pairs et impairs donnant des valeurs du CPI proches de 1. En revanche, les hydrocarbures provenant de la matière végétale terrestre présentent une prédominance de termes impairs donnant des valeurs du CPI supérieures à 3 [211].

Les valeurs du CPI comprise entre 0.9 et 1.6 sont caractéristiques de zones urbaines ou industrielles ; en revanche, les valeurs du CPI comprise entre 3 et 10 sont caractéristiques de zones rurales/forestières. Un autre paramètre utile pour distinguer les sources biogéniques (homologues à chaîne longue) des sources anthropiques (homologues à chaîne courte) est la teneur en *n*-alcanes de la cire végétale (appelée %WNA). Elle a été calculée à partir de l'équation suivante selon Simoneit et al. [211] :

$$\% WNA = \frac{\sum_n \left(c_n - \frac{C_{n+1} + C_{n-1}}{2} \right)}{\sum_m C_m} \cdot 100$$

Avec $n=25, 27, 29, 31, 33$ et $m=16, \dots, 38$. Les valeurs négatives de C_n ont été considérées comme égales à zéro.

Les *n*-alcanes à nombre impair de carbone avec plus de 25 atomes de carbone sont les *n*-alcanes de cire les plus importants identifiés dans les émissions de la végétation des composites de feuilles [212], [213]. Des valeurs élevées de %WNA indiquent une plus grande contribution des sources biogéniques.

Les taux du PCI_{16} pour toutes les fractions étudiées varient de 1.11 à 1.31 avec une moyenne de 1.21 ± 0.04 indiquant que la source anthropique est prédominante comme les émissions véhiculaires avec une contribution mineure provenant des sources naturelles confirmée par les valeurs de CPI_{25} (1.29 ± 0.07) et par le % de WNA (25% - 29%) qui sont assez faibles qui devraient être fortement

influencées par la présence de végétation et aussi par la prédominance de C29 et C31 (typiquement associés aux cires épicuticule).

Comme le montre la figure IV.14, ~50 % des *n*-alcanes étaient associés à des particules <0.95 µm, et jusqu'à 80 % à des particules <2.5 µm. La concentration totale des *n*-alcanes dans la fraction fine était généralement quatre fois supérieure à celle de la fraction grossière. Les *n*-alcanes des plantes vasculaires étaient plus élevés dans les aérosols de très petite taille (PM (0.01-1)) et de petites tailles (PM (1-2.5)) ce qui suggère que les *n*-alcanes biogènes s'accumulent dans les particules fines, ce qui n'est pas en accord avec d'autres études qui ont signalé que les *n*-alcanes naturels étaient préférentiellement associés aux particules grossières et les composés anthropogéniques aux particules plus petites [214], [215].

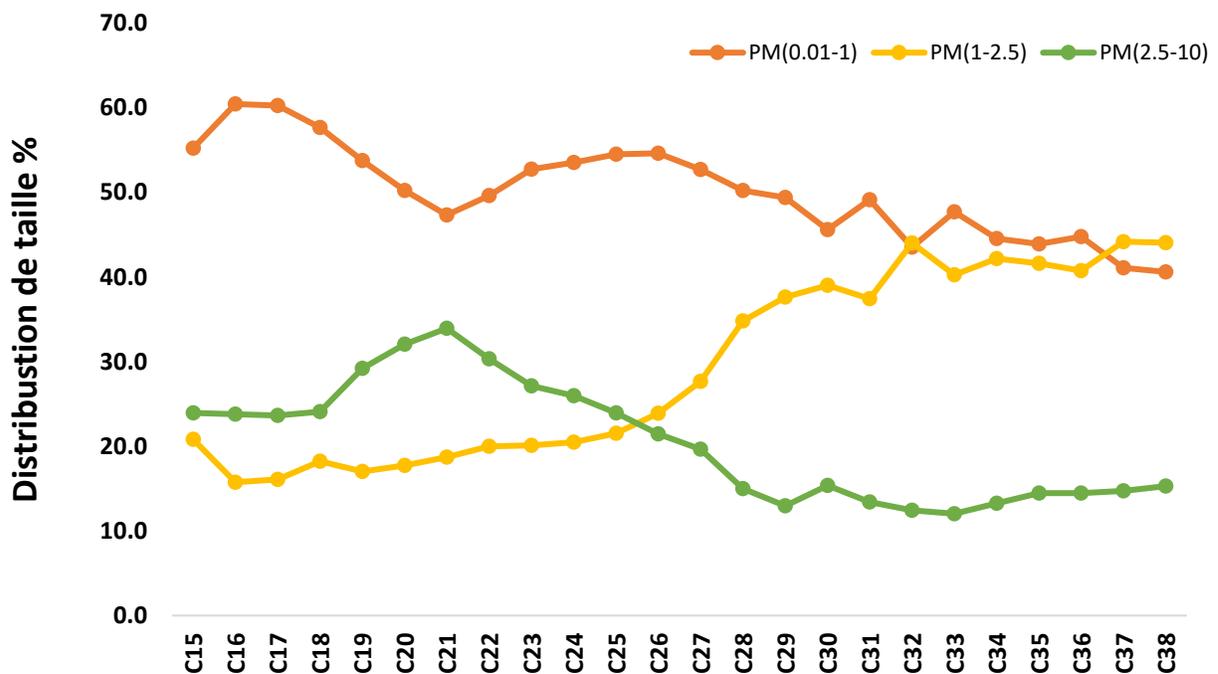


Fig IV.14: Distribution de taille des *n*-alcanes dans les PM

Chapitre V

Conclusion et Perspectives

Conclusion

Ce travail de thèse s'est inscrit dans l'objectif général de renforcer les connaissances sur la pollution de l'air par les composés organiques associés aux PM_{10} , $PM_{2.5}$ et les PM_1 au niveau d'un site urbain situé à Bab Ezzouar et de s'intéresser aussi aux sources d'émissions et à l'exposition de la population à cette forme de pollution et plus spécialement les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les alcanes et les composés polaires (les substances psychotropes et les phtalates). Ce travail se concentre donc sur la caractérisation, quantification et l'évolution des polluants organiques dans les PM_{10} , $PM_{2.5}$ et les PM_1 en se servant de plusieurs méthodes d'analyse à savoir la GC-MS, la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la spectroscopie Raman (RaS).

Dans ce cadre, nous avons échantillonné les particules atmosphériques grossières (PM_{10}), fines ($PM_{2.5}$) et très fines (PM_1) à Bab Ezzouar, Alger, en utilisant le HVS avec un débit d'environ $1.1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ sur un site influencé par le trafic routier et caractérisé par une forte densité de population. La campagne d'échantillonnage a été réalisée sur une durée d'une année, allant de janvier 2018 à janvier 2019.

Les résultats de la caractérisation par la MEB et RaS a révélé que les PM analysées contiennent une fraction importante de carbone, ce qui montre que ces dernières proviennent principalement des émissions liées au trafic routier.

La comparaison de ces résultats a montré que les concentrations moyennes annuelles des $PM_{2.5}$ et les PM_{10} , dépassaient de loin les limites fixées respectivement par l'OMS ($10 \mu\text{g m}^{-3}$) et l'UE ($25 \mu\text{g m}^{-3}$) et elles sont plus quatre fois la valeur guide de l'OMS ($20 \mu\text{g m}^{-3}$) et plus de deux fois que la valeur définie par la directive de l'UE ($40 \mu\text{g m}^{-3}$). En outre, la concentration moyenne annuelle de PM_1 ($31.1 \pm 6.4 \mu\text{g m}^{-3}$) enregistrée sur le site d'échantillonnage était très élevée et semblait présenter un risque sérieux sur la santé et ce indépendamment de leur toxicité chimique potentielle, d'où la nécessité de définir une valeur réglementaire internationale.

