

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement

Projet de Fin d'Etudes
En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de
l'environnement
Thème :

Étude par Echantillonnage Passif de la Pollution de l'Air par l'Ozone
et le Dioxyde d'Azote

Réalisé par :
HAMBLI Hamza

Soutenu le 23/06/2015 devant le jury :
Dirigé par : Mr. KERBACHI.R, Professeur, ENP
Co-promoteur : Mr. BOUKADOUM.A, Sous-Directeur MREE
Présidé par : Mme. BELHANECHÉ.N, Professeur, ENP
Examiné par : Mr. CHERGUI A., MCA, ENP

Promotion juin 2015

10, Avenue Hacén Badi, El-Harrach, Alger

ملخص:

هذه الدراسة تعطينا مستويات تلوث الهواء بالأزوت وثنائي أكسيد الأزوت في مواقع مختلفة من الجزائر العاصمة وذلك باستخدام طريقة أخذ العينات السلبية خلال مرحلتين خمسة أيام بالنسبة لثنائي أكسيد الأزوت، 8 و 24 ساعة للأزوت.

بعد تحليل العينات وجدنا أن التركيز الأعلى لثنائي أكسيد الأزوت قد بلغ 94,11 ميكرو غرام³ ، و 113,61 ميكرو غرام³ بالنسبة للأزوت، وكانت أعلى نسبة مسجلة لمدة 8 ساعات يوميا 113,61 ميكرو غرام \ م³ ، أما بالنسبة لمدة 24 ساعة فكانت 53,95 ميكرو غرام³ .

تظهر الدراسة أيضا أن الحد الأقصى للأزوت تم تجاوزه مرة واحدة .

الكلمات المفتاحية: تلوث الهواء، العينات السلبية، مدينة الجزائر، ثاني أكسيد الأزوت ، الأزوت.

Résumé:

Ce travail porte sur l'étude des niveaux de pollution de l'air par l'ozone et le dioxyde d'azote.

Les prélèvements effectués par la méthode d'échantillonnage passif ont été réalisés en différents sites d'Alger. Dans le cas de l'ozone, l'échantillonnage a été réalisé simultanément sur des durées de 8heures et 24heures.

Les résultats obtenus montrent que la concentration en dioxyde d'azote atteint en moyenne 94,11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Les teneurs atmosphériques en ozone s'élèvent respectivement à 113,61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 53,95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les prélèvements sur 8heures et sur 24 heures. Les teneurs nocturnes de l'ozone sont en général faibles. L'étude montre également que durant la période étudiée, la norme donnant la concentration maximale d'ozone n'a été dépassée qu'une seule fois.

Mots clés: Pollution atmosphérique, échantillonnage passifs, Alger, dioxyde d'azote, l'ozone.

Abstract:

This study gives us the air pollution levels of ozone and nitrogen dioxide.

The study was carried out in different sites using the passive sampling method; five days to nitrogen dioxide, 8h and 24h for ozone.

After the analyzes of samples results obtained showed that the nitrogen dioxide concentration reached 94,11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and 113,61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of ozone that. The average daily content recorded over eight hours is 113.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and that twenty-four hours is 53.95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

The study also shows that the maximum ozone concentration was exceeded only once.

Keywords: Air pollution, passive sampling, Algiers, nitrogen dioxide, ozone.

Remerciements

Je remercie **DIEU** tout puissant qui m'a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Mes sincères remerciements à mon promoteur Monsieur le professeur **R. KERBACHI**, pour ses conseils et orientations tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier mon Co-promoteur Monsieur **A. BOUKADOUM**, pour toute son aide dans ce travail.

Je remercie vivement **Mme N. BELHANECHÉ**, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Je remercie aussi respectueusement Monsieur **A. CHERGUI** d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements également à tous les enseignants qui ont participé à ma formation, à tous les employés du département génie de l'environnement, et de l'école.

Je tiens à remercier notre ingénieure de laboratoire Melle **A. TOUAHRIA** qui m'a beaucoup aidée à réaliser ce modeste travail.

Je tiens également à remercier tous mes amis et mes camarades de la promotion, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la bonne réalisation de ce travail.

Un grand merci à ma mère, à mes deux chères sœurs **FATIHA** et **OUAFA** ainsi qu'à mes frères **MOHAMED**, **RIADE** et **BRAHIME** qui m'ont beaucoup soutenue.

Mes sincères remerciements vont aussi à mes amis et camarades de promotion, pour leur précieux soutien, sans oublier **Mme HAMIDA**, la secrétaire de notre département.

Enfin, tous mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

A mon père, paix à ton âme...

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : Généralité sur la pollution de l'air

I-1 Introduction	4
I-2 Composition de l'aire.....	4
I-3 Définition de la pollution de l'air.....	5
I-4 Structure de l'atmosphère.....	7
I-5 Structure de l'atmosphère terrestre.....	7
I-5-1 La Troposphère.....	7
I-5-2 La Stratosphère.....	8
I-6 Les principaux polluants, leurs sources et impacts.....	9
I-6-1 Polluants primaires.....	9
I-6-2 Polluants secondaires.....	9
I-7 Facteurs météorologiques influençant la dispersion des polluants.....	9
I-7-1 Conditions météorologiques.....	10
I-7-1-1 Influence du vent.....	10
I-7-1-2 La température de l'air.....	10
I-7-1-3 Les nuages.....	10
I-7-1-4 Le phénomène d'inversion de température	11

Chapitre II : la pollution par le dioxyde d'azote

II-1 introduction.....	13
II-2 Définition.....	13
II-3 Caractéristiques.....	13
II-4 Formation.....	14
II-4-1 NOx thermique.....	14
II-4-2 NOx carburants.....	16
II-4-3 NOx rapides.....	16
II-5 Sources.....	17
II-5-1 Les sources mobiles.....	17
II-5-1-1 Le transport routier.....	17

II-5-2 Les sources fixes.....	18
II-5-2-1 Le secteur du logement.....	18
II-5-2-2 Les émissions industrielles.....	18
II-5-3 Les sources naturelles.....	19
II-6 Impact sur la santé et l'environnement.....	19
II-6-1 Les effets sur la santé.....	19
II-6-2 Les effets sur l'environnement.....	19
II-7 Normes qualité de l'air.....	21

Chapitre III : la pollution par l'Ozone

III-1 Introduction.....	22
III-2 Propriétés physico-chimiques de l'ozone.....	22
III-3 L'ozone dans l'atmosphère terrestre.....	24
III-3-1 Cycle de l'ozone dans la stratosphère.....	24
III-3-2 Cycle de l'ozone troposphérique.....	25
III-4 Effet de L'ozone.....	29
III-4-1 Effets sur la santé.....	29
III-4-2 Effets sur les matériaux.....	30
III-5 Normes de protection.....	30

Chapitre IV Technique de prélèvement et méthodes d'analyse

IV-1 Technique de prélèvement et analyse de NO ₂	31
IV-1-1 Prélèvement et analyse en continu.....	31
IV-1-2 Prélèvement actif ponctuel : Méthode de Saltzman.....	33
IV-1-3 Prélèvement passif.....	34
IV-1-4 L'échantillonneurs Radiello.....	34
IV-1-5 La diffusion dans l'échantillon à symétrie radiale.....	36
IV-1-6 Paramètre influençant le débit d'échantillonnage.....	36
IV-1-6-1 Influence de la vitesse du vent.....	36
IV-1-6-2 Influence de la température.....	37
IV-1-6-3 Influence de l'humidité relative.....	37
IV-1-6-4 Influence de la durée d'exposition.....	37
IV-2 Technique de prélèvement et analyse d'O ₃	38
IV-2-1 Dosage automatique en continu.....	38
IV-2-2 Prélèvement passif.....	39
IV-2-2-1 Principe.....	39

Chapitre V : Méthodologie expérimentale

V-1 Sites de prélèvement étudiés.....	40
V-1-1 Sites urbains.....	40
V-1-2 Sites semi-urbains.....	41
V-2 Campagnes de mesure.....	44
V-3 Mode de prélèvement et d'analyse des polluants étudiés.....	45
V-3-1 Mode de prélèvement.....	45
V-3-1-1 Echantillonnage passif de NO ₂ et O ₃ par tube RADIELLO	45
✓ La cartouche chimiadsorbante.....	45
✓ Le corps diffusif bleu	45
✓ La plaque de support	46
V-3-1-2 Préparation du tube passif.....	46
V-3-1-3 Procédure de mise en place.....	46
V-3-2 Analyse des échantillons	47
V-3-2-1 Analyse de NO ₂	47
V-3-2-1-1 Dosage des nitrites	47
a) Réactifs utilisés	47
b) Préparation des réactifs.....	47
c) Courbe d'étalonnage.....	47
d) Calcul des teneurs atmosphériques.....	48
V-3-2-2 Analyse des échantillons d'O ₃	49
a) Réactifs utilisés	49
b) Préparation de la solution de MBTH	49
c) Courbe d'étalonnage.....	49
d) Calcul des teneurs atmosphériques.....	50

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI-1 Présentation et interprétation des résultats de NO ₂	51
VI-2 Discussion des résultats obtenus pour les sites urbains.....	54
VI-3 Comparaison des résultats obtenus par rapport aux normes.....	55

VI-3-1 Par rapport à la moyenne annuelle	56
VI-3-2 Par rapport à la moyenne journalière.....	56
VI-3-3 Par rapport à la moyenne horaire	57
VI-4 Comparaison des teneurs atmosphériques en NO ₂ avec d'autres résultats	57
VI-5 Présentation et Interprétation des résultats d'O ₃	58
VI-6 : Evaluation des teneurs atmosphériques moyennes en O ₃	60
VI-7 Comparaison des teneurs en O ₃ mesurées pour les durées d'exposition de 8 h et 24 h...	62
VI-8 Etude comparative.....	64
Conclusion générale	65

Référence bibliographiques

Liste des abréviations

NO_x : Oxydes d'azote

NO₂ : Dioxyde d'azote

NO : Monoxyde de carbone

CO : Monoxyde de carbone

CO₂ : Dioxyde de carbone

SO₂ : Dioxyde de soufre

O₃ : L'Ozone

PAN : peroxyacétylnitrate

TEA : triéthanolamine

TA : Tenax

OMS : Organisation mondiale de la santé

Liste des figures

Figure I-1: Les différentes couches de l'atmosphère terrestre	7
Figure I-2: Variation de la température et de la pression en fonction de l'altitude	8
Figure I-3 : Cas d'inversion de température (a) stable (b) instable.....	11
Figure I-4 : Conséquence d'une inversion de température	12
Figure II-1 : Différents chemins de formation des NOx pendant la combustion	14
Figure II-2 : équilibre thermodynamique entre NO et NO2 d'un gaz contenant 500 ppm de NO2, 5% d'O2 et 10% d'eau	16
Figure II-3 : transformation chimique des NOx de l'atmosphère	20
Figure III-1: Potentiels d'oxydation de divers composés oxydants	23
Figure III-2 : A. Rôle de l'ozone dans l'absorption du rayonnement solaire dans l'atmosphère. B. Cycle simplifié de l'ozone dans la stratosphère. Intervention du rayonnement solaire et des composés chlorofluorocarbonés (CFC)	24
Figure III-3 : Cycle de l'ozone troposphérique	25
Figure III-4 : Evolution diurne de l'ozone en milieu urbain et rural.....	27
Figure IV-1 : Schéma de principe d'un analyseur de NO _x	33
Figure IV-2 : Schéma du modèle de diffusion sur un échantillonneur passif	35
Figure IV-3 : Analyseur d'ozone par absorption UV.....	38
Figure V-1: Localisation des différents sites de prélèvement à Alger	41
Figure V-2: Site S1, Poste de prélèvement à l'école Nationale Polytechnique d'Alger.....	42
Figure V-3: Site S2, Poste de prélèvement à CHERARBA.....	42
Figure V-4: Site S3, Poste de prélèvement à Bab Ezzouar (Cité Universitaire).....	43
Figure V-5: Site S4, Poste de prélèvement à La Glacière.....	43
Figure V-6: Site S4, Poste de prélèvement à Baraki	44
Figure V-7: Cartouches absorbantes	45
Figure V-8 : Corps diffusif Radiello code 120-1	45
Figure V-9 : Plaque de support	46
Figure V-10: Courbe d'étalonnage des nitrites, DO = f(C).....	48
Figure V-11 : Courbe d'étalonnage d'O ₃ DO = f(m).....	50
Figure VI-1 : Variation des teneurs atmosphériques en NO ₂	52
Figure VI-2 : Teneurs moyens mesurés sur l'ensemble des sites étudiés	52
Figure VI-3 : Comparaison des teneurs en NO2 selon le type de site	53
Figure VI-4: Variation des teneurs atmosphériques en NO2 (1ère Campagne)	54
Figure VI-5: Variation des teneurs atmosphériques en NO2 (2ème Campagne).....	55

Figure VI-6 : Comparaison des teneurs en NO ₂ en µg/m ³ avec la norme annuelle de l’OMS	56
Figure VI-7 : Comparaison des teneurs en NO ₂ en µg/m ³ avec la norme journalière de l’OMS	56
Figure VI-8 : Comparaison des teneurs en NO ₂ en µg/m ³ avec la norme horaire de l’OMS ..	57
Figure VI-9 : La quantité massique moyenned’O ₃ piégée pour les différentes durées d’exposition.....	59
Figure VI-10 : Teneurs en O ₃ mesurées pour une durée d’exposition de 8 heures.....	60
Figure VI-11 : Teneurs en O ₃ mesurées sur vingt-quatre heures	61
Figure VI-12 : Comparaison des teneurs en O ₃ mesurées pour les durées d’exposition de 8h et 24h.....	62
Figure VI-13 : Evolution des teneurs en O ₃ sur 8h par rapport la norme OMS.....	64

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Principaux constituants chimiques gazeux de l'atmosphère.....	5
Tableau I-2 : Principaux Constituants de l'air pur.....	6
Tableau II-1 : Les émissions de NO _x suivant la qualité du moteur.....	18
Tableau II-2 : Résumé les seuils fixes ou recommandations régissant les teneurs atmosphériques en NO ₂	21
Tableau III-1 : Les principales normes réglementant les expositions à l'ozone.....	30
Tableau V-1 : Caractéristiques des sites étudiés.....	41
Tableau V-2: Variation ces concentrations en fonction des densités optiques.....	48
Tableau V-3: Variation Des Concentrations en Fonction des Densité Optique.....	50
Tableau VI-1 : Teneurs atmosphériques du NO ₂ en (µg/m ³) mesurées en différents sites d'Alger.....	51
Tableau VI-2 : Résultats des teneurs atmosphériques en NO ₂ des sites urbains.....	54
Tableau VI-3 : Teneurs en NO ₂ en µg/m ³ mesurées par le réseau SAMASAFIA.	57
Tableau VI-4 : Les quantités d'O ₃ massiques piégées pour une durée d'exposition de 8h....	58
Tableau VI-5 : Les quantités d'O ₃ massiques piégées pour une durée d'exposition de 24h...58	
Tableau VI-6 : Teneurs atmosphériques en O ₃ sur 8 heures.....	60
Tableau VI-7 : Teneurs atmosphériques en O ₃ sur 24heures.....	61
Tableau VI-8 : Teneurs massiques en O ₃ sur 8heures et sur 24heures.....	62

« *Introduction générale* »

Introduction générale

L'air est un élément primordial à la vie. Il est composé de 78 % d'azote, de 21% d'oxygène et de 1% d'autres gaz. Bien que connue de longue date, la pollution atmosphérique n'a pris une place importante dans la vie sociale qu'à partir des années 1950, marquées par une série d'épisodes majeurs de pollution ("smog" londonien en 1952, accident de SEVESO en 1976, etc.). Les décennies suivantes ont alors été ponctuées par la prise de conscience des risques sanitaires liés à la pollution atmosphérique et des mesures de prévention qu'ils impliquent.

En 2012 OMS estimait à 3,7 millions le nombre de décès prématurés dus à la pollution atmosphérique. Dans ses nouvelles estimations, ce nombre s'élèverait à plus de 7 millions en 2020 à l'échelle mondiale. Ces chiffres confirment que la pollution de l'air est désormais le principal risque environnemental pour la santé dans le monde. On pourrait sauver des millions de vies en luttant contre la pollution de l'air [1].

En effet, l'atmosphère terrestre est un immense réacteur chimique où se déroulent d'innombrables réactions, et en raison du nombre et de la complexité de ces réactions il est difficile d'identifier et de quantifier tous les nouveaux polluants atmosphériques [2].