L'analyse par GC-MS a permis d'identifier et de quantifier plus de soixante composés organiques dont 24 *n*-alcanes, 20 HAP, 9 PAE et 8 composés organiques polaires dans les PM_1 , $PM_{2.5}$ et PM_{10} . Les résultats obtenus ont permis aussi d'évaluer leurs concentrations dans l'atmosphère et leurs distributions dans les différentes fractions de PM ainsi que l'estimation du risque cancérigène pour la santé humaine.

Les concentrations totales des HAP contenus dans les trois fractions étudiées variaient respectivement de 4.1 à 59.7 ng m^{-3} pour les PM_1 , de 2.72 à 32.3 ng m^{-3} pour les $PM_{2.5}$ et de 3.30

à 32.7 ng m^{-3} pour les PM_{10} . De larges variations saisonnières ont été observées pour les concentrations des HAP dans les trois fractions de la matière particulaire étudiée. Les concentrations maximales ont été atteintes pendant la période hivernale.

Les concentrations totales moyennes des neufs PAE ($\Sigma 9 \text{ PAE}$) dans les PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ et les PM_1 étaient de $109.11 \pm 30.82 \text{ ng m}^{-3}$, $90.73 \pm 28.74 \text{ ng m}^{-3}$ et $64.8 \pm 24.59 \text{ ng m}^{-3}$.

La concentration totale des *n*-alcanes variait pour les PM_{10} de $20\text{-}26.92 \text{ ng m}^{-3}$ (Moyenne = $98.07 \pm 33.62 \text{ ng m}^{-3}$), pour les $\text{PM}_{2.5}$ de $20.05\text{-}18.41 \text{ ng m}^{-3}$ (Moyenne = $82.04 \pm 27.66 \text{ ng m}^{-3}$) et les PM_1 de $12.19\text{-}95.31 \text{ ng m}^{-3}$ ($45.68 \pm 15.91 \text{ ng m}^{-3}$).

Quant aux substances psychotropes, les drogues licites et illicites telles que la nicotine, la caféine et le cannabinoïde ont été détectées dans la zone d'étude.

Les rapports de diagnostic des HAP et l'analyse en composantes principales des différents composés (HAP et PAE) ont indiqué que les émissions de véhicules à moteur diesel étaient la source prédominante des HAP mesurés. Les autres sources telles que les émissions provenant des décharges, de la combustion des produits contenant du PVC, des usines d'argile et de la fumée de tabac n'étaient pas aussi négligeables. La détermination de l'indice préférentiel du carbone (CPI) pour les *n*-alcanes montrent une contribution mineure des sources biogéniques.

L'étude a montré que malgré que l'ILRC résultant de l'exposition au BaP_{eq} en suspension dans l'air semblait négligeable pour les particules grossières et fines, il était important pour les particules ultrafines. Par conséquent, le risque cancérigène pour la population résidant dans la zone d'étude était important. Enfin, ces résultats enregistrés au cours de cette étude contribueront sans doute à inciter les décideurs politiques à l'élaboration et à la mise en œuvre d'actions appropriées pour la réduction de la pollution de l'air dans la ville de Bab Ezzouar.

En Algérie, le problème de la pollution de l'air prend l'ampleur et devient l'une des principales préoccupations de santé publique, surtout le non-respect des lois existantes et l'absence de nouvelles lois sur la qualité de l'air qui permettraient de réduire les émissions et donc d'améliorer la qualité de l'air. Aussi, on remarque que les émissions de particules en suspension dans l'air sont réglementées à l'échelle mondiale, et concernent les PM_{10} ou les $\text{PM}_{2.5}$ mais à l'échelle nationale elle ne concerne que les PM_{10} et aucune réglementation n'a été définie pour les particules ultrafines dans tous les pays du monde. D'après nos résultats la source principale des émissions atmosphériques était les émissions du trafic routier et afin de réduire les émissions atmosphériques

liées à cette dernière, les premières mesures à prendre devraient être dirigées vers les moyens de transport, afin de rendre plus fluide le trafic.

En conclusion, les résultats obtenus lors de cette étude sont très intéressants et donnent lieu aux perspectives et recommandations suivantes :

- Respecter la réglementation fixé par l'état.
- Définir des plans et des programmes d'actions à l'échelle nationale et régionale pour la réduction des émissions des polluants atmosphériques et aussi pour réduire l'exposition de la population aux polluants atmosphériques.
- Favoriser les voitures hybrides et le transport en commun.
- L'amélioration des infrastructures et réglementation de la qualité des carburants et combustibles, ou des émissions liées aux moteurs
- La promotion des transports plus respectueux de la santé et de l'environnement, et en particulier les « mobilités actives » (marche, vélo...).
- Moins s'exposer : difficile de moins s'exposer au quotidien, bien que des mesures de limitation peuvent être prise lors des pics de pollution.
- La généralisation de l'utilisation des carburants propres dans les transports individuels et collectifs, notamment, dans les grands centres urbains.
- Dans le secteur des transports, il est prévu de convertir 500.000 véhicules particuliers au GPL carburant d'ici 2021, et atteindre 1,3 million de véhicules à l'horizon 2030. En outre, 11.000 bus devraient être convertis au gaz naturel carburant (GNC) sur la période (2016-2030).
- Les retardateurs de flammes.
- Etude de la pollution de l'air dans l'intérieur des locaux.
- Prédiction de la pollution.

Références

- [1] R. Gadi *et al.*, “Levels and sources of organic compounds in fine ambient aerosols over National Capital Region of India,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, pp. 31071–31090, 2018.
- [2] WB, “PM2.5 air pollution, mean annual exposure,” 2017. [Online]. Available: <https://data.worldbank.org/indicator/EN.ATM.PM25.M>. [Accessed: 18-Jan-2020].
- [3] E. G. Stephanou and N. E. Stratigakis, “Determination of anthropogenic and biogenic organic compounds on airborne particles: flash chromatographic fractionation and capillary gas chromatographic analysis,” *J. Chromatogr. A*, vol. 644, no. 1, pp. 141–151, 1993.
- [4] K. Nikolaou, P. Masclet, and G. Mouvier, “Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere - A critical review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 32, no. 2, pp. 103–132, 1984.
- [5] R. E. Laflamme and R. A. Hites, “The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 42, no. 3, pp. 289–303, 1978.
- [6] P. Masclet, G. Mouvier, and K. Nikolaou, “Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons,” *Atmos. Environ.*, vol. 20, no. 3, 1986.
- [7] S. Mukherji, A. K. Swain, and C. Venkataraman, “Comparative mutagenicity assessment of aerosols in emissions from biofuel combustion,” *Atmos. Environ.*, vol. 36, no. 36–37, pp. 5627–5635, 2002.
- [8] M. L. Lee, M. Novotny, and K. D. Bartle, “Gas Chromatography/Mass Spectrometric and Nuclear Magnetic Resonance Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulates,” *Anal. Chem.*, vol. 48, no. 11, pp. 1566–1572, 1976.
- [9] J. L. Durant, W. F. Busby, A. L. Lafleur, B. W. Penman, and C. L. Crespi, “Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols,” *Mutat. Res. - Genet. Toxicol.*, vol. 371, no. 3–4, pp. 123–157, 1996.
- [10] Z. Zhu, Y. Ji, S. Zhang, J. Zhao, and J. Zhao, “Phthalate Ester Concentrations, Sources, and Risks in the Ambient Air of Tianjin, China,” no. 2014, pp. 2294–2301, 2016.
- [11] A. Cecinato, C. Balducci, and P. Romagnoli, “Behaviours of psychotropic substances in

- indoor and outdoor environments of Rome , Italy,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014.
- [12] M. Viana *et al.*, “Cocaine and other illicit drugs in airborne particulates in urban environments : A re f l ection of social conduct and population size,” *Environ. Pollut.*, vol. 159, no. 5, pp. 1241–1247, 2011.
- [13] W. C. Eisenberg, “Fractionation of organic material extracted from suspended air particulate matter using high pressure liquid chromatography,” *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 16, no. 4, pp. 145–151, 1978.
- [14] W. Cautreels and K. Van Cauwenberghe, “Determination of organic compounds in airborne particulate matter by gas chromatography-mass spectrometry,” *Atmos. Environ.*, vol. 10, no. 6, pp. 447–457, 1976.
- [15] S. K. Bharti, D. Kumar, S. Anand, S. C. Barman, and N. Kumar, “Characterization and morphological analysis of individual aerosol of PM10 in urban area of Lucknow, India,” *Micron*, 2017.
- [16] M. N. Huda, S. A. Hossain, M. Islam, and F. Islam, “Chemical and Morphological Characteristics of Particulate Matter Suspended in the Air of the Dhaka University Area of Bangladesh,” *air Pollut.*, vol. 7, pp. 95–106, 2018.
- [17] A. Talbi, Y. Kerchich, and R. Kerbachi, “Assessment of annual air pollution levels with PM1 , PM2 . 5 , PM10 and associated heavy metals in Algiers , Algeria,” *Environ. Pollut.*, vol. 232, pp. 252–263, 2018.
- [18] A. Teffahi *et al.*, “Exposure levels and health risk of PAHs associated with fine and ultrafine aerosols in an urban site in northern Algeria,” *Air Qual. Atmos. Heal.*, 2021.
- [19] R. Gadi, Shivani, S. K. Sharma, and T. K. Mandal, “Source apportionment and health risk assessment of organic constituents in fine ambient aerosols (PM2.5): A complete year study over National Capital Region of India,” *Chemosphere*, vol. 221, pp. 583–596, 2019.
- [20] M. Beguin and D. Pumain, *La représentation des données géographiques. Statistique et cartographie. Armand Collin*. 2003.
- [21] N. Yassaa, B. Y. Meklati, A. Cecinato, and F. Marino, “Particulate n -alkanes , n -alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area,” *Atmos. Environ.*, vol. 35, pp. 1843–1851, 2001.
- [22] R. Ladji, N. Yassaa, C. Balducci, A. Cecinato, and B. Youcef, “Annual variation of particulate organic compounds in PM 10 in the urban atmosphere of Algiers,” *Atmos. Res.*,

- vol. 92, no. 2, pp. 258–269, 2009.
- [23] Y. Moussaoui, C. Balducci, A. Cecinato, and B. Y. Meklati, “Chemical composition of extractable organic matter of airborne particles in urban and rural atmospheres of northern Algeria,” *Fresenius Environ. Bull.*, vol. 19, no. 11, pp. 2497–2508, 2010.
- [24] Y. Kerchich, M. Yacine, and R. Kerbachi, “Atmospheric levels of BTEXs, PM_{2.5}, PM₁₀ and heavy metals at Algiers city,” *Fresenius Environ. Bull.*, vol. 25, no. 7, pp. 2519–2530, 2016.
- [25] R. Ladji, N. Yassaa, C. Balducci, A. Cecinato, and B. Youcef, “Distribution of the solvent-extractable organic compounds in fine (PM₁) and coarse (PM_{1–10}) particles in urban, industrial and forest atmospheres of Northern Algeria,” *Sci. Total Environ.*, vol. 408, no. 2, pp. 415–424, 2009.
- [26] Y. Moussaoui, C. Balducci, A. Cecinato, and B. Y. Meklati, “Urban Climate Atmospheric particulate organic matter at urban and forest sites of Northern Algeria,” *Urban Clim.*, vol. 4, pp. 85–101, 2013.
- [27] S. Khedidji, C. Balducci, R. Ladji, A. Cecinato, M. Perilli, and N. Yassaa, “Chemical composition of particulate organic matter at industrial, university and forest areas located in Bouira province, Algeria,” *Atmos. Pollut. Res.*, vol. 8, no. 3, pp. 474–482, 2017.
- [28] Y. Moussaoui, A. Boumechhour, J. L. Jaffrezo, and B. Y. Meklati, “The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in PM₁₀ from urban and rural Algerian areas,” *Fresenius Environ. Bull.*, vol. 22, no. 5, pp. 1357–1366, 2013.
- [29] N. Yassaa, B. Y. Meklati, and A. Cecinato, “Chemical characteristics of organic aerosols in Algiers city area: Influence of a fat manufacture plant,” *Atmos. Environ.*, vol. 35, no. 34, pp. 6003–6013, 2001.
- [30] N. Yassaa, B. Y. Meklati, A. Cecinato, and F. Marino, “Chemical characteristics of organic aerosol in Bab-Ezzouar (Algiers). Contribution of bituminous product manufacture,” *Chemosphere*, vol. 45, no. 3, pp. 315–322, 2001.
- [31] N. Yassaa, B. Y. Meklati, A. Cecinato, and F. Marino, “Organic aerosols in urban and waste landfill of Algiers metropolitan area: Occurrence and sources,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 2, pp. 306–311, 2001.
- [32] A. Waked, “Caractérisation des aérosols organiques à Beyrouth, Liban,” Université Paris Est, 2012.

- [33] F. Couvidat, "Modélisation des particules organiques dans l'atmosphère," Université Paris-Est, 2012.
- [34] G. D'Almeida, P. Koepke, and E. Shettle, *Atmospheric Aerosols, Global Climatology and Radiative Characteristics*. Deepak Publishing, Virginia. 1991.
- [35] M. Dall'Osto *et al.*, "Variation of the mixing state of Saharan dust particles with atmospheric transport," *Atmos. Environ.*, vol. 44, no. 26, pp. 3135–3146, 2010.
- [36] F. MacIntyre, "The top millimetre of the ocean.," *Sci. Amer*, vol. 230, no. 62, 1974.
- [37] R. Pueschel, *Atmospheric aerosols. Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere*. (H.B. Sing, ed.), Van Nostrand Reinhold, New York. 1994.
- [38] D. Möller, *Sulphate aerosols and their atmospheric precursors. Aerosol Forcing of Climate* (R.J. Charlson and J. Heintzenberg, eds) Wiley and Sons, Chichester. 1995.
- [39] P. Middleton, *Sources of air pollutants. Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere* (H.B. Singh, ed.) Van Nostrand Reinhold, New York. 1995.
- [40] INERIS, "Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, SO₂," 2011.
- [41] P. J. Ziemann and R. Atkinson, "Chem Soc Rev formation w," pp. 6582–6605, 2012.
- [42] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. Academic Press. 2000.
- [43] X. Lu, L. Zhang, and L. Shen, "Meteorology and Climate Influences on Tropospheric Ozone: a Review of Natural Sources, Chemistry, and Transport Patterns," *Curr. Pollut. Reports*, vol. 5, no. 4, pp. 238–260, 2019.
- [44] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, "Atmospheric chemistry of tropospheric ozone formation: Scientific and regulatory implications," *Air Waste*, vol. 43, no. 8, pp. 1091–1100, 1993.
- [45] S. Gligorovski, R. Strekowski, S. Barbati, and D. Vione, "Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}$)," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 24, pp. 13051–13092, 2015.
- [46] B. Alicke, U. Platt, and J. Stutz, "Impact of nitrous acid photolysis on the total hydroxyl radical budget during the Limitation of Oxidant Production/Pianura Padana Produzione di Ozono study in Milan," *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 107, no. 22, 2002.
- [47] R. Atkinson and J. Arey, "Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds : a review," *Atmos. Environ.*, vol. 2, no. 2, pp. 197–219, 2003.