Les phénomènes de pollution atmosphérique présentent donc de multiples facettes. Ils se manifestent à tous les niveaux: à l'intérieur des locaux (par exemple: cuisinières à gaz, revêtements de sol, ...), à l'échelle locale (environnements urbains et industriels), régionale et continentale (pollution photochimique par l'ozone : O_3 , pluies acides...) ou planétaire (effet de serre, couche d'ozone...) [1].

Les composés issus directement des activités humaines sont qualifiés de primaires. Il s'agit notamment de dioxyde de soufre (SO_2), de monoxyde d'azote (NO), de monoxyde de carbone (CO), de composés organiques volatiles (COV) ou de dioxyde de carbone (CO_2). Certains d'entre eux réagissent plus ou moins rapidement dans l'atmosphère pour former de nouveaux composés dits secondaires dont les compositions et les effets sur l'environnement peuvent être très différents. Dans la troposphère, les masses d'air sont fortement mélangées, ce qui augmente les contacts entre les différentes espèces chimiques et favorise donc la formation des polluants secondaires [3].

Les polluants primaires NO_x, COV et CO issus en milieu urbain principalement du trafic routier subissent dans l'atmosphère, sous l'effet des radiations ultraviolettes solaires, des transformations photochimiques qui donnent naissance à un mélange de polluants gazeux à caractère oxydant et irritant qu'on regroupe sous le terme de pollution photooxydante. Dans cette forme de pollution, l'ozone est le constituant principal et en constitue de ce fait le meilleur indicateur. Or la présence d'ozone dans l'atmosphère n'est pas un phénomène nouveau, l'ozone est à faible teneur un constituant naturel de la troposphère.

L'ozone est donc un polluant secondaire qui, en raison de son pouvoir oxydant très élevé, provoque des effets néfastes pour la santé humaine en agissant sur les voies respiratoires. Il endommage la végétation même à des expositions de courte durée [4]

La pollution par le NO₂ est difficile à maîtriser, en raison d'une part de la complexité des réactions photochimiques mises en jeu, et d'autre part, à cause des sources d'émission de ses précurseurs le NO et les COV qui augmentent sans cesse.

Les conclusions d'une évaluation menée en 2013 par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) de l'OMS ont montré que la pollution de l'air extérieur était carcinogène. Le dioxyde d'azote par exemple est non seulement un oxydant mais aussi un gaz très irritant. Il provoque des irritations des voies respiratoires qui peuvent être graves chez les personnes sensibles, les enfants et les personnes âgées.

C'est en présence d'une pollution photochimique qu'on mesure les teneurs en NO₂ les plus élevées. Dans pareille situation ses effets sur la santé se conjuguent à ceux de l'ozone pour donner un important potentiel de nuisance. Les végétaux sont aussi touchés par la pollution photochimique, les forêts sont fragilisées en milieu pollué et les rendements des cultures sont sensiblement diminués.

Généralement, le dioxyde d'azote et l'ozone sont des polluants qui sont surveillés en permanence et tous les réseaux de surveillance sont équipés d'analyseurs automatiques [5].

Ces dernières années, on assiste de plus en plus à un nouveau mode de suivi du NO₂ et d'ozone qui n'utilise plus des analyseurs de mesure en continu, mais qui s'oriente vers des mesures ponctuelles sur une vaste région. C'est la technique qui utilise l'échantillonnage passif sur des tubes à diffusion suivie d'analyse et dosage en laboratoire [5]. Le tube à diffusion est un outil de mesure simple, utilisé, en particulier par les réseaux de surveillance

de la qualité de l'air, pour connaître la répartition spatiale d'un polluant sur une agglomération. Il constitue un bon complément à la surveillance en continu réalisée à l'aide d'analyseurs automatiques.

L'utilisation de ce type d'échantillonnage est très commode (ne nécessite pas de pompe d'aspiration et donc pas d'alimentation électrique) et son prix de revient peu élevé permet une large couverture des zones à étudier ainsi qu'une bonne représentativité de l'information récoltée. La méthode présente une sensibilité suffisante et aboutit à des performances de précision qui ne diffèrent pas de ceux obtenus par d'autres méthodes d'échantillonnage.

Pour l'Algérie, où les réseaux de surveillance ne sont pas encore développés et où on ne dispose que de très peu de données sur les polluants de l'air, cette méthode est idéale pour avoir les premières informations de base sur la qualité de l'air qui ne cesse de se dégrader.

Dans notre pays, le problème de la pollution atmosphérique en milieu urbain se pose à toutes les villes, mais il l'est encore plus pour le cas de l'agglomération d'Alger. Avec plus de 3 millions d'habitants, la capitale concentre un grand nombre d'activités anthropiques dont un trafic routier de plus de 1,2 million de véhicules, soit environ le **1/5** du parc automobile national.

La majorité des activités de transport de personnes et de marchandises se font par route, ce qui induit de très fortes émissions de polluants gazeux et en particulier des NO_x [6]. Plusieurs études antérieures [7], ont montré qu'en milieu urbain, la principale source de pollution de l'air est la densité du trafic routier qui a connu ces dernières années une croissance vertigineuse (augmentation du parc automobile de 20 % sur les deux dernières années).

Devant cette situation, on s'est intéressé dans cette étude à l'évaluation de la contamination de l'air par les polluants NO₂ et O₃ dans la vaste région d'Alger. L'interprétation des résultats permettra de distinguer les zones de la ville de grandes concentrations qui doivent faire l'objet d'une surveillance accrue.

Chapitre I

*« Généralité sur la pollution de
l'air »*

I-1 Introduction

L'air constitue le premier des éléments nécessaires à la vie. Chaque jour, environ 15 000 litres d'air transitent par nos voies respiratoires.

L'homme introduit dans l'atmosphère des substances ayant des conséquences préjudiciables à la santé et à l'environnement. Ces éléments perturbateurs sont émis par des sources fixes ou mobiles : installations de combustion, activités domestiques, industrielles, agricoles, transport des personnes et des marchandises.

Les effets de la pollution de l'air se manifestent à tous les niveaux : à l'intérieur des locaux (cuisinières à gaz, revêtements de sol..., le tabagisme joue ici un rôle particulier et important), à l'échelle locale (environnements urbains et industriels), régionale et continentale (pollution photochimique par l'ozone, pluies acides...) ou planétaire (effet de serre...) [8].

I-2 Composition de l'air :

L'air, principalement concentré dans la troposphère, est composé essentiellement de constituants majeurs qui sont l'azote et l'oxygène et l'argon. En pourcentage, l'air propre et sec est constitué de 78,084% d'azote, 20,948% d'oxygène et 0,934% d'argon. D'autres gaz mineurs, parmi lesquels les principaux sont le dioxyde de carbone (CO_2), la vapeur d'eau (H_2O), le méthane (CH_4), l'ozone (O_3), l'oxyde nitreux et l'hydrogène, montrent des concentrations variables dans l'espace et dans le temps et jouent un rôle primordial dans l'environnement.

Actuellement certains de ces derniers subissent des augmentations importantes de concentrations engendrées par les activités humaines (tableau I-1). Ces augmentations provoquent des modifications dans la distribution globale des gaz en traces d'où un impact important sur notre environnement.

A ces composants s'ajoutent de nombreux gaz polluants, des poussières et particules microscopiques [7]. La composition chimique de l'atmosphère actuelle est donnée dans le tableau I-1.

Tableau I-1 : Principaux constituants chimiques gazeux de l'atmosphère [10]

Nature du gaz	Pourcentage en volume par rapport à l'air sec (%)
Air sec	100
N ₂	78,084
O ₂	20,948
CO ₂	0,0370
H ₂ O	Variable
Ar	0,934
Ne	1,818 .10 ⁻³
He	5.2.10 ⁻⁴
Kr	1,1 .10 ⁻⁴
Xe	9.10 ⁻⁶
CH ₄	≈1,7.10 ⁻⁴
NH ₃	0,1 à 1.10 ⁻⁷
N ₂ O	3,15.10 ⁻⁵
NO ₂	≈1.10 ⁻⁷
HNO ₃	2 .10 ⁻⁶
O ₃	2 à 200.10 ⁻⁶
SO ₂	2.10 ⁻⁸
H ₂ S	2.10 ⁻⁸
PAN (Péroxy- Acétyl Nitrate)	6.10 ⁻⁷
COV (composés organiques volatils)	≈0,1 à 1.10 ⁻⁶

A ces composants s'ajoutent de nombreux gaz polluants, des poussières et particules microscopiques.

I-3 Définition de la pollution de l'air :

De par sa nature complexe, la pollution atmosphérique fait l'objet, suivant les pays et parfois suivant les divers organismes qui en ont la charge dans un même pays, de plusieurs définitions différentes.

Certaines reposent sur le principe que toute modification de la composition normale de l'air est une pollution atmosphérique, d'autres y ajoutent des notions de gênes ou de nocivité dues aux composés anormaux qui ont modifié cette composition. De même, la présence de polluants d'origine naturelle (volcans, érosion,...) peut, selon certains organismes être

considérés comme une pollution atmosphérique tandis que d'autres préfèrent ne parler que de polluants liés à l'activité humaine.

Celle du Conseil de l'Europe dans sa déclaration de mars 1968: "Il y a pollution atmosphérique lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans la proportion de ses composants est susceptible de provoquer un effet nocif, compte tenu des connaissances scientifiques du moment, ou de créer ou une nuisance ou une gêne."

Celle du Parlement Français proposée par la loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE) (loi n°96-1236 du 30 décembre 1996) : "L'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives"[11].

En Algérie, la pollution atmosphérique est définie, dans l'article n°03 de la loi n°03-10 du 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable, comme suit : « Pollution de l'atmosphère: L'introduction de toute substance dans l'air ou l'atmosphère provoquée par l'émanation de gaz, de vapeurs, de fumées ou de particules liquides ou solides susceptible de porter préjudice ou de créer des risques au cadre de vie, santé ou la sécurité publique ou à nuire aux végétaux, à la production agricole et aux produits agroalimentaires, à la conservation des constructions et monuments ou au caractère des sites»[12]. Le tableau I-2 résume la composition d'un air pur.

Tableau I-2 : Principaux Constituants de l'air pur [13].

Espèce	Symbole	Fraction molaire
Azote	N ₂	780000 ppmv*
Oxygène	O ₂	210000 ppmv
Argon	Ar	9300 ppmv
Dioxyde de carbone	CO ₂	365 ppmv
Ozone	O ₃	1ppbv** -10 ppmv
Méthane	CH ₄	1,8 ppmv
Protoxyde d'azote	N ₂ O	314 ppbv

* ppmv : parties par million

**ppbv : parties par billion (milliard)

I-4 Structure de l'atmosphère

L'atmosphère est un mélange de gaz et de particules qui entourent le globe. Vue de l'espace, elle forme une fine couche de lumière bleue foncée sur l'horizon.

L'atmosphère est constituée de couches qui forment des anneaux autour de la terre. Elle s'étend sur quelques centaines de kilomètres d'altitude, mais elle est confinée en majeure partie sur une hauteur de 50 kilomètres au-dessus de la surface terrestre [14].

I-5 Structure de l'atmosphère terrestre :

L'atmosphère terrestre se compose de plusieurs "couches", dont chacune possède des caractéristiques propres liées à sa composition, sa pression et sa température.

Elle constitue une enveloppe protectrice pour notre planète et, pour de multiples raisons, elle y joue un rôle fondamental dans le maintien de la vie [15].

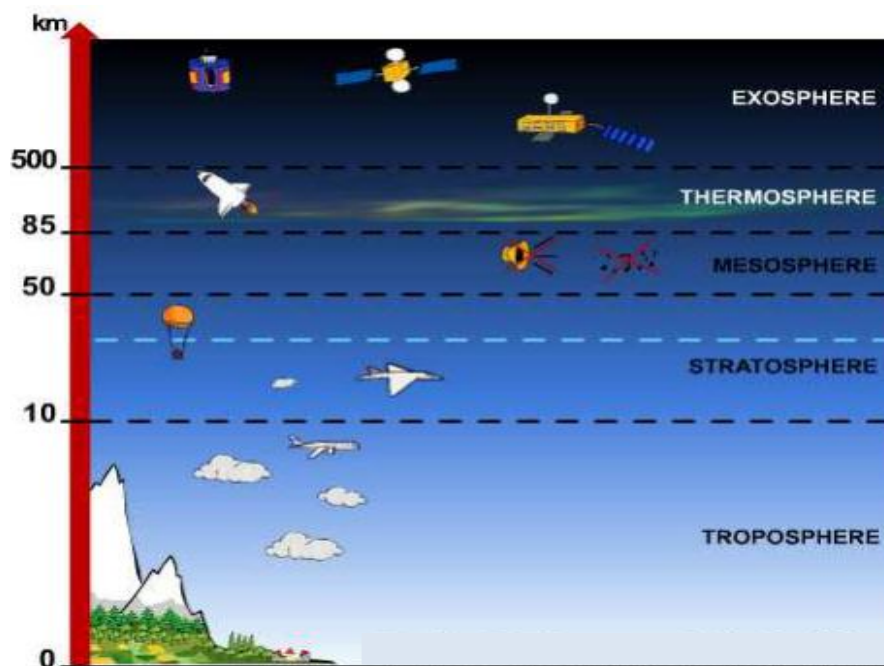


Figure I-1: Les différentes couches de l'atmosphère terrestre

I-5-1 La Troposphère :

C'est la couche inférieure de l'atmosphère terrestre, comprise entre la surface de la Terre et la stratosphère. C'est dans la troposphère que se manifestent les phénomènes météorologiques.

Cette couche s'élève à une altitude d'environ 11 km au-dessus des pôles et peut atteindre jusqu'à 16 km au-dessus des régions équatoriales. La tropopause représente la limite entre la troposphère et la stratosphère [16].

La troposphère est pratiquement transparente au rayonnement solaire. Elle est chauffée par la surface terrestre et les océans. Les températures les plus hautes se trouvent donc près de la surface terrestre. La température décroît ensuite avec l'altitude par dilatation adiabatique (puisque la pression diminue avec l'altitude) au taux d'environ $6,5^{\circ}\text{C}$ par kilomètre (figure I-2). Le profil vertical de la température atmosphérique est un facteur très important pour les régimes de temps et le climat. Il contrôle les mouvements verticaux de l'air, il détermine l'existence des nuages et des pluies, il influe sur la visibilité et il règle le niveau de pollution de la surface terrestre [17].

I-5-2 La Stratosphère :

Elle représente une couche supérieure de l'atmosphère, qui commence à une altitude de 13 à 19 km et s'étend jusqu'à presque 50 km. La stratosphère est comprise entre la troposphère et la mésosphère. Dans la partie inférieure de la stratosphère, la température reste pratiquement constante. Cependant, dans la partie supérieure, elle augmente rapidement avec l'altitude en raison de l'absorption de la lumière du Soleil par l'ozone. La stratosphère est pratiquement dépourvue de nuages ou d'autres phénomènes météorologiques. C'est dans la stratosphère qu'on retrouve la couche d'ozone qui absorbe les rayonnements UV de courtes longueurs d'onde [16].

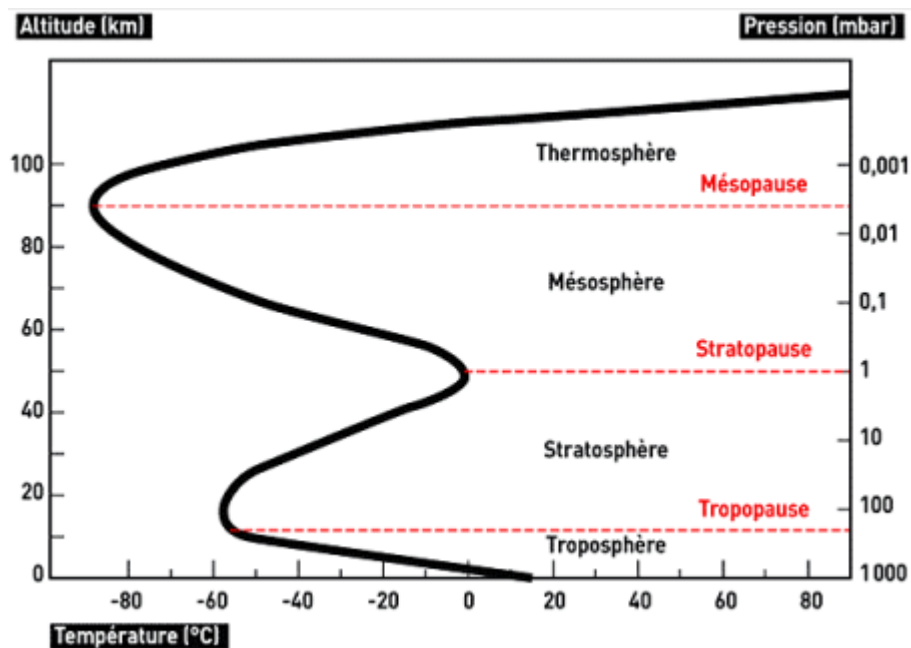


Figure I-2: Variation de la température et de la pression en fonction de l'altitude [18]

I-6 Les principaux polluants, leurs sources et impacts :

Les principaux polluants atmosphériques se classent dans deux grandes familles bien distinctes : les polluants primaires et les polluants secondaires.