- [48] J. H. Kroll and J. H. Seinfeld, "Chemistry of secondary organic aerosol : Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere," vol. 42, pp. 3593–3624, 2008.
- [49] F. Collard *et al.*, "Anthropogenic particles in the stomach contents and liver of the freshwater fish *Squalius cephalus*," *Sci. Total Environ.*, vol. 643, pp. 1257–1264, 2018.
- [50] M. Hallquist *et al.*, "The formation , properties and impact of secondary organic aerosol : current and emerging issues," *Atmos. Chem. Phys.*, no. 9, pp. 5155–5236, 2009.
- [51] R. Atkinson and J. Arey, "Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds," *Chem. Rev.*, no. 3, pp. 4605–4638, 2003.
- [52] R. Delmas, G. Mégie, and V. H. Peuch, *Physique et chimie de l'atmosphère. Belin.* 2005.
- [53] C. Song, K. Na, and D. R. Cocker, "Impact of the Hydrocarbon to NO_x Ratio on Secondary Organic Aerosol Formation.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39(9), pp. 3143–3149., 2005.
- [54] C. J. Colville and R. J. Griffin, "The roles of individual oxidants in secondary organic aerosol formation from Δ^3 -carene: 2. soa formation and oxidant contribution.," *Atmos. Environ.*, vol. 38(24), pp. 4013–4023., 2004.
- [55] K. Tsigaridis and M. Kanakidou, "Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis.," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 3(5), pp. 1849–1869, 2003.
- [56] C. A. Alves and C. A. Pio, "Secondary organic compounds in atmospheric aerosols: Speciation and formation mechanisms," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 16, no. 5, pp. 1017–1029, 2005.
- [57] J. L. Jimenez *et al.*, "Evolution of organic aerosols in the atmosphere," *Science (80-)*, vol. 326, no. 5959, pp. 1525–1529, 2009.
- [58] J. R. Odum, T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld, "Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 8, pp. 2580–2585, 1996.
- [59] Å. M. Jonsson, M. Hallquist, and E. Ljungström, "The effect of temperature and water on secondary organic aerosol formation from ozonolysis of limonene, Δ^3 -carene and α -pinene," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 21, pp. 6541–6549, 2008.
- [60] J. D. Surratt *et al.*, "Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 2, pp. 517–527, 2007.
- [61] Y. Iinuma, O. Böge, A. Kahnt, and H. Herrmann, "Laboratory chamber studies on the

- formation of organosulfates from reactive uptake of monoterpene oxides,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 36, p. 7759, 2009.
- [62] T. E. Kleindienst, E. O. Edney, M. Lewandowski, J. H. Offenberg, and M. Jaoui, “Secondary organic carbon and aerosol yields from the irradiations of isoprene and α -pinene in the presence of NO_x and SO₂,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 12, pp. 3807–3812, 2006.
- [63] H. Zhang *et al.*, “Secondary organic aerosol formation from methacrolein photooxidation: Roles of NO_x level, relative humidity and aerosol acidity,” *Environ. Chem.*, vol. 9, no. 3, pp. 247–262, 2012.
- [64] IARC, “International Agency for Research on Cancer, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures.,” vol. 92, 2010.
- [65] IARC, “International Agency for Research on Cancer, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Chemical agents and related occupations. A review of human carcinogens,” vol. 100 F, 2012.
- [66] S. Rappaport, “Assessment of long-term exposures to toxic substances in air,” *Ann Occup Hyg*, vol. 35, no. 1, pp. 61–121, 1991.
- [67] S. S. Park, Y. J. Kim, and C. H. Kang, “Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea,” *Atmospheric*, vol. 36, pp. 2917–2924, 2002.
- [68] K. Skupinska, I. Misiewicz, and T. Kasprzycka-Guttman, “Polycyclic aromatic hydrocarbons : Physicochemical properties , environmental appearance and impact on living organisms,” *Acta Pol Pharm*, vol. 61(3), no. May, pp. 233–240, 2004.
- [69] K. E. Gustafson and R. M. Dickhut, “Particle / Gas Concentrations and Distributions of PAHs in the Atmosphere of Southern Chesapeake,” *Environ. Sci. Technol*, vol. 31, no. 1, pp. 140–147, 1997.
- [70] J. H. Offenberg and J. E. Baker, “The influence of aerosol size and organic carbon content on gas / particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs),” *Atmos. Environ.*, vol. 36, pp. 1205–1220, 2002.
- [71] C. Venkataraman, J. M. Lyons, and S. K. Friedlander, “Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Elemental Carbon. 1. Sampling, Measurement Methods, and Source Characterization,” *Environ. Sci. Technol*, vol. 28, no. 4, pp. 555–562, 1994.

- [72] J. Schnelle-kreis, I. Gebefiigi, G. Welzl, T. Jaensch, and A. Kettrup, "Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich," *Atmos. Environ.*, vol. 1, no. 1, pp. 71–81, 2001.
- [73] X. Zhu, Z. Wang, and J. Chen, "Gas-Particle Partitioning of PAHs In The Urban Air of Dalian , China : Measurements and Assessments," *Polycycl. Aromat. Compd.*, vol. 33, no. 1, pp. 31–51, 2013.
- [74] K. Ravindra, R. Sokhi, and R. Van Grieken, "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : Source attribution , emission factors and regulation," *Atmos. Environ.*, vol. 42, pp. 2895–2921, 2008.
- [75] A. Cecinato, E. Guerriero, C. Balducci, and V. Muto, "Use of the PAH fingerprints for identifying pollution sources," *URBAN Clim.*, 2014.
- [76] K. Kim, S. Ara, E. Kabir, and R. J. C. Brown, "A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects," *Environ. Int.*, vol. 60, pp. 71–80, 2013.
- [77] European Union, "European Parliament and of the Council. Directive 2008/50/EC of the 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe," 2008. .
- [78] W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, and G. R. Cass, "Sources of Fine Organic Aerosol . 2 . Noncatalyst and Catalyst-Equipped Automobiles and Heavy-Duty Diesel Trucks," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, pp. 636–651, 1993.
- [79] A. Limbeck and H. Puxbaum, "Organic acids in continental background aerosols," *Atmos. Environ.*, vol. 33, no. June 1998, pp. 1847–1852, 1999.
- [80] B. R. T. Simoneit, "Organic matter in eolian dusts over the atlantic ocean," *Mar. Chem.*, vol. 5, no. 1579, pp. 443–464, 1977.
- [81] D. D. A. Azevedo, L. S. Moreira, and D. S. de Siqueira, "Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city , Brazil," *Atmos. Environ.*, vol. 33, pp. 4987–5001, 1999.
- [82] A. Cecinato, F. Marino, P. Di Filippo, L. Lepore, and M. Possanzini, "Distribution of n - alkanes , polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates," *J. Chromatogr. A*, vol. 846, no. March 1998, pp. 255–264, 1999.
- [83] B. R. T. Simoneit, "Organic matter of the troposphere-iii. characterization and sources of

- petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western united states.,” *Atmos. Environ.*, vol. 18, no. 1, pp. 51–67, 1984.
- [84] B. R. T. Simoneit, “Biomass burning : a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion,” *Appl. geochemistry*, vol. 17, pp. 129–162, 2002.
- [85] M. R. Abas, B. R. T. Simoneit, V. Elias, J. A. Cabral, and J. N. Cardoso, “Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia,” *Chemosphere*, vol. 30, no. 5, pp. 995–1015, 1995.
- [86] J. J. Schauer and G. R. Cass, “Source Apportionment of Wintertime Gas-Phase and Particle-Phase Air Pollutants Using Organic Compounds as Tracers,” *Environ. Sci. Technol*, vol. 34, no. 9, pp. 1821–1832, 2000.
- [87] W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, and G. R. Cass, “Sources of Fine Organic Aerosol . 5 . Natural Gas Home Appliances,” *Environ. Sci. Technol*, vol. 27, no. 13, pp. 2736–2744, 1993.
- [88] L. J. Standley and B. R. T. Simoneit, “Characterization of Extractable Plant Wax , Resin , and Thermally Matured Components in Smoke Particles from Prescribed Burns,” *Environ. Sci. Technol*, vol. 21, no. 2, pp. 163–169, 1987.
- [89] B. R. T. Simoneit and V. O. Elias, “Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean,” *Mar. Chem.*, pp. 301–312, 2000.
- [90] J. J. Schauer, M. J. Kleeman, G. R. Cass, and B. R. T. Simoneit, “Measurement of Emissions from Air Pollution Sources . 2 . C 1 through C 30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks,” *Environ. Sci. Technol*, vol. 33, no. 10, pp. 1578–1587, 1999.
- [91] I. G. Kavouras *et al.*, “Source Apportionment of Urban Particulate Aliphatic and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Multivariate Methods,” *Environ. Sci. Technol*, vol. 35, no. 11, pp. 2288–2294, 2001.
- [92] A. Bergé, M. Cladière, J. Gasperi, A. Coursimault, B. Tassin, and R. Moilleron, “Meta-analysis of environmental contamination by phthalates,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2013.
- [93] M. Vitali, M. Guidotti, G. Macilenti, and C. Cremisini, “Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources- a site study in italy,” *Environ. Int.*, vol. 23, no. 3, pp. 337–347, 1997.
- [94] W. J. G. M. Peijnenburg and J. Struijs, “Occurrence of phthalate esters in the environment

- of the Netherlands,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 63, pp. 204–215, 2006.
- [95] P. Wang, S. L. Wang, and C. Q. Fan, “Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City , Nanjing , East China,” *Chemosphere*, vol. 72, pp. 1567–1572, 2008.
- [96] M. Salapasidou, C. Samara, and D. Voutsas, “Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki , Greece,” *Atmos. Environ.*, vol. 45, no. 22, pp. 3720–3729, 2011.
- [97] E. C. . Horning, M. G. Horning, D. I. . Carroll, R. N. Stillwell, and I. . Dzidic, “Nicotine in smokers, non-smokers and room air,” *life Sci.*, vol. 13, pp. 1331–1346, 1973.
- [98] M. Dong, D. Hoffmann, A. H. Foundation, and E. Ferrand, “The occurrence of caffeine in the air of new york city,” *Atmos. Environ.*, vol. 11, pp. 651–653, 1977.
- [99] M. . Hannigan, G. . Cass, B. . Penman, C. . Crespi, J. Busby, and W. . Lafleur, “Bioassay-Directed Chemical Analysis of Los Angeles Airborne Particulate Matter Using a Human Cell Mutagenicity Assay,” *Environ. Sci. Technol*, vol. 32, no. 22, pp. 3502–3514, 1998.
- [100] J. W. Martyny, S. L. Arbuckle, C. S. M. Jr, E. J. Esswein, N. Erb, and M. Van Dyke, “Chemical concentrations and contamination associated with clandestine methamphetamine laboratories,” *Chem. Heal. Saf. Am. Chem. Soc.*, 2007.
- [101] E. J. Mckenzie, G. M. Miskelly, and P. A. G. Butler, “Analytical Methods Detection of methamphetamine in indoor air using dynamic solid phase microextraction : a supplementary method to surface wipe sampling †,” *Anal. methods*, pp. 5418–5424, 2013.
- [102] C. Liang and J. F. Pankow, “Gas / Particle Partitioning of Organic Compounds to Environmental Tobacco Smoke : Partition Coefficient Measurements by Desorption and Comparison to Urban Particulate Material,” vol. 30, no. 9, pp. 2800–2805, 1996.
- [103] P. . Crooks, “Chemical properties of nicotine and other tobacco-related compounds.,” Amsterdam: Elsevier Sci BV, 1999, pp. 69–14.
- [104] C. Postigo, M. J. L. De Alda, M. Viana, and X. Querol, “Determination of Drugs of Abuse in Airborne Particles by Pressurized Liquid Extraction and Liquid Chromatography-Electrospray-Tandem Mass Spectrometry,” vol. 81, no. 11, pp. 4382–4388, 2009.
- [105] N. Mastroianni *et al.*, “Science of the Total Environment Comprehensive monitoring of the occurrence of 22 drugs of abuse and transformation products in airborne particulate matter in the city of Barcelona,” *Sci. Total Environ.*, vol. 532, pp. 344–352, 2015.

- [106] J. M. Mcpartland Do and E. B. Russo, "Cannabis and Cannabis Extracts Cannabis and Cannabis Extracts : Greater Than the Sum of Their Parts ?," *J. cannabis Ther.*, no. September, 2001.
- [107] P. Jarho, D. W. Pate, R. Brenneisen, and T. Jkvinen, "Hydroxypropyl- β -cyclodextrin and its combination with hydroxypropyl-methylcellulose increases aqueous solubility of Δ^9 -tetrahydrocannabinol.," *life Sci.*, vol. 63, no. 26, pp. 24–27, 1998.
- [108] R. Rosal *et al.*, "Chemosphere Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation," *Chemosphere*, vol. 74, no. 6, pp. 825–831, 2009.
- [109] M. Carbone *et al.*, "Chemical characterisation of oxidative degradation products of Δ^9 -THC," *Tetrahedron*, vol. 66, no. 49, pp. 9497–9501, 2010.
- [110] A. Cecinato, C. Balducci, R. Mollica, and G. Serpelloni, "Social [and health] relevance of psychotropic substances monitoring in air," *Environ. Pollut.*, vol. 179, pp. 27–32, 2013.
- [111] W. C. Malm, "Introduction to Visibility," *Color. State Univ.*, p. 70, 1999.
- [112] X. Deng *et al.*, "Long-term trend of visibility and its characterizations in the Pearl River Delta (PRD) region, China," *Atmos. Environ.*, vol. 42, no. 7, pp. 1424–1435, 2008.
- [113] S. Xiao *et al.*, "Long-term trends in visibility and impacts of aerosol composition on visibility impairment in Baoji, China," *Atmos. Res.*, vol. 149, pp. 88–95, 2014.
- [114] Boucher, *Radiative forcing of climate change*, in: *Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguera, M., Van der Linden, P.J., Dai, X., Maskelle, K., Johnson, C.A. (Eds.), Intergovernmental panel on climate change.*. Cambridge, 2001.
- [115] T. C. Bond and R. W. Bergstrom, "Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review," *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 27–67, 2006.
- [116] P. Forster *et al.*, *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing Coordinating. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.*, vol. 15, no. 3. 2007.
- [117] OMS, "Organisation Mondiale de la Santé," 2016. [Online]. Available: [https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health#:~:text=intermédiaire ou élevé.,En 2016%2C on estimait à 4%2C2 millions le nombre,provoquent des maladies cardiovasculaires et.](https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health#:~:text=intermédiaire ou élevé.,En 2016%2C on estimait à 4%2C2 millions le nombre,provoquent des maladies cardiovasculaires et.)