I-6-1 Polluants primaires :

Les polluants primaires sont directement issus des sources de pollution, qu'elles soient d'origine industrielle ou automobile. On y trouve des gaz tels que [19]:

- Les oxydes d'azote (NO_x).
- Les oxydes de carbone (CO).
- Les composés organiques volatils (COV).
- Les particules (PM₁₀ et PM_{2,5} .contenant ou non des composés métalliques (Fer, plomb, cadmium...) ou organiques
- Les oxydes de soufre (SO₂ et SO₃).

ainsi que les particules fines en suspension dans l'air (PM₁₀ et PM_{2,5} .contenant ou non des composés métalliques (Fer, plomb, cadmium...) ou organiques.

Les métaux présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement: plomb (Pb), mercure (Hg), zinc (Zn), nickel (Ni), arsenic (As), cadmium (Ca), manganèse (Mn), etc... proviennent de la combustion des charbons, pétroles, ordures ménagères et de certains procédés industriels particuliers (sidérurgie, métallurgie-raffinage de métaux, cimenteries, etc.) ainsi que du trafic routier (cas du Pb)

I-6-2 Polluants secondaires :

On y trouve en particulier l'ozone. Il est un polluant dit « secondaire » car il n'est pas directement rejeté dans l'atmosphère par les activités humaines.

D'autres polluants secondaires sont les anions sulfates et nitrates qui proviennent de la transformation dans l'atmosphère des polluants gazeux NO_x et SO₂ [20].

I-7 Facteurs météorologiques influençant la dispersion des polluants

Les concentrations et la distribution spatio-temporelle des polluants ne sont pas seulement déterminées par les sources et les transformations physico-chimiques. Elles le sont aussi par des paramètres physiques qui relèvent de la dynamique atmosphérique.

Un épisode de pollution est observé lorsque [21]:

- ✓ Les émissions de polluants sont importantes
- ✓ La météo est défavorable.

Il existe quatre situations météorologiques favorisant les phénomènes de pollution :

- ✓ Absence de vent ou vent faible
- ✓ Chaleur et lumière
- ✓ Absence de pluies
- ✓ Couche d'inversion basse

I-7-1 Conditions météorologiques

I-7-1-1 Influence du vent :

Le vent tend à disperser la pollution surtout en absence de relief. Plus le vent est fort, plus la pollution se disperse rapidement. En zone montagneuse, si les polluants rencontrent une barrière montagneuse, la pollution peut alors retourner en arrière et revenir sur son site d'origine. Dans ce cas il n'y a pas dispersion des polluants mais accumulation, c'est le cas des villes situées dans des cuvettes en montagne [21].

I-7-1-2 La température de l'air :

A la base du mouvement de l'air est la température qui a des valeurs différentes à la surface du sol due à des caractéristiques thermiques différentes et à des variations d'emménagement de la chaleur solaire. Alors que les différences de température sur de grandes surfaces déterminent la production des vents, celles qui se produisent sur des surfaces restreintes provoquent de petits courants horizontaux ou seulement un déplacement vertical.

Le plus important phénomène dû à la température est la convection sur la verticale, qui représente l'ascension de l'air d'une couche inférieure de l'atmosphère voisine du sol, à la suite de son échauffement par le soleil. Ce phénomène a lieu à cause du gradient thermique de l'air en continuelle baisse avec l'altitude (approximativement de $0,7^\circ$ par 100 m). La convection ascendante représente un des phénomènes les plus importants de l'auto-purification ; dans ce courant sont entraînées, en même temps que l'air, les impuretés évacuées par différentes sources de pollution. De cette manière, le volume d'air dans lequel se réalise la dilution augmente [22].

I-7-1-3 Les nuages :

L'existence d'un plafond compact et stagnant de nuages à une altitude peu élevée crée un espace fermé dans lequel la dilution des impuretés ne se produit plus dans des conditions satisfaisantes.

Plus cela dure et plus cela se répète souvent au cours de l'année, plus la pollution est grande. Il existe des années et des périodes où les nuages se trouvent fréquemment à faible altitude empêchant le phénomène d'auto-purification.

Ces sortes de zones se rencontrent surtout dans les régions nordiques et montagneuses pendant les périodes froides de l'année. En revanche, les nuages en mouvement qui ne couvrent que partiellement une région peut entraîner les impuretés, réalisant ainsi une auto-purification [22].

I-7-1-4 Le phénomène d'inversion de température :

Habituellement, la température de l'air diminue avec l'altitude. L'air pollué près du sol est plus chaud et moins dense que les couches d'air supérieur. Il monte alors sous l'action de la poussée d'Archimède. Les polluants se dispersent ainsi verticalement. Cependant, il peut se produire un phénomène appelé inversion de température qui consiste à piéger une masse d'air froid sous une masse d'air plus chaud. Il se crée dans deux situations. Le cas stable, pour lequel il y a une inversion de température (Figure I-3-a) est un phénomène contribuant à une augmentation de la pollution au niveau du sol. Il se produit plutôt l'hiver, par de belles journées peu ventées qui suivent une nuit claire et froide. Le sol s'est refroidi de façon importante pendant la nuit, la masse d'air qui se trouve près du sol (plus froide et plus lourde) ne peut alors s'élever et se disperser dans l'atmosphère. La température, à quelques centaines de mètres d'altitude, est alors supérieure à celle mesurée au niveau du sol, les polluants se trouvent bloqués sous un « couvercle » d'air chaud, appelé couche d'inversion. Le phénomène d'inversion peut durer de quelques heures à plusieurs jours. Pour la deuxième situation appelée cas instable (Figure I-3-b), la température de l'air diminue avec l'altitude jusqu'à une certaine hauteur, puis augmente avec l'altitude dans les couches supérieures. Nous rappelons qu'en altitude il existe en permanence une couche d'inversion qui se situe donc au-dessus de la couche instable quand elle existe [23].



Figure I-3 : Cas d'inversion de température (a) stable (b) instable

La Figure I-4 présente les conséquences sur les panaches de cheminées pour les deux types d'inversion précédents. Dans un cas d'inversion les polluants sont piégés à basse altitude.

Dans le premier cas un couvercle de pollution se forme et bloque les polluants émis à plus basse altitude. Dans le deuxième cas, la cheminée se trouve sous la couche d'inversion de température, alors la fumée qui s'en échappe est freinée par la couche d'air chaud et stable en altitude, et se rabat vers le sol. Dans une telle situation, l'air de la couche inférieure se charge de polluants [23].

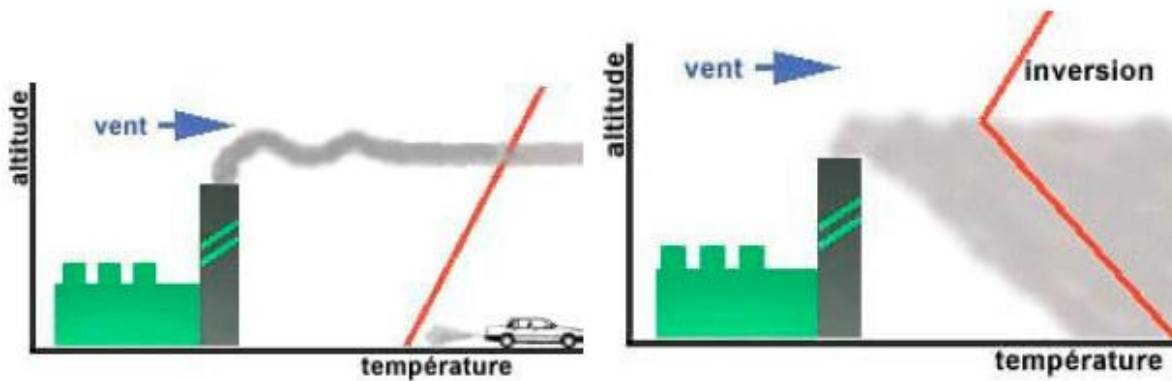


Figure I-4 : Conséquence d'une inversion de température

L'inversion de température est un phénomène naturel qui habituellement n'engendre pas de conséquences néfastes. Cependant, si une inversion se produit dans une grande ville polluée, elle provoque une augmentation rapide de la concentration des polluants au niveau du sol et occasionne des pointes de pollution sur de larges zones géographiques, appelées épisode de pollution généralisée [23].

Chapitre II

*« La pollution par le dioxyde
d'azote »*

II-1 introduction

Le dioxyde d'azote est présent partout, à l'extérieur comme dans les locaux. Il est produit de plusieurs façons. Les cas les plus simples sont lors de la production industrielle de l'acide nitrique ou lors de l'attaque des métaux par l'acide nitrique. Mais son origine principale est la combustion à l'air libre (présence de N_2 dans l'air). Ainsi tous les procès à haute température et la combustion dans les moteurs des véhicules produit des NO_x [24].

II-2 Définition

Le dioxyde d'azote est un composé chimique de formule NO_2 . Il s'agit d'un gaz brun-rouge toxique suffocant à l'odeur âcre et piquante caractéristique. C'est un précurseur de la production industrielle de l'acide nitrique HNO_3 et un polluant majeur de l'atmosphère terrestre produit par les moteurs à combustion interne et les centrales thermiques ; il est responsable à ce titre du caractère eutrophisant des pluies acides non soufrées (le NO_2 combiné à l'ozone troposphérique anthropique forme des nitrates très solubles dans l'eau). Il est aussi responsable de la présence d'acide nitrique (où ce dernier se forme par hydratation du NO_2) [25].



II-3 Caractéristiques

Le dioxyde d'azote(NO_2) présente une odeur âcre déplaisante. C'est un agent oxydant, il donne, par réaction avec l'air, de l'acide nitrique, une substance corrosive, et des nitrates organiques dont l'effet est toxique. Il participe aussi aux réactions atmosphériques qui produisent l'ozone au sol, l'un des principaux constituants de la pollution photochimique. Le NO_2 est aussi un précurseur de nitrates, lequel augmente la quantité de particules en suspension respirables dans l'air. Il est soluble dans l'eau et se dissocie facilement sous le rayonnement UV [26].

II-4 Formation :

La formation de NO_x se fait, au cours de la combustion, selon trois chemins réactionnels, chacun ayant ses propres caractéristiques (Figure II-3):

- 1) Formation thermique des NO_x par réaction de l'azote et de l'oxygène de l'atmosphère à haute température : "NO_x thermique".
- 2) Oxydation des dérivés azotés contenus dans les carburants : "NO_x carburants".
- 3) Réaction des intermédiaires hydrocarbures oxydés formés au cours de la combustion avec l'azote atmosphérique: "NO_x rapides".

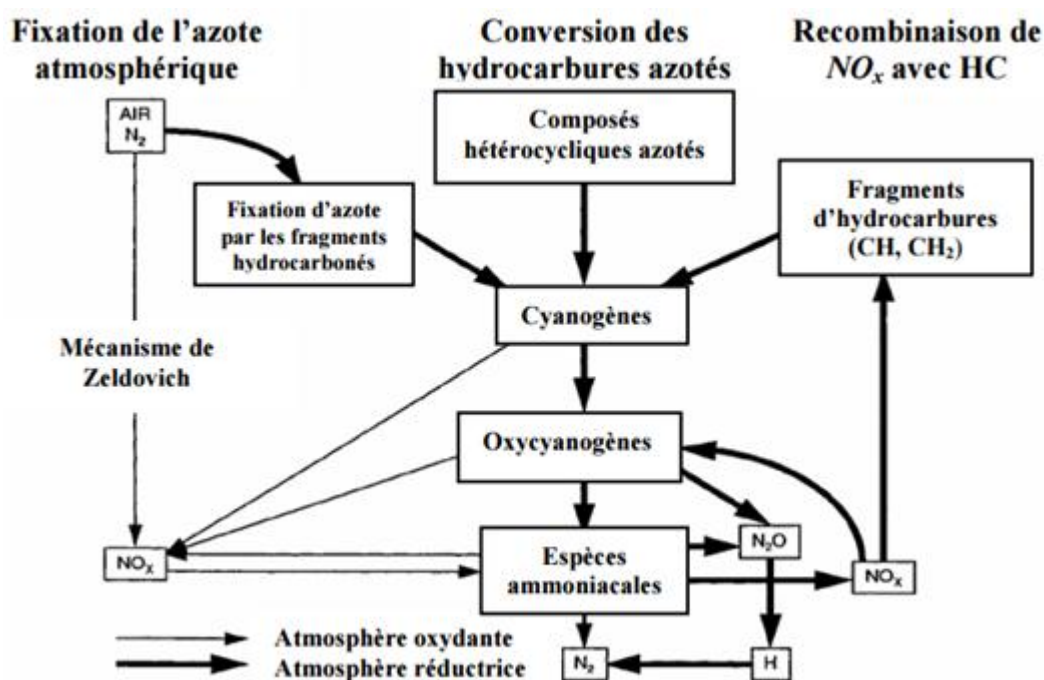


Figure II-1 : Différents chemins de formation des NO_x pendant la combustion [27]

II-4-1 NO_x thermique

La majorité de NO est formée par réaction entre l'azote et l'oxygène selon le mécanisme établi par Zeldovich (1946):



Ce mécanisme propose une réaction en chaîne des atomes O* et N* activés (équations (II-2) et (II-3)). La quantité de NO produit dans la combustion dépend de la quantité de N₂ et

d'O₂ présents dans les produits de la combustion et de la température. Elle n'est pas directement liée à la nature du combustible. La vitesse de production de NO selon le mécanisme de Zeldovich est donnée avec une bonne exactitude selon

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k [\text{O}^*][\text{N}_2] \quad (\text{II-5})$$

Avec $k = 1.8 \times 10^{11} \exp(-38370/T) \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (T en K) comme proposé par Miller et Bowman (1989) [28]. Comme indiqué, la vitesse de formation de NO augmente exponentiellement avec la température et augmente avec la concentration d'oxygène O* et de N₂.

Ainsi, la formation de NO_x thermique est rapide dans les zones de flamme où la température est élevée et où la concentration en hydrocarbures est faible. L'équation (II-5) montre que la formation de NO est contrôlée essentiellement par la réaction (II-2).

Elle montre aussi l'importance à la fois de la température et de la concentration en oxygène atomique. Le mécanisme radicalaire en chaîne de Zeldovich est le mécanisme le plus important dans les conditions classiques de fonctionnement des moteurs.

La conversion de NO en NO₂ se fait à basse température au moment du passage des gaz d'échappements dans l'atmosphère. Cette réaction est donnée par l'équation (II-6).



Le rapport NO/NO₂ dans l'atmosphère polluée est selon certains auteurs de 10/1, comme calculée à partir de données cinétiques par [29].

Cependant, il existe un équilibre entre NO et NO₂ dans l'air. La courbe d'équilibre NO₂ ↔ NO en présence de 5% d'oxygène et de 10% d'eau est montrée Figure II-2.

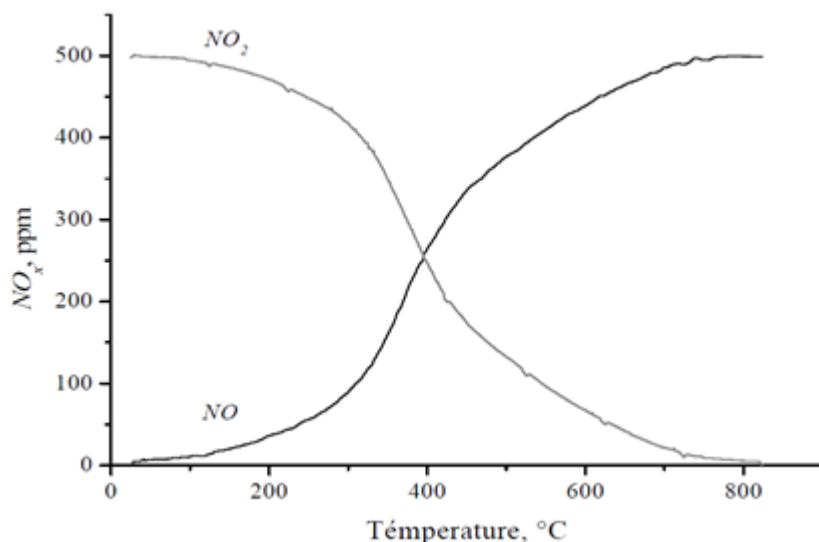


Figure II-2 : équilibre thermodynamique entre NO et NO₂ d'un gaz contenant 500 ppm de NO₂, 5% d'O₂ et 10% d'eau [29]

On constate qu'à hautes températures (> 600°C) les NO_x sont presque exclusivement sous la forme de NO. A environ 400°C le mélange devient équimolaire.