- [118] K. H. Kim, D. Woo, S. Lee, and G. Bae, “On-Road Measurements of Ultrafine Particles and Associated Air Pollutants in a Densely Populated Area of Seoul , Korea,” pp. 142–153, 2015.
- [119] D. Loomis *et al.*, “The carcinogenicity of outdoor air pollution,” *Lancet Oncol.*, vol. 2045, no. 13, pp. 1–2, 2013.
- [120] J. Schwartz, “Air pollution and daily mortality: a review and meta analysis.,” *Environ. Pollut.*, vol. 64, no. 1, pp. 36–56, 1994.
- [121] A. Peters, H. E. Wichmann, T. Tuch, J. Heinrich, and J. Heyder, “Respiratory Effects Are Associated with the Number of Ultrafine Particles,” *Respir. Eff. ultrafine Part.*, vol. 155, pp. 1376–1383, 1997.
- [122] C. Arden Pope and D. W. Dockery, “Health Effects of Fine Particulate Air Pollution : Lines that Connect,” *air waste mangement Assoc.*, vol. 25, no. 6, pp. 709–742, 2006.
- [123] IPCC, “The Intergovernmental Panel on Climate Change. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,” *Cambridge Univ. Press*, p. 94, 2001.
- [124] G. Oberdörster, E. Oberdörster, and J. Oberdörster, “Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 113, no. 7, pp. 823–839, 2005.
- [125] ONS, “Office national des statistiques à Alger,” 2008. [Online]. Available: <http://www.ons.dz>. [Accessed: 20-Jan-2020].
- [126] ONM, “Office national de la météorologie à Alger,” 2019. .
- [127] L. Deng, J. Qian, R. Liao, and H. Tong, “Pollution characteristics of atmospheric particulates in chengdu from August to September in 2009 and their relationship with meteorological conditions.,” *China Environ. Sci.*, vol. 32, no. 08, pp. 1433–1438, 2012.
- [128] Z. Cong, S. Kang, S. Dong, X. Liu, and D. Qin, “Elemental and individual particle analysis of atmospheric aerosols from high Himalayas,” *Env. Monit Assess*, vol. 160, pp. 323–335, 2010.
- [129] N. Oucher and R. Kerbach, “Evaluation of Air Pollution by Aerosol Particles Due to Road Traffic : A Case Study from Algeria,” *procedia Eng.*, vol. 33, no. 2009, pp. 415–423, 2012.
- [130] A. Terrouche and H. Ali-khodja, “Identification of sources of atmospheric particulate

- matter and trace metals in Constantine , Algeria,” *Air Qual. Atmos. Heal.*, 2015.
- [131] OMS, “Air Pollution Ranking,” 2014. [Online]. Available: <https://aqicn.org/faq/2015-05-16/%0Aworld-health-organization-2014-air-pollution-ranking/>. [Accessed: 22-Jan-2020].
- [132] S. Jodeh *et al.*, “Indoor and outdoor air quality analysis for the city of Nablus in Palestine: seasonal trends of PM10, PM5.0, PM2.5, and PM1.0 of residential homes,” *Air Qual. Atmos. Heal.*, vol. 11, no. 2, pp. 229–237, 2018.
- [133] A. A. Zahran, M. I. Ibrahim, A. E.-D. Ramadan, and M. M. Ibrahim, “Air Quality Indices, Sources and Impact on Human Health of PM10 and PM2.5 in Alexandria Governorate, Egypt,” *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)*, vol. 09, no. 12, pp. 1237–1261, 2018.
- [134] N. Amil, M. T. Latif, M. F. Khan, and M. Mohamad, “Seasonal variability of PM2.5 composition and sources in the Klang Valley urban-industrial environment,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 8, pp. 5357–5381, 2016.
- [135] B. T. Franzin *et al.*, “Characterization of atmospheric aerosol (PM10 and PM2.5) from a medium sized city in São Paulo state, Brazil,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 89, pp. 238–251, 2020.
- [136] R. Chen *et al.*, “Fine particulate air pollution and daily mortality: A nationwide analysis in 272 Chinese cities,” *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, vol. 196, no. 1, pp. 73–81, 2017.
- [137] OMS, “WHO-World Health Organization. Air Quality Guidelines - Global Update 2005 Copenhagen.,” 2006. .
- [138] Décret Exécutif, “les valeurs limites, les seuils d’alerte et les objectifs de qualité de l’air en cas de pollution atmosphérique.,” pp. 27–29, 2006.
- [139] A. A. Jamhari *et al.*, “Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM10 of urban, industrial and semi-urban areas in Malaysia,” *Atmos. Environ.*, vol. 86, pp. 16–27, 2014.
- [140] Y. Landkocz *et al.*, “Fine and ultrafine atmospheric particulate matter at a multi-influenced urban site: Physicochemical characterization, mutagenicity and cytotoxicity,” *Environ. Pollut.*, vol. 221, pp. 130–140, 2017.
- [141] M. Hoseini *et al.*, “Characterization and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban atmospheric Particulate of Tehran, Iran,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 2, pp. 1820–1832, 2016.
- [142] M. A. Khairy and R. Lohmann, “Chemosphere Source apportionment and risk assessment

- of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Alexandria , Egypt,” *Chemosphere*, vol. 91, no. 7, pp. 895–903, 2013.
- [143] B. Barhoumi *et al.*, “Levels and risk assessment of hydrocarbons and organochlorines in aerosols from a North African coastal city (Bizerte, Tunisia),” *Environ. Pollut.*, vol. 240, pp. 422–431, 2018.
- [144] S. Pateraki, K. Fameli, V. Assimakopoulos, A. Bougiatioti, T. Maggos, and N. Mihalopoulos, “Levels , Sources and Health Risk of PM 2 . 5 and PM 1-Bound PAHs across the Greater Athens Area : The Role of the Type of Environment and the Meteorology,” *Atmosphere (Basel)*., vol. 10, pp. 622–640, 2019.
- [145] E. Kalisa *et al.*, “Characterization and Risk Assessment of Atmospheric PM2.5 and PM10 Particulate-Bound PAHs and NPAHs in Rwanda, Central-East Africa,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, pp. 12179–12187, 2018.
- [146] D. Agudelo-Castañeda and E. C. Teixeira, “Seasonal changes , identification and source apportionment of PAH in PM1.0,” *Atmos. Environ.*, vol. 96, pp. 186–200, 2014.
- [147] K. Krupal, P. Mikuska, and Z. Vecera, “Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM1 aerosols in urban areas,” *Atmos. Environ.*, vol. 67, pp. 27–37, 2013.
- [148] E. Manoli, A. Kouras, O. Karagkiozidou, G. Argyropoulos, D. Voutsas, and C. Samara, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at traffic and urban background sites of northern Greece : source apportionment of ambient PAH levels and PAH-induced lung cancer risk,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2015.
- [149] J. He, S. Fan, Q. Meng, Y. Sun, J. Zhang, and F. Zu, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with fine particulate matters in Nanjing, China: Distributions, sources and meteorological influences,” *Atmos. Environ.*, vol. 89, pp. 207–215, 2014.
- [150] P. Romagnoli, C. Balducci, M. Perilli, G. Esposito, and A. Cecinato, “Organic molecular markers in marine aerosols over the Western Mediterranean Sea,” *Environ. Pollut.*, vol. 248, pp. 145–158, 2019.
- [151] M. Rotatori *et al.*, “Benzene, idrocarburi policiclici aromatici e polveri sottili, in Minoia,” *New Press Publ., Como*, pp. 73–82, 2005.
- [152] C. Bourotte, M. Forti, S. Taniguchi, C. Bicego, and P. Andrade, “A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in Sao Paulo city, Brazil,” *Atmos. Environ.*, vol. 39, pp. 3799–3811, 2005.

- [153] R. Salzano, R. Mabilia, R. Salvatori, M. C. Scianò, and F. V. Garcia, "Spectro-radiometric and PAH chemical characterization of vehicle particulate emissions at the chassis dynamometer," *Fresenius Environ. Bull.*, vol. 17, pp. 1711–1716, 2008.
- [154] A. Cecinato, R. Mabilia, M. C. Tomasi Scianò, and A. Brachetti, "Benzene, idrocarburi policiclici aromatici e polveri sottili", in Minoia," *New Press Publ., Como*, pp. 53–62, 2005.
- [155] C. Schmidl *et al.*, "Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves," *Atmos. Environ.*, vol. 42, no. 40, pp. 9070–9079, 2008.
- [156] H. Yang, W. Lee, S. Chen, and S.-O. Lai, "PAH emission from various industrial stacks," *J. Hazard. Mater.*, vol. 60, pp. 159–174, 1998.
- [157] H. Lu and L. Zhu, "Pollution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons in tobacco smoke," *J. Hazard. Mater.*, vol. 139, pp. 193–198, 2007.
- [158] H. Guo, S. C. Lee, K. F. Ho, X. M. Wang, and S. C. Zou, "Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong," *Atmos. Environ.*, vol. 37, pp. 5307–5317, 2003.
- [159] P. K. Lagoy and I. C. T. Nisbet, "Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)," *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 16, pp. 290–300, 1992.
- [160] P. Di Vaio *et al.*, "Level, potential sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter (PM₁₀) in Naples," *Atmos. Environ.*, vol. 129, pp. 186–196, 2016.
- [161] J. Moya *et al.*, "Exposure Factors Handbook," in *US Environmental Protection Agency*, no. September, 11 Edition, Ed. Washington, 2011.
- [162] H. Zeng, H. Zhang, X. Wu, H. Gu, and L. Zhang, "Pollution levels and health risk assessment of particulate phthalic acid esters in arid urban areas," *Atmos. Pollut. Res.*, 2016.
- [163] S. Kong, Y. Ji, L. Liu, L. Chen, X. Zhao, and J. Wang, "Spatial and temporal variation of phthalic acid esters (PAEs) in atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} and the influence of ambient temperature in Tianjin, China," *Atmos. Environ.*, vol. 74, pp. 199–208, 2013.
- [164] D. Koniecki, R. Wang, R. P. Moody, and J. Zhu, "Phthalates in cosmetic and personal care products: Concentrations and possible dermal exposure," *Environ. Res.*, vol. 111, no. 3, pp. 329–336, 2011.

- [165] D. Gao, Z. Li, Z. Wen, and N. Ren, "Chemosphere Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China," *Chemosphere*, vol. 95, pp. 24–32, 2014.
- [166] Y. Guo, L. Wang, and K. Kannan, "Phthalates and Parabens in Personal Care Products From China : Concentrations and Human Exposure," *Arch Env. Contam Toxicol*, 2013.
- [167] K. Luks-Betlej, P. Popp, B. Janoszka, and H. Paschke, "Solid-phase microextraction of phthalates from water," *J. Chromatogr. A*, vol. 938, no. 1–2, pp. 93–101, 2001.
- [168] G. Prokúpková, K. Holadová, J. Poustka, and J. Hajšlová, "Development of a solid-phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water," *Anal. Chim. Acta*, vol. 457, no. 2, pp. 211–223, 2002.
- [169] T. M. Tran and K. Kannan, "Occurrence of Phthalate Diesters in Particulate and Vapor Phases in Indoor Air and Implications for Human Exposure in Albany, New York, USA," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 68, no. 3, pp. 489–499, 2015.
- [170] S. Sampath, K. K. Selvaraj, G. Shanmugam, V. Krishnamoorthy, P. Chakraborty, and B. R. Ramaswamy, "Evaluating spatial distribution and seasonal variation of phthalates using passive air sampling in southern India," *Environ. Pollut.*, vol. 221, pp. 407–417, 2017.
- [171] F. Zeng *et al.*, "Atmospheric deposition of phthalate esters in a subtropical city," *Atmos. Environ.*, vol. 44, no. 6, pp. 834–840, 2010.
- [172] L. Rabhi, A. Lemou, A. Cecinato, C. Balducci, N. Cherifi, and R. Ladji, "Polycyclic aromatic hydrocarbons , phthalates , parabens and other environmental contaminants in dust and suspended particulates of Algiers , Algeria," 2018.
- [173] B. Ma *et al.*, "Phthalate esters in atmospheric PM 2 . 5 and PM 10 in the semi-arid city of Xi ' an , Northwest China : Pollution characteristics , sources , health risks , and relationships with meteorological factors," *Chemosphere*, vol. 242, p. 125226, 2020.
- [174] M. J. Teil *et al.*, "Endocrine disrupting compounds in gaseous and particulate outdoor air phases according to environmental factors," *Chemosphere*, vol. 146, pp. 94–104, 2016.
- [175] J. Ma *et al.*, "Phthalate diesters in Airborne PM2.5 and PM10 in a suburban area of Shanghai: Seasonal distribution and risk assessment," *Sci. Total Environ.*, vol. 497–498, pp. 467–474, 2014.
- [176] S. H. Swan, "Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans," *Environ. Res.*, vol. 108, pp. 177–184, 2008.

- [177] R. A. Rudel and L. J. Perovich, “Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air,” *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 1, pp. 170–181, 2009.
- [178] M. M. Abdel, J. Rivera-utrilla, R. Ocampo-pérez, J. D. Méndez-díaz, and M. Sánchez-polo, “Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies e A review,” *Environ. Manage.*, vol. 109, 2012.
- [179] L. Wang, W. Zhang, W. Tao, L. Wang, and X. Shi, “Investigating into composition , distribution , sources and health risk of phthalic acid esters in street dust of Xi ’ an City , Northwest China,” *Environ. Geochem. Health*, vol. 39, no. 4, pp. 865–877, 2017.
- [180] L. Wang *et al.*, “Chemosphere Pollution characteristics and health risk assessment of phthalate esters in urban soil in the typical semi-arid city of Xi ’ an , Northwest China,” *Chemosphere*, vol. 191, pp. 467–476, 2018.
- [181] X. Q. Pei, M. Song, M. Guo, F. F. Mo, and X. Y. Shen, “Concentration and risk assessment of phthalates present in indoor air from newly decorated apartments,” *Atmos. Environ.*, vol. 68, pp. 17–23, 2013.
- [182] L. Zhang *et al.*, “Phthalate esters (PAEs) in indoor PM10/PM2.5 and human exposure to PAEs via inhalation of indoor air in Tianjin, China,” *Atmos. Environ.*, vol. 85, pp. 139–146, 2014.
- [183] US EPA, “United States Environmental Protection Agency. Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Level for Superfund Sites. OSWER 9355.4-24. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington.,” 2001.
- [184] US EPA, “United States Environmental Protection Agency. Soil Screening Guidance: Technical Background Document. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington. EPA/540/R-95/128,” 1996.
- [185] X. Wang, W. Tao, Y. Xu, J. Feng, and F. Wang, “Indoor phthalate concentration and exposure in residential and of fi ce buildings in Xi ’ an , China,” *Atmos. Environ.*, vol. 87, pp. 146–152, 2014.
- [186] R. Z. Li, A. J. Zhou, F. Dong, Y. D. Wu, P. Zhang, and J. Yu, “Distribution of metals in urban dusts of Hefei and health risk assessment.,” *Environ. Sci*, vol. 32, pp. 2261–2268, 2011.
- [187] Y. Ji *et al.*, “A comprehensive assessment of human exposure to phthalates from environmental media and food in Tianjin , China,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 279, pp. 133–

140, 2014.