Si la température diminue, NO₂ devient très largement majoritaire.

II-4-2 NO_x carburants

Les dérivés azotés des hydrocarbures sont la source principale des NO_x lors de la combustion des pétroles lourds, du charbon et du coke. La formation des NO_x est décrite de la manière suivante :



Où C(N) correspond à l'azote contenu dans les résidus carbonés et I(N) à l'azote contenu dans des espèces intermédiaires telles que CN, HCN, NH ou NH₂. Dans les conditions d'atmosphère réductrice, les composés hydrocarbures azotés localisés autour des particules ou des gouttelettes enflammées sont transformés en composés azotés tels que HCN ou NH₃.

Ces derniers sont alors rapidement oxydés en NO qui est ensuite réduit par les espèces hydrocarbonées ou les résidus provenant du charbon [30].

II-4-3 NO_x rapides

Les fragments hydrocarbonés tels que C, CH, CH₂ peuvent réagir avec l'azote de l'atmosphère dans des conditions réductrices (riches en hydrocarbures) pour former des

espèces telles que NH, HCN, H₂CN, et CN. Celles-ci sont oxydées en NO dans la zone de flamme pauvre en hydrocarbures. Ce mécanisme n'est responsable que de la formation d'une faible partie de l'ensemble des NO_x, mais le contrôle de cette réaction est important lorsqu'on cherche à atteindre les taux d'émissions de NO_x les plus bas possibles [31].

II-5 Sources :

Toute substance brûlée en présence d'air donne des oxydes d'azote (NO_x), qui produit notamment le NO₂. Hormis les émissions d'oxyde d'azote d'origine naturelle (feux de forêts, orages...), on distingue les sources fixes (installations de combustion, incinérateurs, chauffage domestique) et les sources mobiles (liées en grande partie aux transports) qui sont d'origine humaine [32].

II-5-1 Les sources mobiles :

II-5-1-1 Le transport routier :

Le transport routier est la principale source de dioxyde d'azote dans les agglomérations. Dans les villes on peut avoir jusqu'à 80% de NO_x provenant du trafic routier [33].

Si le perfectionnement du rendement des moteurs et l'amélioration de la qualité des carburants ont entraîné une réduction unitaire des émissions, celle-ci a été compensée par la hausse régulière du trafic [24].

En Algérie les concentrations en NO_x suivent aussi l'évolution du trafic routier [33].

Tous les moteurs à explosion forment des oxydes d'azote durant leur fonctionnement c'est à dire au moment de la combustion du carburant. Cependant, les quantités émises sont différentes selon les moteurs, et le carburant utilisé.

Les moteurs essence sont plus polluants vis à vis des oxydes d'azote que les moteurs diesel, c'est pourquoi la réglementation s'est durcie en imposant l'utilisation de pots catalytiques [34].

Pour un véhicule non catalysée, le gaz d'échappement contient en général **0,06%** de NO_x pour le moteur essence et **0,04%** pour le moteur diesel [33].

Les émissions de NO_x dépendent aussi du régime du moteur (tableau II-1) :

Tableau II-1 : Les émissions de NOx suivant la qualité du moteur [33].

	Ralenti	Accélération	Croisière	Décélération
Essence (cm³/m³)	15-45	670-2000	300-900	12-30
Diesel (cm³/m³)	50-68	800	200-300	10-40

(cm³/m³) de gaz d'échappement.

II-5-2 Les sources fixes :

II-5-2-1 Le secteur du logement :

Nous sommes exposés à un grand nombre de polluants dans nos habitations : produits domestiques, agents biologique, plomb, produits antiparasitaires, aérosol, fumée de tabac, matières fibreuses.... Ces polluants sont émis par les activités humaines et par les matériaux de construction et d'ameublement.

Comme source extérieure, le chauffage des habitations et des immeubles représente une source fixe. La pollution à l'intérieur des locaux provient généralement des appareils domestiques de combustion (appareils de chauffage et de cuisson à gaz, appareils de chauffage au fioul...) et le tabagisme.

Il peut également être transféré de l'air extérieur par les fenêtres, les portes et les systèmes de ventilation. Pour information, les fenêtres en bois tendent à augmenter le taux d'échange entre l'intérieur et l'extérieur [24].

Malgré des efforts technologiques réalisés pour une meilleure maîtrise de l'énergie, les émissions de ce secteur n'ont pas diminué.

La croissance des émissions du secteur résidentiel est due à l'utilisation importante de combustibles fossiles. Ils possèdent en effet des facteurs d'émission élevés qui contribuent à maintenir à son plus haut niveau la présence des oxydes d'azote dans l'atmosphère [34].

II-5-1-2 Les émissions industrielles :

L'industrie lourde est peu développée en Algérie. Une dizaine d'établissements émettrait des NOx. Les activités énergétiques (extraction et transformation) sont une source majeure d'émissions de NOx.

D'autres sources industrielles et le secteur des déchets (incinération...) représentent également une source importante de NOx.

Tout comme dans le secteur du logement, des facteurs d'émission de NOx ont été calculés pour chaque type de combustible [34]

II-5-3 Les sources naturelles :

Principalement la foudre, les éruptions volcaniques et l'activité aérobie des bactéries du sol sont minimales par comparaison aux sources relatives à l'industrie humaine.

II-6 Impact sur la santé et l'environnement :

II-6-1 Les effets sur la santé :

Les études d'expérimentation animale ont montré que le NO₂ est quatre fois plus toxique que le NO [26].

Des essais effectués sur des cultures tissulaires et sur des animaux ont montré que jusqu'à 90 % du NO₂ inhalé est absorbé. Au contact du liquide qui tapisse les alvéoles pulmonaires, il entre en réaction avec les substances organiques et pénètre dans le sang sous forme de nitrite (NO₂⁻). Là, il se fixe à l'hémoglobine et est transformé en nitrate (NO₃⁻) par l'oxygène sanguin. Le nitrate est éliminé par les urines.

Le dioxyde d'azote pénètre dans les plus fines ramifications des voies respiratoires; les asthmatiques et les sujets atteints de bronchite chronique sont particulièrement sensibles à des concentrations peu élevées.

En ce qui concerne l'exposition expérimentale aiguë chez l'homme, de nombreux travaux ont démontré qu'une exposition à des concentrations élevées d'oxydants pouvait conduire à: une irritation des muqueuses des voies respiratoires, des crises d'asthme par élévation de la réactivité bronchique, de la toux, une irritation des conjonctives, et une diminution de la résistance aux microbes pathogènes.

Dans les études portant sur les enfants en âge scolaire, il a été trouvé que les enfants exposés à l'atmosphère plus polluée par le NO₂ manifestaient une plus grande tendance à l'infection pulmonaire que ceux vivant dans un milieu peu pollué.

Par contre, d'autres études ne confirment pas l'influence de l'utilisation d'appareils à gaz sur le système respiratoire [26,35].

II-6-2 Les effets sur l'environnement :

La déforestation de l'hémisphère nord par dépérissement des arbres est parmi les problèmes écologiques les plus actuels. Les pluies acides en sont certainement la cause la plus probable et la plus importante. Le pH des pluies acides est compris entre 4,5 et 5 (conséquence de la présence de SO₂ et de NO₂ dans l'atmosphère) alors que normalement il est

compris entre 5 et 6. Les oxydes d'azote ont un rôle primordial dans la photochimie de la troposphère et de la stratosphère [36].

Les oxydes d'azote sont divisés en deux catégories : les espèces actives (NO_x) et les espèces réservoirs: peroxyacétylnitrate (**PAN**). Ces derniers peuvent se transformer à nouveau en NO_2 et en espèces stables (HNO_3 , nitrates organiques) qui ne contribueront plus à une transformation photochimique car elles se déposent facilement sur le sol. Pendant l'hiver, les PAN sont stables et sont transportés dans la haute troposphère (Figure II-3)

En été, la durée de vie des **PAN** est courte (quelques heures), c'est pourquoi leur concentration reste basse malgré une forte activité photochimique qui favorise leur formation [37]. Ainsi la température affecte directement le partage des oxydes d'azote sur notre planète. L'oxyde nitrique est rapidement oxydé par l'ozone alors que des radicaux tels que OH^* et HO_2 se transforment rapidement et contribuent à la formation de NO_2 , HNO_2 et HO_2NO_2 . Les pluies acides se forment habituellement au-dessus des nuages, dans un environnement où les oxydes d'azote réagissent avec l'eau, l'oxygène ou les autres oxydants.

Les oxydes d'azote sont transformés en acide nitrique ce qui acidifie les pluies.

Les précipitations acides perturbent gravement les écosystèmes aquatiques et causent la mort biologique des lacs et des rivières.

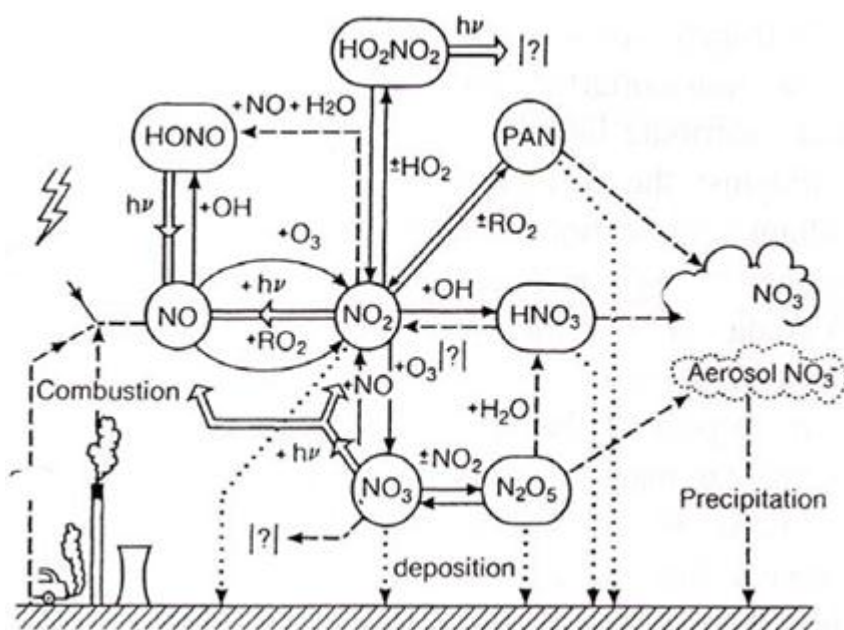


Figure II-3 : transformation chimique des NO_x de l'atmosphère [38]

II-7 Normes qualité de l'air : [39]

Le tableau II-2 : résume les seuils fixes ou recommandations régissant les teneurs atmosphériques en NO₂

Pays ou organisme	Seuil limite	Observations	Références
OMS	40 µg/m ³	moyenne annuelle	40
	150µg/m ³	Moyenne journalière	
Union Européenne	40 µg/m ³	moyenne annuelle	40
	200 µg/m ³	moyenne horaire à ne pas dépasser plus de 18 heures par an	
	400 µg/m ³	Moyenne horaire à ne pas dépassé sur 3 heures consécutives.	
Algérie	40 µg/m ³	moyenne annuelle	40
	200 µg/m ³	Moyenne horaire à ne pas dépasser plus de 18 heures par an	
	600 µg/m ³	Seuil d'alerte	
	160 µg/m ³	Moyenne journalière	

Chapitre III

*« La pollution par l'ozone
troposphérique »*

III-1 Introduction

Dans l'antiquité, les épopées d'Homère, de l'Iliade et de l'Odyssée, relatent la présence d'une odeur caractéristique qualifiée de « sulfureuse » survenant après des éclairs. Au XVIII^e siècle, le Hollandais Van Marum décèle une réduction de volume accompagnant l'apparition de cette odeur lors de décharges électriques produites dans l'air grâce à un appareil inventé depuis peu par l'Anglais Ramsden. En 1801, Cruicksank détecte une odeur semblable à celle du chlore durant l'électrolyse d'acide sulfurique. En 1840, le Suisse Schönbein de Bâle découvre réellement l'ozone et le nomme ainsi par référence à la racine grecque ozeïn signifiant exhaler une odeur, sentir. Le premier générateur d'ozone, encore utilisé actuellement, est basé sur un tube à décharge et est construit en 1857 par Siemens. La composition chimique de l'ozone grâce à une détermination indirecte de la densité est définie par Soret en 1865 : « l'hypothèse la plus logique pour expliquer cet ensemble de faits, consiste à admettre que l'ozone est une modification allotropique de l'oxygène ». Toutefois l'ozone pur n'est produit qu'en 1922 par Riesenfeld et Schwab. Après sa découverte et compte-tenu de l'observation de son impact sur les hommes, les animaux et les végétaux, des mesures quantitatives se sont avérées nécessaires comme en témoigne la notice sur les progrès de la météorologie éditée en 1869 par l'Académie des Sciences [4].

III-2 Propriétés physico-chimiques de l'ozone :

A température ambiante et à pression atmosphérique, l'ozone est un gaz incolore ou bleuté s'il est observé sous une épaisseur suffisante, caractérisé par une odeur pénétrante décelable à partir de teneurs de 20 à 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. L'ozone est un puissant oxydant (potentiel d'oxydation élevé de 2,076 V) (figure III-1).

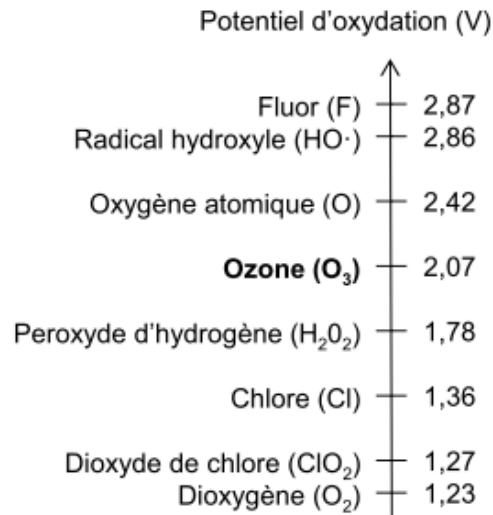


Figure III-1: Potentiels d'oxydation de divers composés oxydants

L'ozone présente une solubilité limitée en milieu aqueux et s'y décompose pour former des radicaux libres, radical hydroxyle (HO·), ion superoxyde (O₂⁻), radical hydroperoxyde (HO₂·) et peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

Les propriétés de la molécule d'ozone en font un oxydant et un désinfectant puissant. Généré de manière artificielle, il est utilisé dans divers procédés industriels : purification de l'eau potable, traitement des eaux usées, traitement des odeurs dans l'air, blanchisserie, test de vieillissement des matières plastiques, etc. Le principal avantage de l'ozone est son absence de rémanence dans les produits traités.

L'ozone présente par ailleurs des capacités d'absorption de la lumière dont les implications pour la chimie de l'atmosphère sont considérables. D'une part, l'ozone absorbe le rayonnement UV-B, ce qui permet à la couche d'ozone stratosphérique d'empêcher ces rayons nocifs d'atteindre la surface terrestre. La chaleur produite par cette absorption permet de plus de maintenir la structure de la stratosphère. D'autre part, l'ozone troposphérique absorbe le rayonnement infrarouge et constitue de ce fait un gaz à effet de serre contribuant de manière importante au forçage radiatif [41].

III-3 L'ozone dans l'atmosphère terrestre

III-3-1 Cycle de l'ozone dans la stratosphère

L'ozone est un constituant minoritaire de l'atmosphère terrestre, représentant de 0 à 0,07 ppm selon l'altitude. Contrairement à la teneur de la plupart des constituants atmosphériques tels que le dioxygène ou l'azote, la teneur atmosphérique en ozone ne décroît pas de façon régulière avec l'altitude mais est maximale au niveau de la stratosphère, dans les couches situées entre 20 et 30 km d'altitude. Cette fraction stratosphérique, qui concentre 90% de l'ozone atmosphérique, est communément appelée couche d'ozone. La chimie de l'ozone dans la stratosphère forme un cycle décrit en 1930 par Chapman (figure III-B). Le rayonnement solaire ultraviolet décompose les molécules de dioxygène en atomes d'oxygène qui réagissent avec d'autres molécules de dioxygène pour former des molécules d'ozone (O_3). L'ozone peut à son tour être décomposé par le rayonnement UV en dioxygène, ce qui instaure un équilibre dynamique entre formation et destruction de l'ozone. Lorsqu'ils pénètrent dans l'atmosphère terrestre, les rayons UV d'une longueur d'onde inférieure à 200 nm (UV-C) sont absorbés dans l'ionosphère et la mésosphère (au-dessus de 50 km d'altitude) par le diazote (N_2), les atomes d'oxygène et le dioxygène (figure III-A). Les rayons UV de moindre énergie dont la longueur d'onde est comprise entre 200 et 320 nm (UV-B) sont ensuite absorbés dans la stratosphère par l'ozone. Au final, seuls les rayons UV d'énergie plus faible, dont la longueur d'onde est supérieure à 320 nm (UV-A), atteignent la surface terrestre. En absorbant les rayons UV-B, la couche d'ozone, formée 600 à 2000 millions d'années avant l'apparition de l'homme, a permis l'établissement de la vie à la surface de la terre et protège la biosphère de leurs effets nocifs [42].