- [188] J. Wang, G. Chen, P. Christie, M. Zhang, Y. Luo, and Y. Teng, "Occurrence and risk assessment of phthalate esters (PAEs) in vegetables and soils of suburban plastic film greenhouses," *Sci. Total Environ.*, vol. 523, pp. 129–137, 2015.
- [189] Q. Chen *et al.*, "Phthalate exposure, even below US EPA reference doses, was associated with semen quality and reproductive hormones: Prospective MARHCS study in general population," *Environ. Int.*, vol. 104, no. April, pp. 58–68, 2017.
- [190] M. Fu *et al.*, "Variability in the correlation between nicotine and PM_{2.5} as airborne markers of second-hand smoke exposure," *Environ. Res.*, vol. 127, pp. 49–55, 2013.
- [191] N. Ramírez, L. Vallecillos, A. C. Lewis, F. Borrull, R. M. Marcé, and J. F. Hamilton, "Comparative study of comprehensive gas chromatography-nitrogen chemiluminescence detection and gas chromatography-ion trap-tandem mass spectrometry for determining nicotine and carcinogen organic nitrogen compounds in thirdhand tobacco smoke," *J. Chromatogr. A*, vol. 1426, pp. 191–200, 2015.
- [192] A. Cecinato, C. Balducci, P. Romagnoli, and M. Perilli, "Airborne psychotropic substances in eight Italian big cities: Burdens and behaviours," *Environ. Pollut.*, vol. 171, pp. 140–147, 2012.
- [193] A. Cecinato, C. Balducci, and G. Nervegna, "Occurrence of cocaine in the air of the World's cities An emerging problem? A new tool to investigate the social incidence of drugs?," *Sci. Total Environ.*, vol. 407, no. 5, pp. 1683–1690, 2008.
- [194] A. Cecinato, C. Balducci, and M. Perilli, "Illicit psychotropic substances in the air: The state-of-art," *Sci. Total Environ.*, vol. 539, pp. 1–6, 2016.
- [195] J. Ringuet, A. Albinet, E. Leoz-garziandia, H. Budzinski, and E. Villenave, "Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs , NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants," *Atmos. Environ.*, vol. 61, no. x, pp. 15–22, 2012.
- [196] J. Zhao *et al.*, "Characterization of PM_{2.5}-bound nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of Langfang during periods with and without traffic restriction," *Atmos. Res.*, vol. 213, pp. 302–308, 2018.
- [197] D. L. Sudakin and W. R. Trevathan, "DEET: A Review and Update of Safety and Risk in the General Population," *J. Toxicol.*, vol. 41, no. 6, pp. 831–839, 2003.

- [198] M. E. Wilson and P. Schlagenhauf, “Aedes and the triple threat of DENV, CHIKV, ZIKV – arboviral risks and prevention at the 2016 Rio Olympic games,” *Travel Med. Infect. Dis.*, 2016.
- [199] J. Dugas, M. J. Nieuwenhuijsen, D. Martinez, N. Iszatt, P. Nelson, and P. Elliott, “Use of biocides and insect repellents and risk of hypospadias Correspondence to,” *Occup Env. Med.*, vol. 67, pp. 196–201, 2010.
- [200] C. Balducci, M. Perilli, P. Romagnoli, and A. Cecinato, “New developments on emerging organic pollutants in the atmosphere,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 19, pp. 1875–1884, 2012.
- [201] M. L. Ferrey, M. C. Hamilton, W. J. Backe, and K. E. Anderson, “Pharmaceuticals and other anthropogenic chemicals in atmospheric particulates and precipitation,” *Sci. Total Environ.*, vol. 612, pp. 1488–1497, 2018.
- [202] S. Yadav, A. Tandon, and A. K. Attri, “Characterization of aerosol associated non-polar organic compounds using TD-GC-MS : A four year study from Delhi , India,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 252–253, pp. 29–44, 2013.
- [203] C. A. Alves, “Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter : an overview,” vol. 80, pp. 21–82, 2008.
- [204] D. R. Oros, L. J. Standley, X. Chen, and B. R. T. Simoneit, “Epicuticular wax compositions of predominant conifers of western North America,” *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. C J. Biosci.*, vol. 54, no. 1–2, pp. 17–24, 1999.
- [205] Y. Moussaoui, C. Baldduci, A. Cecinato, and B. Y. Meklati, “Functional and non functional particulate hydrocarbons in urban, rural and forest atmospheres of Northern Algeria,” *Int. J. Glob. Warm.*, vol. 10, no. 4, pp. 454–481, 2016.
- [206] G. Andreou and S. Rapsomanikis, “Origins of n-alkanes, carbonyl compounds and molecular biomarkers in atmospheric fine and coarse particles of Athens, Greece,” *Sci. Total Environ.*, vol. 407, no. 21, pp. 5750–5760, 2009.
- [207] R. Ladji, N. Yassaa, C. Balducci, and A. Cecinato, “Particle size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in urban and industrial aerosol of Algiers, Algeria,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 3, pp. 1819–1832, 2014.
- [208] P. Romagnoli, C. Balducci, M. Perilli, E. Perreca, and A. Cecinato, “Particulate PAHs and n-alkanes in the air over Southern and Eastern Mediterranean Sea,” *Chemosphere*, vol.

159, pp. 516–525, 2016.

- [209] C. G. Massone, A. L. R. Wagener, H. M. Abreu, and A. Gioda, “Hydrocarbon concentration and source appraisal in atmospheric particulate matter (PM_{2.5}) of an urban tropical area,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, no. 19, pp. 14767–14780, 2015.
- [210] M. Górka, M. Rybicki, B. R. T. Simoneit, and L. Marynowski, “Determination of multiple organic matter sources in aerosol PM₁₀ from Wrocław, Poland using molecular and stable carbon isotope compositions,” *Atmos. Environ.*, vol. 89, pp. 739–748, 2014.
- [211] B. R. T. Simoneit, “Organic matter of the troposphere - V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations,” *J. Atmos. Chem.*, vol. 8, no. 3, pp. 251–275, 1989.
- [212] A. Cincinelli, M. Del Bubba, T. Martellini, A. Gambaro, and L. Lepri, “Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy),” *Chemosphere*, vol. 68, no. 3, pp. 472–478, 2007.
- [213] W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass, and B. R. T. Simoneit, “Sources of Fine Organic Aerosol. 4. Particulate Abrasion Products from Leaf Surfaces of Urban Plants,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 13, pp. 2700–2711, 1993.
- [214] C. A. Alves, C. A. Pio, and A. C. Duarte, “Particulate Size Distributed Organic Compounds in a Forest Atmosphere,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 20, pp. 4287–4293, 2000.
- [215] I. G. Kavouras and E. G. Stephanou, “Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban , background marine , and forest atmosphere,” vol. 107, 2002.

Annexes

Tableau 1 : Temps de rétention des *n*-alcanes associés PM₁, PM_{2.5} et PM₁₀

Composé	Temps de rétention (min)
C14-D30	6.71
C14	6.81
C15	7.53
C16	8.51
C17	9.69
C18-D38	10.77
C18	11.21
C19	12.83
C20-D42	14.01
C20	14.62
C21	16.40
C22	18.42
C23	20.37
C24	22.30
C25	24.18
C26-D54	25.21
C26	26.03
C27	27.83
C28	29.57
C29	31.26
C30	32.90
C31	34.71
C32-D66	35.59
C32	36.86
C33	39.50
C34	42.71
C35	46.70
C36	50.32

Tableau 2 : Temps de rétention des HAP associés aux PM₁, PM_{2.5} et PM₁₀

Composé	Temps de rétention (min)
NAP-D8	8.73
NAP	8.78
ACL	13.17
ACN-D10	13.73
ACN	13.83
FLN	15.77
PHE-D10	19.67
PHE	19.77
ANT	20.00
FLT-D10	25.40
FLT	25.33
PY-D10	26.26
PY	26.36
BaANT	32.30
CHR-D12	32.43
CHR	32.62
BbFLT+BjFLT	40.73
BkFLT	40.92
BePY	43.29
BaPY-D12	43.53
BaPY	43.78
PER	44.62
IndPY	59.48
DBahANT	59.90
BPER-D12	63.50
BPER	63.76

Tableau 3 : Temps de rétention des phtalates associés aux PM₁, PM_{2.5} et PM₁₀

Composé	Temps de rétention (min)
DiPropPHT	14.75
DcyHexPHT	32.21
DMePHT	10.52
DetPHT	12.06
DisoBuPHT	16.49
DBuPHT	18.56
BuBzPTH	28.13
DEtHexPTH	33.02
DOctPTH	37.92
DiNonPTH	36.80-42.10
DEtHexAdipate	30.40

Tableau 4 : Temps de rétention des composés polaires et drogues associés aux PM₁, PM_{2.5} et PM₁₀

Composé	Temps de rétention (min)
NIC-D4	7.95
NIC	7.98
COT	12.20
CAF-(C13)3	15.19
CAF	15.19
COC-D3	24.77
COC	24.83
CBD	31.63
THC-D3	32.30
THC	32.45
CBL	33.53
DEET	10.41