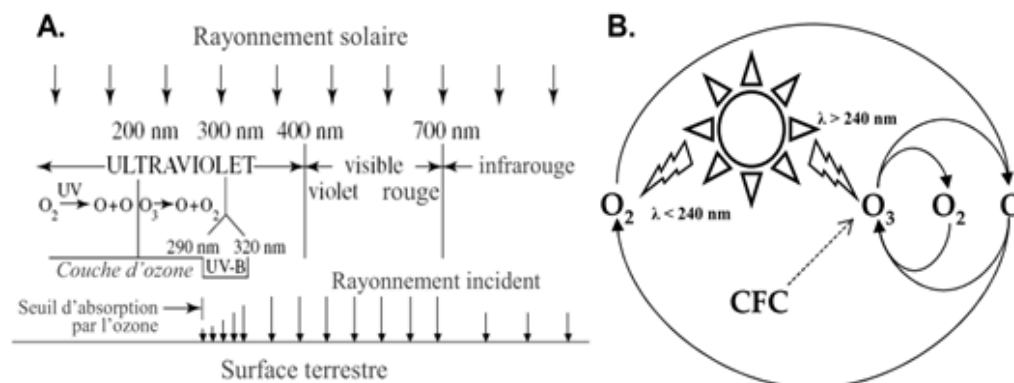
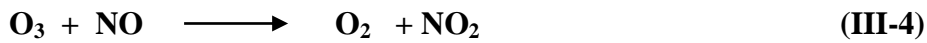


Figure III-2 : A. Rôle de l'ozone dans l'absorption du rayonnement solaire dans l'atmosphère.

B. Cycle simplifié de l'ozone dans la stratosphère. Intervention du rayonnement solaire et des composés chlorofluorocarbonés (CFC) [41]

l'intervention de composés organiques volatils émis par la végétation terrestre peut favoriser une accumulation naturelle limitée d'ozone [44].

Le développement de l'industrie et des transports a considérablement modifié le cycle de l'ozone troposphérique. Les activités humaines produisent une grande quantité d'oxydes d'azote qui, sous l'effet du rayonnement UV, peuvent libérer des atomes d'oxygène. Ces atomes d'oxygène se combinent au dioxygène de l'air pour former de l'ozone qui réagit avec le monoxyde d'azote selon le cycle photodynamique suivant:



Ce cycle limite l'accumulation de l'ozone en milieu naturel non pollué.

En théorie, la teneur en ozone dans la troposphère résulte de cet équilibre photochimique déterminé par le rapport entre NO et NO₂ et l'intensité du rayonnement solaire, mais les teneurs mesurées dans la troposphère dépassent les valeurs prédites par ce modèle simple. En atmosphère polluée, de nombreux composés interviennent dans le cycle de formation de l'ozone troposphérique [44]. Ces composés sont principalement des hydrocarbures en phase gazeuse, regroupés sous le terme de composés organiques volatils (COV).

En se combinant préférentiellement avec le monoxyde d'azote, ces composés rendent possible l'accumulation de l'ozone (figure III-3). De plus, ils représentent une source de NO₂ non issu de la dégradation de l'ozone, ce qui déséquilibre d'avantage le système en faveur de la formation d'ozone. Les émissions directes d'ozone, naturelles ou anthropiques, sont pratiquement nulles. La formation de l'ozone dans la troposphère est donc associée à la présence de précurseurs chimiques, oxydes d'azote et COV, ce qui fait de l'ozone un polluant secondaire. Formé sous l'action du rayonnement solaire, il est en outre qualifié de polluant photochimique.

Les principales conditions favorisant l'apparition de pics d'ozone sont:

- ✓ l'ensoleillement, puisque le rayonnement UV est directement à l'origine de la formation d'ozone,
- ✓ la circulation automobile, forte productrice de ses précurseurs chimiques (NO et COV).

✓ l'absence de vent, qui empêche la dispersion des polluants primaires et secondaires.

D'autres facteurs interviennent également, parmi lesquelles l'activité industrielle, productrice de COV, ou la température de l'air, avec laquelle augmente la volatilité des COV.

En zones urbaines, la concentration importante en monoxyde d'azote permet d'éliminer efficacement l'ozone formé (Le NO est un puit de l'ozone). Cette réaction intervient surtout la nuit en l'absence de formation d'ozone, mais peut aussi se produire le jour lorsque la concentration en NO est forte et celle en COV faible. Cette situation se produit notamment de manière régulière en début de matinée. A ce moment, la circulation automobile, productrice de NO, est intense et la température de l'air encore peu élevée, ce qui limite la volatilité des COV. En zones urbaines, la concentration en ozone suit donc un rythme diurne et est maximale en milieu d'après-midi (figure III-4)

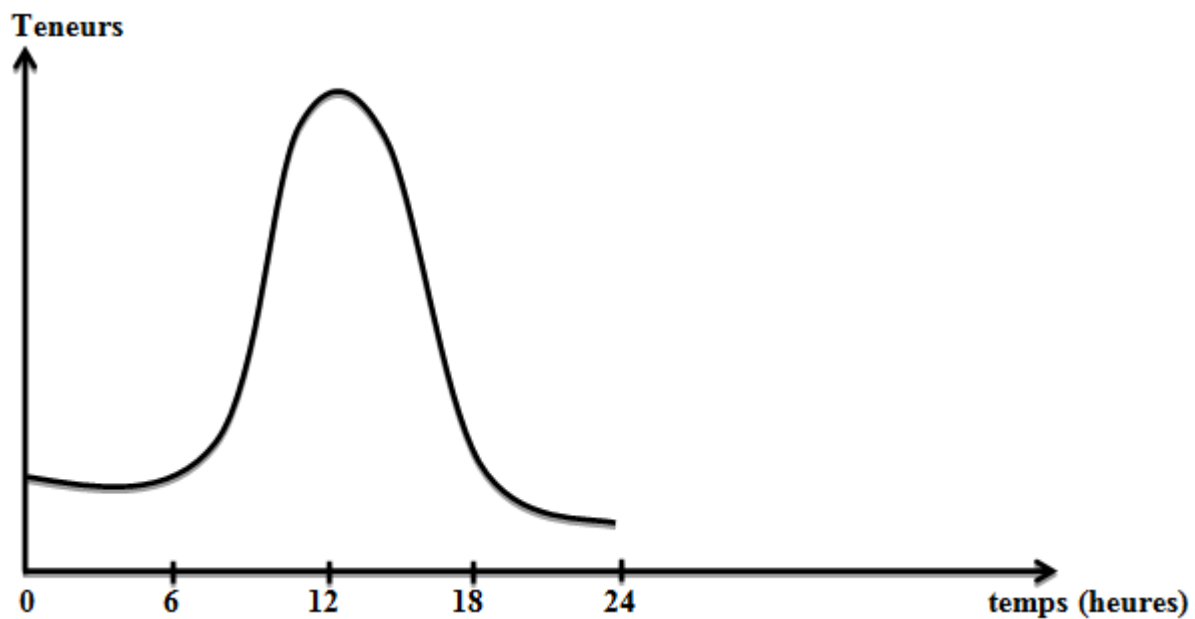


Figure III-4 : Evolution diurne de l'ozone en milieu urbain et rural.

En zones suburbaines et rurales, la teneur plus faible en NO ne permet pas d'éliminer complètement l'ozone. Par conséquent, la concentration en ozone n'y décroît généralement pas la nuit. De plus, les émissions de COV par les couverts forestiers s'ajoutent à celles issues de l'industrie. On peut ainsi observer des concentrations élevées en ozone dans certaines zones rurales assez éloignées des grands centres urbains et industriels [45]. Les vents jouent ici un rôle important en véhiculant les polluants primaires et secondaires depuis leur zone de

production jusqu'à des zones rurales éloignées. On parle alors de formation d'ozone par transport des polluants précurseurs en dehors de leur lieu d'émission.

Avant l'ère industrielle, la concentration moyenne en ozone dans les couches basses de l'atmosphère se maintenait à un niveau relativement faible, autour de 10 ppb [46]. L'intensification des activités industrielles et de transports amorcée au XIX^{ème} siècle s'est accompagnée d'une augmentation massive des émissions anthropiques de NO_x, de COV et autres précurseurs des polluants photochimiques. La concentration moyenne en ozone dans la troposphère est ainsi passée de 10 ppb au début du XX^{ème} siècle à une valeur allant de 20 à 45 ppb au tournant du XXI^{ème} siècle. Les prévisions les plus prudentes situent la concentration moyenne en ozone troposphérique entre 35 et 48 ppb en 2040, et entre 42 et 84 ppb en 2100 [47]. A cette hausse du niveau de base viennent s'ajouter des épisodes de forte concentration en ozone, parfois supérieure à 100 ppb. La concentration moyenne en ozone troposphérique est plus importante dans l'hémisphère Nord, urbanisé et industrialisé, que dans l'hémisphère Sud [48]. Les modèles globaux de chimie-transport appliqués à l'ozone permettent de simuler l'évolution de sa concentration et de sa distribution dans la troposphère [49].

Le modèle STOCHEM est un modèle 3D de chimie-transport (CTM) de l'ozone troposphérique basé sur le découpage de la surface terrestre en parcelles de 5° de côté (méthode lagrangienne). Dans chacune de ces parcelles, la chimie et le transport de l'ozone sont modélisés en prenant en compte un ensemble de données météorologiques (température, pression atmosphérique, humidité relative de l'air, couverture nuageuse, force et direction des vents, précipitations, altitude de la tropopause). Le modèle considère de plus la chimie de l'ozone en intégrant 70 composés et 174 réactions chimiques. Ce modèle, utilisé pour simuler la distribution globale de l'ozone troposphérique de 1860 à 2100, montre une hausse globale de la concentration moyenne en ozone troposphérique entre 1860 et 1990. Les régions les plus touchées par cette hausse sont l'Europe, le Moyen-Orient et le sud des Etats-Unis. En 2100, si les émissions de précurseurs ne sont pas maîtrisées, cette tendance va s'accroître et les régions épargnées par des concentrations en ozone supérieures à 60 ppb se résumeront aux régions polaires et subpolaires, au littoral oriental d'Afrique et d'Amérique du Sud et à l'Océanie [50].

III-4 Effet de L'ozone

L'ozone exerce des effets indésirables sur l'organisme humain, la végétation, les matériaux et le milieu atmosphérique. Les impacts sanitaires de l'exposition à l'ozone sont souvent associés à son fort pouvoir oxydant, à sa concentration et la durée de l'exposition dont l'effet se manifeste à court terme. Rappelons que les niveaux élevés d'ozone sont généralement restreints sur une période de plusieurs heures de la journée. Les effets sont graves si la concentration est suffisamment élevée et ils sont accentués par la présence simultanée d'autres polluants gazeux ou particulaires dans les aires urbaines. L'ensemble de ces résultats plaide en faveur d'un contrôle accru de la pollution photochimique, et d'une surveillance particulière de l'ozone [51].

III-4-1 Effets sur la santé

A des concentrations trop élevées, l'ozone a des effets marqués sur la santé de l'homme. On observe alors des problèmes respiratoires, le déclenchement de crises d'asthme, une diminution de la fonction pulmonaire et l'apparition de maladies respiratoires. En Europe, on considère actuellement que l'ozone est l'un des polluants atmosphériques les plus préoccupants. C'est ainsi que plusieurs études européennes ont signalé un accroissement de la mortalité quotidienne de 0,3% et des maladies cardiaques de 0,4% pour chaque augmentation de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de la concentration en ozone [51].

Une exposition contrôlée à 120 ppb et même à 100 ppb pendant deux heures avec l'exercice physique marqué pour les personnes en bonne santé entraîne une légère diminution de la fonction respiratoire. La diminution de la fonction respiratoire est proportionnelle à l'intensité de l'exercice physique [52].

Les asthmatiques représentent une population très sensible. Une exposition à 120 ppb pendant une heure augmente la réactivité bronchique aux allergènes chez les asthmatiques porteurs d'atopie. Chez certains adultes sains des symptômes respiratoires peuvent apparaître: toux, dyspnée et douleur thoracique. Ces symptômes sont absents chez les enfants [53].

L'ensemble de ces études conforte l'impression générale que des concentrations d'ozone supérieures à 100 ppb représentent une menace pour la santé respiratoire. Même des concentrations relativement faibles de 80 à 100 ppb sont capables, de détériorer les cellules des voies aériennes des alvéoles, de provoquer des irritations oculaires de la toux pour une exposition prolongée et une altération pulmonaire surtout chez les enfants et les

asthmatiques. Ces effets sont accentués par l'exercice physique et sont variables selon la sensibilité de l'individu [52].

III-4-2 Effets sur les matériaux

Diverses études montrent également que l'ozone peut accélérer la dégradation des matériaux. Les hauts polymères ne résistent pas au pouvoir destructif de l'ozone en particulier les matières plastiques (durcissement, fragilisation), les teintures textiles et les peintures (décolorations). Les niveaux d'ozone critiques sont mal connus, mais semblent supérieurs aux niveaux habituels d'ozone dans l'atmosphère. La formation de craquelures du caoutchouc a été utilisée comme technique de détermination qualitative de l'ozone car les résultats sont faciles à observer [51].

III-5 Normes de protection

Les principales normes réglementant les expositions à l'ozone sont donnés dans le tableau (III-1)

Pays ou organisme	Normes	Observation	Référence
OMS	110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Moyenne sur 8 heures 160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ moy.horaire	Seuil de protection de la santé	54
	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Moyenne horaire. 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Moyenne sur 24heures	Seuil de protection de la végétation	
Union Européenne	360 moy.horaire	Alerte à la population	54
	180 moy.horaire	Information population	
	110 moy. sur 8h	Protection de la santé	
Algérie	110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Moyenne sur 8 heures 160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ moy.horaire	Seuil de protection de la santé	54
	65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Moyenne sur 24heures	Seuil de protection de la végétation	
	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne horaire		

Chapitre IV

*« Technique de prélèvement et
méthodes d'analyse »*

IV-1 Technique de prélèvement et analyse de NO₂ :

Il existe plusieurs méthodes de dosage des NO_x qui se différencient par le mode de prélèvement (en continu ou ponctuel) et par la technique physico-chimique de détection

Il s'agira surtout d'avoir un échantillon représentatif, d'assurer sa stabilité (pas de transformations ou de réactions parasites qui fausseraient la mesure future), et ne pas altérer les caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon.

Les principaux éléments d'un système de prélèvement sont le système d'admission de l'air à analyser, le milieu de collection, le débitmètre de mesure du flux de l'échantillon gazeux et le détecteur-analyseur.

IV-1-1 Prélèvement et analyse en continu

Les oxydes d'azote (NO_x) sont composés essentiellement du monoxyde d'azote (NO) et du dioxyde d'azote (NO₂). L'analyseur utilisé pour mesurer les concentrations en oxydes d'azote est basé sur un échantillonnage actif suivi d'une analyse par chimiluminescence.

La chimiluminescence est définie comme l'émission de lumière résultant d'une réaction chimique. Le principe est exploité essentiellement pour la mesure des oxydes d'azote à de très faibles teneurs dans l'atmosphère [55].

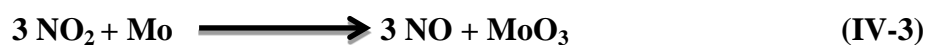
En effet, la réaction entre le NO et l'ozone est la suivante :



Le dioxyde d'azote excité (NO₂)^{*} retombe à un état fondamental stable (NO₂) en émettant un rayonnement lumineux de longueur d'onde comprise entre 600 et 1200 nm.

Ce rayonnement passe dans un filtre optique sélectif pour les longueurs d'onde supérieures à 610 nm et son intensité est mesurée par un photomultiplicateur PM (transformation du rayonnement lumineux en signal électrique mesurable). Cette méthode permet de mesurer la concentration de monoxyde d'azote (Figure IV-1).

Pour mesurer le dioxyde d'azote, il faut tout d'abord le réduire en monoxyde d'azote par passage dans un four convertisseur de molybdène à haute température (320°C) suivant la réaction suivante:



Le NO résultant est alors mesuré selon le principe décrit ci-dessus.

La mesure fournit donc la concentration en NOx totaux (NO d'origine + NO₂ converti en NO). Par différence avec la mesure du NO seul, on peut alors déduire la concentration en NO₂.

Devant le photomultiplicateur et le filtre optique se situe un "chopper", c'est-à-dire une roue à trois secteurs correspondant aux phases suivantes :

- ✓ Le masquage des deux chambres (zéro électrique), permettant la mesure du bruit électrique de fond,
- ✓ L'ouverture de la chambre NO (mesure du signal NO),
- ✓ L'ouverture de la chambre NO_x (mesure du signal NO_x).

Pour ce cas spécifique de la mesure des oxydes d'azote, l'ozone intervenant dans la réaction doit d'abord être généré par oxydation de l'oxygène de l'air ambiant.

Les analyseurs basés sur cette méthode équipent actuellement tous les réseaux de surveillance de par le monde.

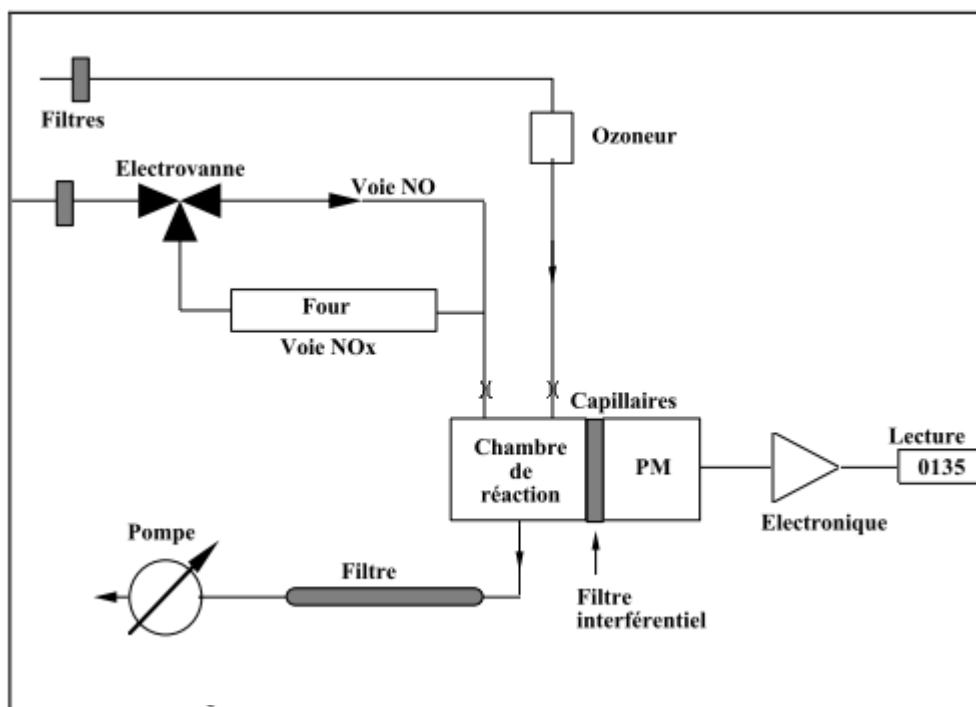


Figure IV-1 : Schéma de principe d'un analyseur de NO_x

IV-1-2 Prélèvement actif ponctuel : Méthode de Saltzman

D'une manière générale, ce mode de prélèvement actif est utilisé lors de la détermination d'un polluant par voie manuelle: L'échantillon est prélevé sur une durée déterminée, concentré par absorption dans une solution ou adsorption sur un solide, puis transféré au laboratoire pour analyse

Dans le cas du dosage des NO_x, il s'agit d'une méthode en phase aqueuse de colorimétrie qui nécessite un piégeage des oxydes d'azote par barbotage de l'air à analyser. L'inconvénient majeur de cette technique est qu'il nécessite un temps d'échantillonnage très important, compris entre 30 minutes et plusieurs heures, alors que pour les techniques par chimiluminescence, le temps d'échantillonnage n'est que de quelques secondes.

L'air à analyser barbote dans une solution d'acide sulfanilic, N (1-naphthyl)-éthylène-diamine-dihydrochloride et acide acétique, appelée réactif de Saltzman, permettant la dissolution du NO₂. Le réactif de Saltzman contient une amine qui forme un complexe coloré en présence de NO₂.

Par oxydation du NO en NO₂ sur de l'oxyde de chrome (CrO₃), il est possible de connaître la concentration de NO. Cette méthode n'est pas adaptée pour la mesure des oxydes d'azote en atmosphère peu polluée, car il faut pouvoir détecter des concentrations bien inférieures à la ppm. La coloration rose-violette obtenue est proportionnelle aux quantités de NO et de NO₂

échantillonnées. La mesure de la concentration se fait par lecture de densité optique par spectrométrie à 550 nm [56].

IV-1-3 Prélèvement passif :

L'échantillonneur passif pour la mesure du dioxyde d'azote est basé sur le principe de la diffusion passive de molécules de dioxyde d'azote sur un adsorbant, la triéthanolamine. Les échantillonneurs utilisés consistent en un tube de polypropylène.

Le polluant gazeux est transporté par diffusion moléculaire à travers la colonne d'air formée par le tube jusqu'à la zone de piégeage où il est retenu et accumulé sous la forme d'un ou plusieurs produits d'adsorption.

Après prélèvement l'ion nitrite issu du NO_2 piégé va subir une réaction de diazotation pour former un complexe dont la densité optique est mesurée par spectrophotométrie UV ou par chromatographie ionique. La quantité d'ions nitrite dans l'échantillon et par conséquent la quantité de NO_2 recueillie, est mesurée par référence à une courbe d'étalonnage obtenue à partir de solutions étalons de nitrite de sodium. La concentration moyenne de NO_2 dans l'air échantillonné est alors déterminée à partir de la masse de nitrite piégée [57].

Dans la pratique, l'échantillonneur est exposé dans l'air ambiant, les durées d'exposition des échantillonneurs passifs sont plus longues que celles des échantillonneurs actifs et automatiques, environ une semaine

Les tubes passifs les plus utilisés pour la mesure de dioxyde d'azote existant sont les tubes Radiello à géométrie radiale [58].

IV-1-4 L'échantillonneurs Radiello :

La méthode de mesure repose sur le principe de la diffusion moléculaire régie par la loi de Fick. Pour ce type d'échantillonneur, la diffusion des composés se fait sur toute la circonférence du tube et sur toute sa longueur d'une façon radiale. Le tube est adapté à des durées variables de prélèvement variant entre 8 heures et 7 jours pour des niveaux de concentration rencontrés dans l'air ambiant (ppb) grâce à son débit d'échantillonnage élevé de plusieurs dizaines de $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les oxydes d'azote sont extraits thermiquement ou par désorption chimique et ensuite analysés par CPG, HPLC ou UV-visible.

En 1996, le tube à diffusion radial « Radiello » a été développé. Il est formé d'une membrane poreuse qui permet d'isoler le parcours de diffusion des mouvements de l'air et

d'une cartouche contenant un adsorbant adapté à la nature des composés ciblés. La membrane contrôle le débit d'échantillonnage des analytes.

Les principales caractéristiques du tube Radiello sont illustrées en figure (IV-2).

Au cours de l'échantillonnage, un gradient de concentration va s'établir entre l'air entourant le tube et la surface de piégeage de la cartouche. Les composés vont diffuser naturellement à travers la membrane poreuse de la zone la plus concentrée en composés (air ambiant) vers la surface de l'adsorbant où ils sont captés et accumulés. Les caractéristiques de la membrane (porosité et épaisseur) vont conditionner le flux de composés arrivant sur l'adsorbant.

En effet, le parcours de diffusion des composés sera dépendant de l'épaisseur de la membrane et de sa porosité, ce qui entrainera des débits d'échantillonnage pour les composés visés plus ou moins élevés. Elle a également comme fonction de limiter l'effet du vent sur l'échantillonnage en imposant un parcours de diffusion "tortueux" (à travers les pores de la membrane) qui entrainerait une sensibilité réduite aux mouvements de l'air se produisant sur la surface externe de la membrane.

Le tube Radiello est vissé sur une plaque d'appui pour la phase d'exposition dans l'air ambiant.

Le tube Radiello est un échantillonneur passif à diffusion radiale. Sa surface de contact avec l'air est de 360° sur toute la longueur de l'échantillonneur [59].

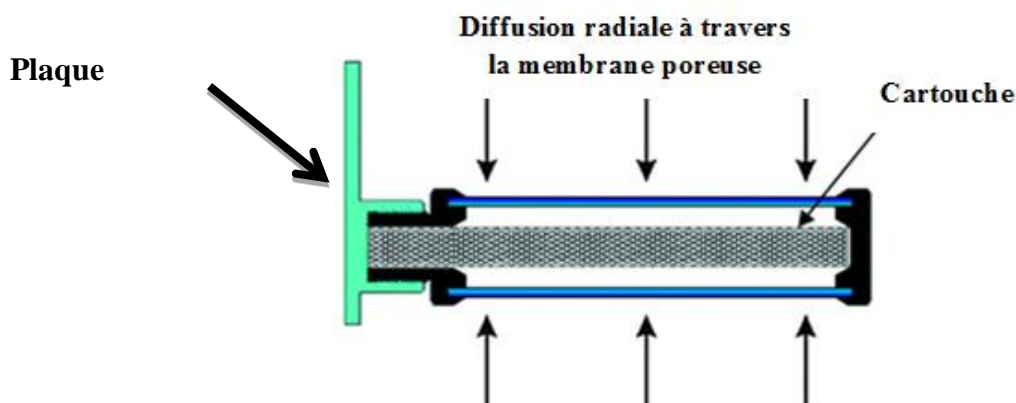


Figure IV-2 : Schéma du modèle de diffusion sur un échantillonneur passif

IV-1-5 La diffusion dans l'échantillon à symétrie radiale :

$$\frac{dm}{dt} = - D 2\pi hr \frac{dC}{dr}$$

Dans le cas d'un échantillonneur à symétrie radiale (Figure IV-2), la surface d'échantillonnage correspond à $(2\pi hr)$ et on obtient l'équation dérivée de la loi de Fick:

Avec : dm/dt = masse de polluant piégé par unité de temps

D: C'est le Coefficient de diffusion

C : est la concentration de polluant

Le débit de diffusion à travers la membrane est déterminé expérimentalement en laboratoire par le fabricant.

IV-1-6 Paramètre influençant le débit d'échantillonnage

Le débit d'échantillonnage peut être influencé par plusieurs facteurs environnementaux : la concentration en polluant dans l'air, la température, la pression, l'humidité, la vitesse du vent et la durée d'exposition.

IV-1-6-1 Influence de la vitesse du vent

Le mouvement de l'air peut affecter le transfert de masse du polluant lors de la diffusion de deux façons :

- Si le vent est faible, une zone pauvre en polluant va apparaître à l'entrée de l'échantillonneur provoquant un rallongement du parcours de diffusion. Ceci aura pour effet de sous-estimer la concentration.
- Si le vent est important à l'entrée du capteur, il se crée de la turbulence qui va raccourcir la longueur de diffusion. Ce processus va accélérer le transfert de masse et créer ainsi une surestimation de la concentration.

Baldan et al. (1999) ont testé l'effet de la vitesse de vent sur le débit d'échantillonnage entre 0,5 et 3 m.s⁻¹. Une variation de $\pm 10\%$ est observée par rapport à la valeur du débit d'échantillonnage obtenue dans les conditions standard (22°C, Humidité Relative à 40% et 0,5 m.s⁻¹).

IV-1-6-2 Influence de la température

La température affecte le débit d'échantillonnage de deux manières :

- le débit d'échantillonnage a tendance à augmenter avec l'augmentation de la température pour les composés. Ce phénomène est expliqué par l'augmentation du coefficient de diffusion D ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$) selon la relation qui le relie à la température et la pression :

$$D \propto \frac{T^{3/2}}{P}$$

Quand la température augmente de 1°C , le coefficient de diffusion augmente d'environ 0,5 % ainsi que le débit d'échantillonnage car les 2 paramètres sont directement proportionnels.

- On peut observer une diminution du débit d'échantillonnage. Par exemple, pour le Radiello-Carbograph 4, le débit d'échantillonnage de l'augmentation de la température de 10°C à 30°C pour une durée d'exposition de 7 jours. En effet, un phénomène de vaporisation s'ajoute au processus d'adsorption/désorption. A température élevée, le phénomène de vaporisation est favorisé. Dans ce cas, la concentration du composé à proximité de l'adsorbant augmente et le phénomène d'adsorption diminue. Par conséquent, le débit d'échantillonnage diminue.

IV-1-6-3 Influence de l'humidité relative

La rétention de l'eau sur l'adsorbant peut entraîner une diminution de la capacité d'adsorption. Cette diminution est liée à la nature de l'adsorbant. Par exemple, les noirs de carbone graphités, comme le Carbograph 4, sont moins influencés par l'humidité que les tamis moléculaires. De plus, selon la nature des composés, l'humidité affecte plus ou moins l'adsorption. A des humidités relatives supérieures à 50%, des diminutions de débit d'échantillonnage ont été observées par Cocheo et al. (1996) pour les composés polaires sur du charbon actif. Ce phénomène est important pour les cétones, faible pour les alcools et négligeable pour les esters et hydrocarbures. D'autre part, sur le Tenax TA (adsorbant hydrophobe), l'humidité n'a pas d'effet sur l'adsorption des composés aromatiques [60].

IV-1-6-4 Influence de la durée d'exposition

Le débit d'échantillonnage peut dépendre de la durée d'exposition. En effet, plus la durée de prélèvement est longue, plus la masse de composé adsorbée est importante et plus les sites d'adsorption du matériau vont être occupés. Or, il y a un seuil au-delà duquel une

saturation à la surface de la cartouche est atteinte. En conséquence, la totalité des molécules arrivant sur la surface adsorbante n'est plus piégée et le débit d'échantillonnage diminue.

IV-2 Technique de prélèvement et analyse d'O₃ :

Comme pour les NO_x, il existe des techniques automatiques qui utilisent des analyseurs en continu et des techniques ponctuelles où le prélèvement se fait sur site et l'analyse au laboratoire.

IV-2-1 Dosage automatique en continu

La méthode consiste à utiliser un analyseur qui dose l'ozone par absorption UV.

L'échantillon d'air, prélevé en continu par une pompe placée en fin de circuit, traverse préalablement un filtre poussière, puis est dirigé vers une chambre optique où les molécules d'ozone absorbent sélectivement le rayonnement UV centré sur une longueur d'onde de 254 nm. La mesure de la concentration d'ozone est effectuée par différence entre l'absorption UV due à l'échantillon gazeux et celle due à l'échantillon exempt d'ozone. Le minimum détectable est inférieur à 1 ppb. Le débit de prélèvement est de 1,5 L/mn. C'est sur la base d'un tel analyseur qu'est mesuré l'ozone dans les réseaux de surveillance.

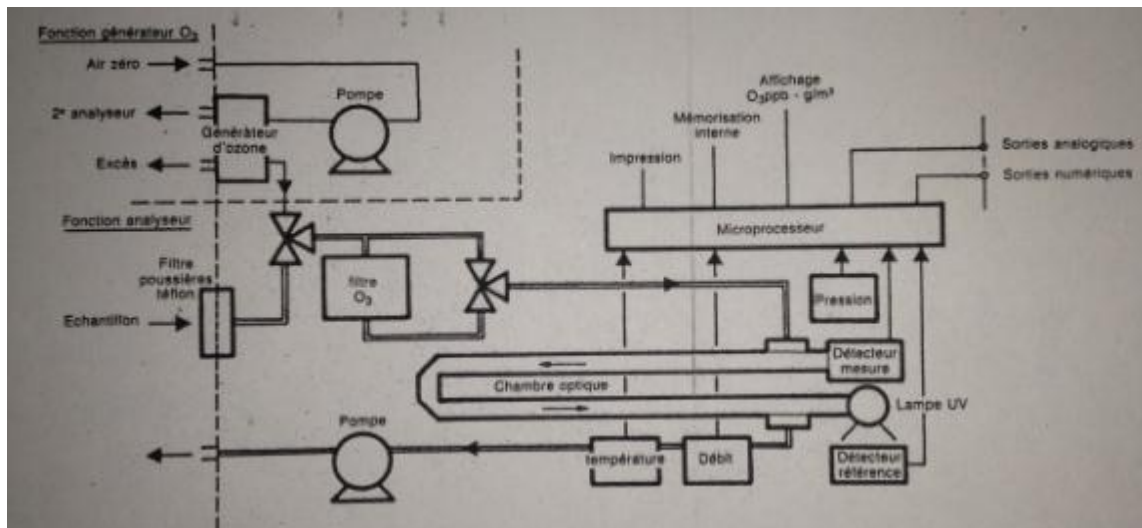
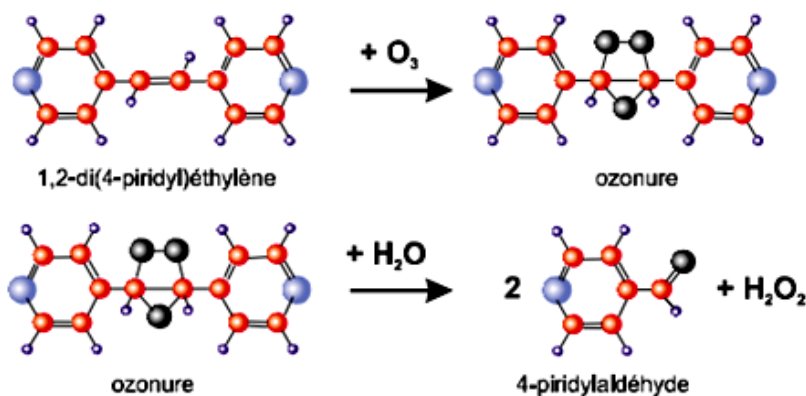


Figure IV-3 : Analyseur d'ozone par absorption UV

IV-2-2 Prélèvement passif

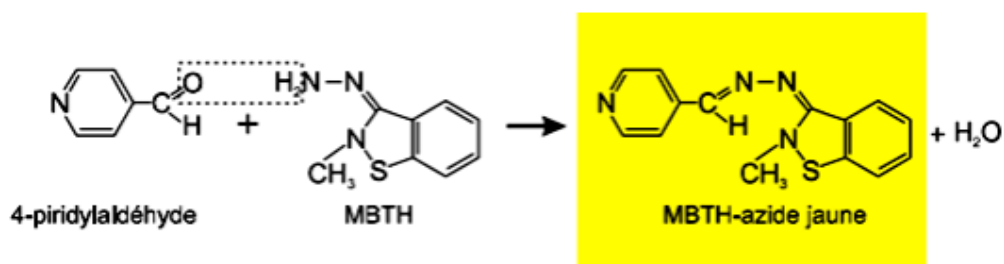
IV-2-2-1 Principe

On utilise comme dans le cas des NO_x, des tubes Radiello. Le matériel absorbant est du gel de silice revêtu de 4,4'-dipiridyléthylène contenu dans un tube en polyéthylène microporeux, enfermé d'un bout par un bouchon PTFE. Pendant l'exposition, l'ozonolyse en milieu acide du 4,4'-dipiridyléthylène produit du 4-piridylaldéhyde selon le schéma réactionnel suivant:



La présence constante d'eau, qui est nécessaire à la réaction, vient d'être assurée par le gel de silice.

Après l'exposition, on fait réagir le 4-piridylaldéhyde formé lors de l'échantillonnage avec le 3-méthyl-4-benzothiazolinone hydrazone (MTBH) qui donne produisant la correspondante azide, colorée en jaune, dont l'absorbance est mesurée par spectrophotométrie à 430 nm.



La production du 4-piridylaldéhyde est spécifique de l'ozone: n'interfèrent ni les oxydes d'azote ni les composés organiques, y inclus les aldéhydes [61].

La durée d'exposition des tubes Radiello peut aller de quelques heures à 7 jours. La technique qui présente une limite de détection de quelques ppb est suffisante pour détecter même les faibles teneurs d'ozone naturel. Le suivi de l'ozone par cette méthode d'échantillonnage passif est de plus en plus utilisé pour élaborer une cartographie de la pollution sur de vastes zones.

Chapitre V
Méthodologie expérimentale

Dans ce chapitre, nous allons présenter les sites étudiés et la technique d'échantillonnage passive adoptée pour l'étude des polluants ozones et NO₂.

V-1 Sites de prélèvement étudiés

L'objectif de l'étude est de suivre les teneurs atmosphériques en ozone et NO₂ en site urbain et semi-urbain loin des émetteurs de précurseurs comme les routes à grande circulation ou les sites industriels. A cet effet, le positionnement des tubes doit répondre à des critères stricts afin d'optimiser l'information contenue dans la mesure:

- ✓ Aucun obstacle ne doit empêcher la diffusion des polluants en créant des turbulences autour du tube.
- ✓ Le site doit être suffisamment aéré pour éviter les phénomènes d'accumulation des polluants autour du tube.
- ✓ Pour l'étude en site urbain de fond, les tubes d'échantillonnage doivent être placés à une distance minimum de 50 mètres de toute source importante de pollution.

C'est ainsi que nous avons sélectionné cinq (05) sites de mesure (S1, S2, S3, S4 et S5) qui se répartissent comme en 3 sites urbains et deux sites semi-urbains

V-1-1 Site urbains : Ce sont les sites S1, S3 et S4 qui ne sont pas directement influencés par les émissions du trafic routier

- **S1:** Le site est implanté au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique au niveau de Hassen Badi à El Harrach. Le poste de prélèvement se situe exactement au niveau de la cour centrale de l'Ecole. L'échantillonneur est fixé à un lampadaire en bordure de la terrasse de l'Atelier Génie civil à environ 3,5 m du sol. Ce site est représentatif d'une région très fréquentée par le milieu étudiant et où se trouvent également deux hôpitaux.
- **S3:** Ce site est implanté au niveau de la résidence universitaire de Bab Ezzouar (RUB 3). Le poste de prélèvement a été placé à l'intérieur de la résidence au niveau du pavillon de l'administration à environ 3,5 m du sol. Cette zone de Bab Ezzouar se caractérise par une très forte densité de population résidente
- **S4:** Ce site se localise à La Glacière au niveau d'une maison individuelle

V-1-2 Sites semi-urbains

- **S2:** Ce site a été implanté dans un CEM (YASEF Omar) situé dans la localité de **CHERARBA au sud- est d'Alger**. Ce site qui est éloigné du trafic routier, se caractérise par une bonne ventilation naturelle qui permet la dispersion des polluants.
- **S5:** Ce site se trouve à Baraki. Le poste de mesure est implanté auprès de l'office National de l'Assainissement (ONA).

Nous représentons sur la carte d'Alger (figure V-1) la localisation des différents sites étudiés.

Le tableau V-1 : résume les caractéristiques des différents sites

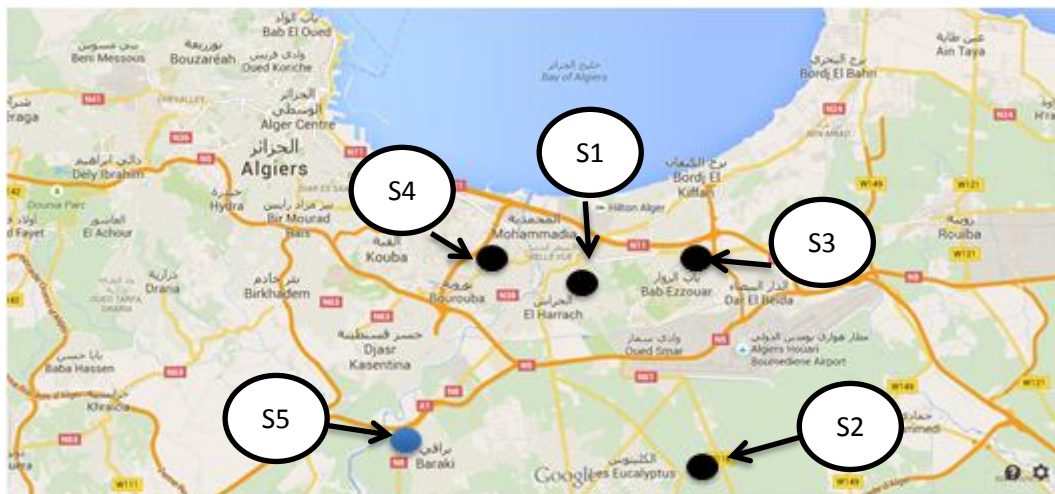


Figure V-1: Localisation des différents sites de prélèvement à Alger

Tableau V-1 : Caractéristiques des sites étudiés

Sites	Localisation	Type de site	Densité de population (hab/Km ²)
S1	l'Ecole nationale polytechnique d'Alger El Harrach	Urbain Ventilation Naturelle moyenne	5351
S2	Chérarba	Semi-urbain	4839
S3	Bab Ezzouar Cité Universitaire	Urbain Ventilation naturelle moyenne	11519
S4	La-Glacière	Urbain Ventilation Naturelle moyenne	6142
S5	ONA (Baraki)	Semi-urbain	5245

Pour une meilleure visualisation des postes de mesure, nous présentons en figure V-2 à V-6 des photos illustrant la localisation des postes de prélèvement.



Figure V-2: Site S1, Poste de prélèvement à l'école Nationale Polytechnique d'Alger



Figure V-3: Site S2, Poste de prélèvement à CHERARBA



Figure V-4: Site S3, Poste de prélèvement à Bab Ezzouar (Cité Universitaire)



Figure V-5: Site S4, Poste de prélèvement à La Glacière

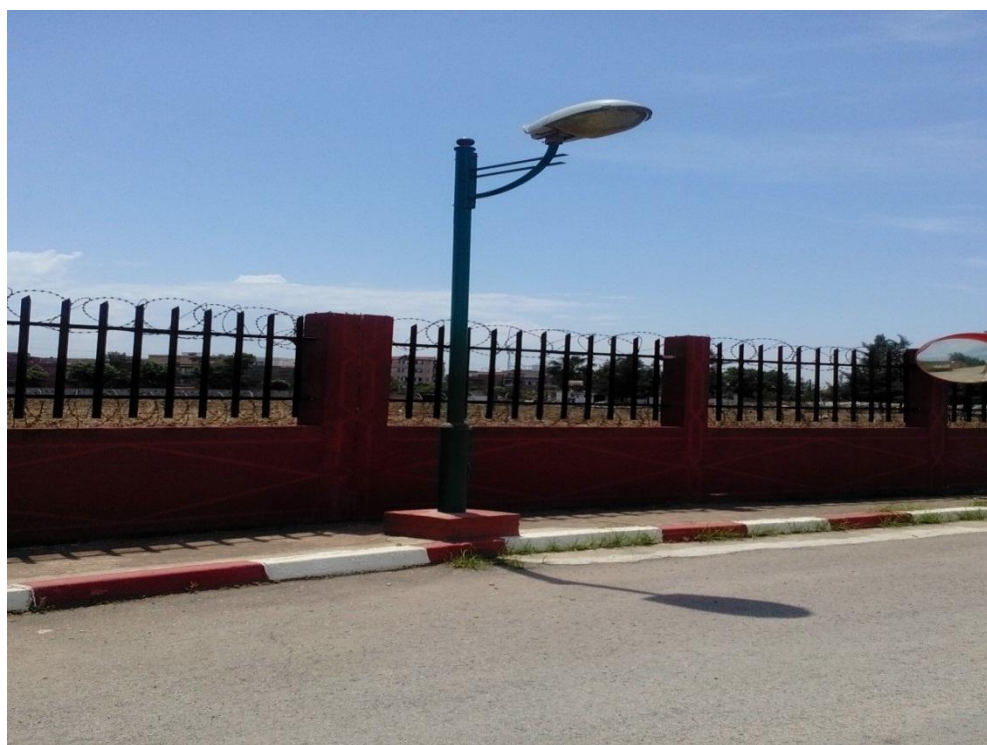


Figure V-6: Site S4, Poste de prélèvement à Baraki

V-2 Campagnes de mesure

Sur l'ensemble des sites retenus, nous avons réalisé deux campagnes de mesure du dioxyde d'azote et de l'ozone.

Pour le NO_2 et pour chaque prélèvement, la durée d'exposition des tubes Radiello a été fixée à 5 jours.

Pour l'ozone, nous avons retenus deux durées de prélèvement

- Une exposition des tubes durant 8 heures (de 10H du matin à 18H)
- Une exposition des tubes durant 24 heures (de 10H du matin à 10H du lendemain)

Les deux prélèvements d'ozone ont lieu simultanément le même jour.

Les deux campagnes de mesures ont été réalisées durant la période allant du 18 avril au 03 juin 2015.

V-3 Mode de prélèvement et d'analyse des polluants étudiés

V-3-1 Mode de prélèvement

V-3-1-1 Echantillonnage passif de NO₂ et O₃ par tube RADIELLO

L'échantillonneur passif de type Radiello utilisé dans le cadre de cette étude se présente sous forme de cartouche absorbante insérée dans un corps poreux qui lui est maintenu en position horizontale d'un support triangulaire.

✓ La cartouche chimiadsorbante :

Elle a une longueur de 60 mm et un diamètre de 4,8 mm. Code 166 pour le NO₂ et code- 172 pour O₃ (figure V-7). Ces cartouches sont à garder à l'abri de la lumière.



Figure V-7: Cartouches absorbantes

✓ Le corps diffusif bleu:

Le corps diffusif est le même pour le NO₂ et l'ozone. Il est de 16 mm de diamètre et 60 mm de hauteur. Ce corps bleu, code **120-1** (figure V-8), est en polyéthylène microporeux. L'épaisseur de sa paroi est de 1,7 mm et la porosité de 25±5 µm. La longueur du parcours diffusif est de 18 mm. Il est opaque à la lumière: il est employé pour piéger les composés photosensibles.



Figure V-8 : corps diffusif Radiello code 120-1

✓ **La plaque de support :**

La plaque de support, code 121, est en polycarbonate et fonctionne soit à bouchon soit à soutien du corps diffusif. Elle a un filet qui sert à y visser le corps diffusif, un clip pour son accrochage et une poche adhésive transparente à y introduire l'étiquette code-barres.

Il faut assembler les trois parties avant de l'employer.



Figure V-9 : Plaque de support

V-3-1-2 Préparation du tube passif:

- ✓ Introduire la cartouche dans le corps diffusif.
- ✓ Visser le corps diffusif à la plaque de support.
- ✓ Coller l'étiquette avec la date et l'horaire, puis on expose le tube Radiello.
- ✓ Une fois le temps de prélèvement épuisé, on note la date et l'horaire et on récupère la cartouche dans son tube.

V-3-1-3 Procédure de mise en place

Pour chaque campagne de mesure, les tubes ont donc été placés dans des endroits ouverts, essentiellement éloigné des axes routiers. Ces tubes, une fois munis de leur cartouche adsorbante, ont été mis en place à une hauteur d'environ 3 à 4 mètres. Nous avons pris toutes les précautions pour que les tubes ne fassent pas l'objet de vol ou de vandalisme.

Chaque tube est identifié par une étiquette, sur laquelle est notée la référence du tube, la date et l'heure de début et de fin d'échantillonnage indispensable pour le calcul de la durée d'exposition.

V-3-2 Analyse des échantillons

V-3-2-1 Analyse de NO₂

V-3-2-1-1 Dosage des nitrites :

a) Réactifs utilisés :

- Sulfanilamide de marque PURISS.P.A
- NEDA: N- (1-naftyl) EthylendiammineDichlorhydrate de marque Biochem.
- Nitrite de sodium(NaNO₂)

b) Préparation des réactifs :

- Dissoudre 5 g de sulfanilamide en 50 mL de H₂SO₄ concentré et diluer-la à 500 mL avec l'eau.
- Dissoudre 250 mg de N-(1-naftyl) ethylendiamminedichlorhydrate en 250mL d'eau
- Préparer une solution de nitrite de sodium à concentrations comprises entre 0,1 et 15 mg/L
- Mettre les réactifs dans des flacons bruns et les conserver à 4°C à l'abri de la lumière.

Le principe de l'analyse du dioxyde d'azote NO₂, consiste à le transformer totalement en ion nitrite, puis à le complexer en présence du sulfanilamide (SA) et du N- (1 naphyle) éthylendiamminedichlorhydrate(NEDA), avant de le doser par la méthode spectrophotométrique [61].

Après la collecte des tubes conditionnés au réfrigérateur, on verse 5 ml d'eau distillée dans chaque cartouche, puis on agite pendant trois minutes.

On prélève ensuite 0,5 ml de la solution d'extraction de la cartouche et on les introduit dans un tube en verre avec bouchon en y versant 5 mL du réactif SA. Le tube est ensuite rebouché et secoué. Après 5 minutes, on rajoute 1 mL de NEDA, puis on agite. Une coloration rose-violette apparaît. Le degré de coloration développée est proportionnel à la quantité de NO₂ piégée. 10 minutes après l'ajout du NEDA, on mesure l'absorbance des échantillons par spectrophotométrie UV-visible à 537nm.

Tirer la concentration du NO₂ en µg/mL à partir de la courbe d'étalonnage.

c- Courbe d'étalonnage :

On prélève 0,5 ml de la solution de nitrite de sodium qu'on introduit les dans une éprouvette de 10 ml en verre avec bouchon en y versant 5 ml de réactif sulfanilamide.

Après agitation et repos de 5 minutes, on y ajoute 1 ml de réactif NEDA, on agite de nouveau et laisse au repos pendant 10 minutes. On mesure alors la densité optique par comparaison à l'eau à 537 nm sur un appareil UV-visible de type SHIMADZU mini 1240 (SHIMADZU) PC.

Tableau V-2: Variation ces concentrations en fonction des densités optiques.

C (mg/L)	0,1	0,5	2	5	7	10	15
DO	0,03	0,05	0,176	0,382	0,48	0,791	1,162

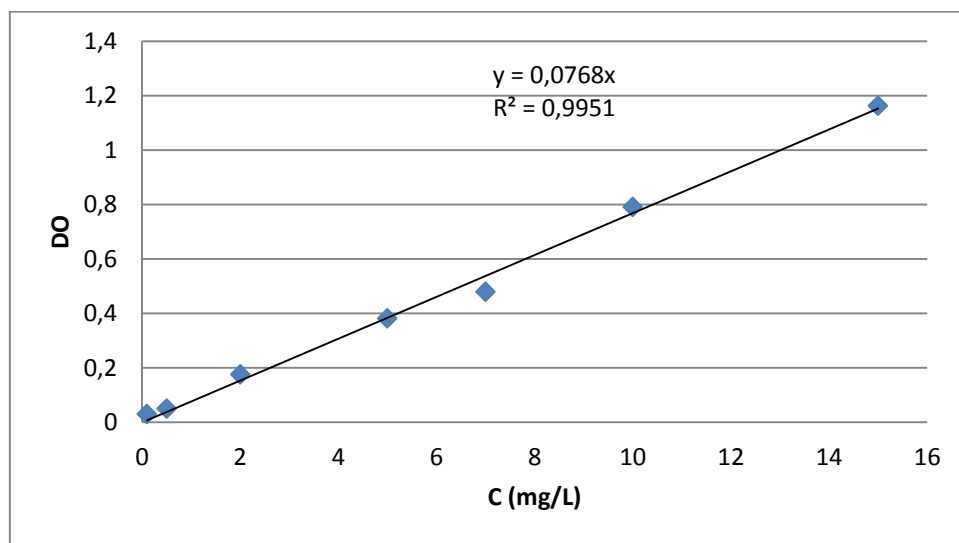


Figure V-10: Courbe d'étalonnage des nitrites, DO = f(C).

La courbe obtenue est une droite d'équation $DO = K \cdot C$

La pente de la droite est $K = 0,0768$

d) Calcul des teneurs atmosphériques :

Le débit de piégeage Q_{298} à 298 K (25°C) et 1013 hPa est $0,141 \text{ ng.ppb}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

La concentration C_{NO_2} en ppb est calculée par:

$$C(NO_2) = \frac{m(NO_2)}{Q \cdot t}$$

Où

$m(NO_2)$: est la masse de nitrite en nanogramme (ng) repérée dans la cartouche.

t : est le temps d'exposition en minutes.

Q : est la valeur du débit d'échantillonnage.

Les teneurs obtenues en ppb peuvent être transformé en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ par le facteur de conversion:
1ppb (NO₂) = 1,88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

V-3-2-2 Analyse des échantillons d'O₃:

a) Réactifs utilisés :

- ✓ 3-méthyl-2-benzothiazolinone hydrazonchlorure MBTH.
- ✓ 4-piridylaldéhyde (PA).
- ✓ filtre microporeux 0,45 μm .
- ✓ Acide sulfurique concentré (H₂SO₄)

a) Préparation de la solution de MBTH :

- ✓ Peser 5 g de MBTH, les verser dans une fiole de 1 litre,
- ✓ Compléter à 1 litre avec de l'eau déminéralisée,
- ✓ Ajouter 5 mL d'acide sulfurique concentré.

Procédé:

Otez la cartouche de son tube plastique, enlevez son bouchon PTFE et versez-en le contenu dans le même tube plastique.

Introduisez dans le tube 5 ml de solution de MTBH, enfermez le tube et secouez.

Attendez une heure en agitant de temps en temps. Filtrez le mélange dans un second tube et lisez l'absorbance de la solution filtrée à **430 nm** par comparaison avec de l'eau. La solution gardée dans le tube bien fermé, sa couleur est stable pendant plusieurs jours.

b) Courbe d'étalonnage

Dissolvez 100 μL (112,2 mg à 20 °C) de 4-piridylaldéhyde dans 1 L d'eau et diluez cette solution avec de l'eau dans les rapports, par exemple, 1/1, 1/2, 1/5, 1/10.

Versez 0,5 ml de chaque solution dans un tube avec 4,5 ml de solution de MBTH.

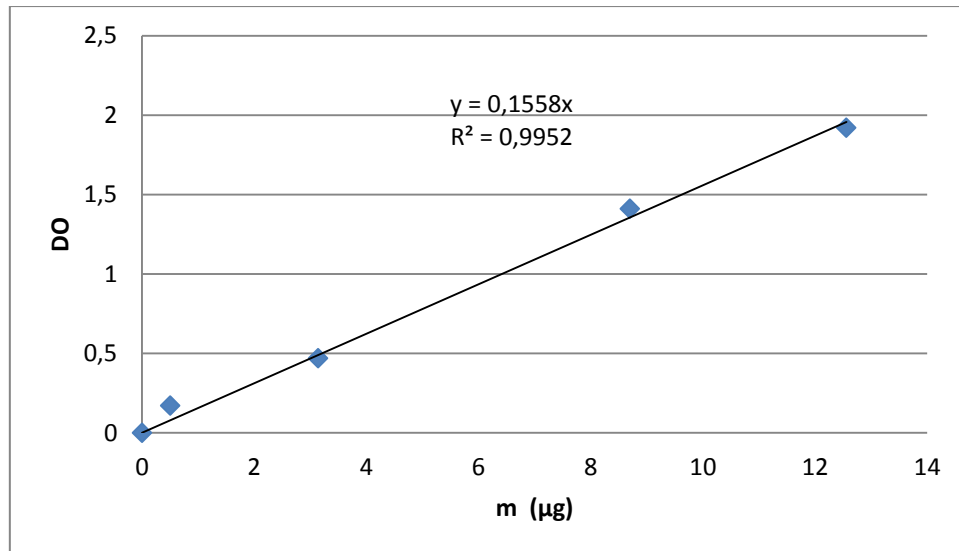
Agitez et attendez une heure.

On mesure alors la densité optique à **430nm** sur un appareil UV-visible de type SHIMADZU mini 1240 (SHIMADZU) PC.

En tenant compte de l'équivalence 1 μg de 4-piridylaldéhyde = 0,224 μg d'O₃, on trace la droite d'étalonnage de O₃.

Tableau V-3: Variation Des Concentrations en Fonction des Densité Optique.

m (µg)	0	0,125	0,5	3,14	12,56
DO	0	0,02	0,17	0,47	1,92

Figure V-11 : Courbe d'étalonnage d'O₃ DO = f(m).

La courbe obtenue est une droite d'équation $DO = K \cdot C$ avec $K = 0,1558$

c) Calcul des teneurs atmosphériques :

La valeur du débit de piégeage Q_{298} à 298 K (25°C) et 1013 hPa est de $24,6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ et est linéaire dans l'étendue d'expositions $10.000 - 4.000.000 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$. Les changements d'humidité dans l'intervalle 10-90% et de vitesse de l'air dans l'intervalle 0,1-10 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ n'affectent pas le piégeage.

La concentration C en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ est calculé par :

$$C [\mu\text{g}/\text{m}^3] = \frac{m [\mu\text{g}]}{Q \cdot t} 1\,000\,000$$

Où:

m : est la masse piégée de O₃ en (µg).

t : est le temps d'exposition en minutes (min).

Q : est la valeur du débit de piégeage.

Chapitre VI
Résultats et discussions

VI-1 Présentation et interprétation des résultats de NO₂

L'étude sur le NO₂, nous a permis de réaliser 7 échantillons. L'analyse spectrophotométrique nous a permis d'avoir une évaluation du niveau de pollution par le NO₂ en différents sites dans la région Sud-Est d'Alger.

Comme décrit au chapitre de la méthodologie expérimentale, on détermine à partir de la densité optique mesurée la masse de polluant collectée. La relation avec le débit de piégeage et la durée d'exposition, nous permet d'aboutir aux teneurs atmosphériques du NO₂ en ppb. Cette teneur peut être exprimée également en µg/m³ en tenant compte du facteur de conversion **1ppb (NO₂) = 1,88 µg/m³**

Nous résumons en tableau VI-1 les teneurs atmosphériques du NO₂ ainsi déterminées. Le tableau présente les résultats de chaque campagne de mesure ainsi que la teneur moyenne.

Tableau VI-1 : Teneurs atmosphériques du NO₂ en (µg/m³) mesurées en différents sites d'Alger.

Sites	NO ₂ en µg/m ³		NO ₂ Teneur moyenne en µg/m ³
	1 ^{ère} campagne de mesure	2 ^{ème} campagne de mesure	
S1, ENP	49,57	70,62	60,10
S2, Chérarba	54,78	57,38	56,08
S3, RUB 3	94,11	91,77	92,94
S4, La-Glacièr	71,33	X	71,33

Nous illustrons graphiquement en figure VI-1 les variations des teneurs atmosphériques en NO₂ dans les différents sites étudiés.

La figure VI-2 illustre les teneurs moyens mesurés sur l'ensemble des sites étudiés

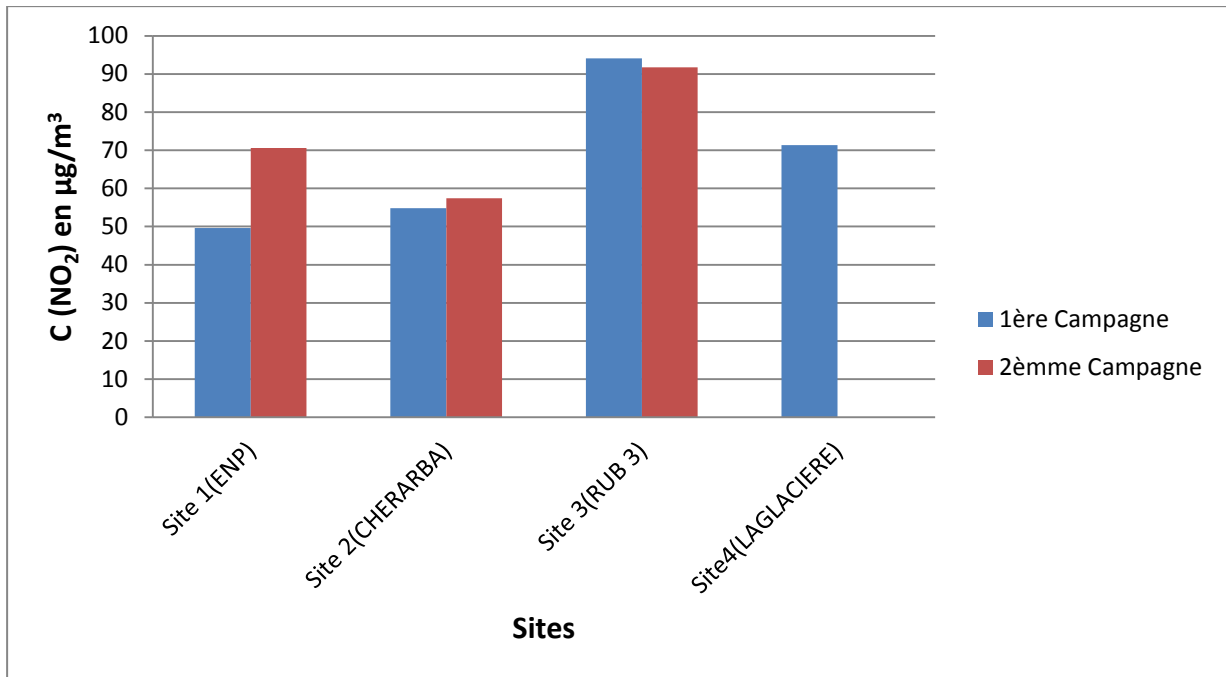


Figure VI-1 : Variation des teneurs atmosphériques en NO₂

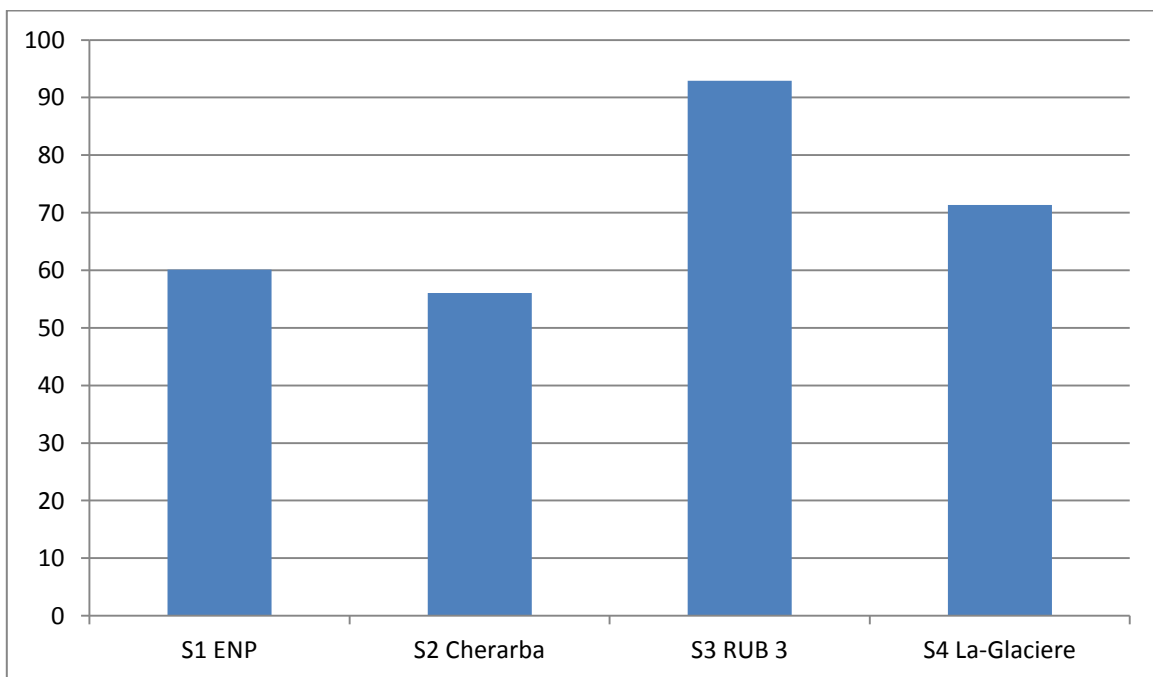


Figure VI-2 : Teneurs moyennes mesurées sur l'ensemble des sites étudiés

L'étude quantitative montre que pour les 4 sites étudiés, les teneurs atmosphériques qui s'étalent de 49,57 µg/m³ à 94,11 µg/m³ varient d'un site à un autre et pour un même site d'une période à une autre.

Globalement, il n'y a pas une grande différence dans les teneurs mesurées sur les deux campagnes de mesures. S'agissant de la même saison du printemps où les facteurs météorologiques étaient similaires, on ne relève pas une différence notable entre avril et mai.

La variation observée entre les deux prélèvements au site (S1) de l'ENP est probablement due à la disposition du tube de prélèvement. En effet dans la 1^{ère} campagne le tube a été implanté en face d'un arbre qui a certainement exercé une gêne de la ventilation naturelle de l'air. Pour la 2^{ème} campagne, le tube a été déplacé et il en résulte des teneurs plus élevées dus en partie à l'amélioration de la ventilation.

Les sites donnant les valeurs de NO₂ les plus faibles sont ceux qui subissent le moins l'influence du trafic routier et où les activités humaines sont relativement moindres. Les sites sont également plus aérés, plus ouverts et favorables à la dispersion des polluants.

Les résultats des teneurs des différents sites correspondent bien aux typologies des sites :

- Les concentrations les plus faibles (en moyenne 56,08 µg/m³), sont mesurées sur le site implanté en situation de Site semi-urbain(S2).
- Le (S2) RUB 3 présente la concentration la plus élevée(en moyenne 92,94 µg/m³), il s'agit de site urbain.

Les mêmes conclusions sont données par le graphe illustrant les teneurs moyennes de NO₂ en sites de type urbain et sites semi-urbain (VI-3).

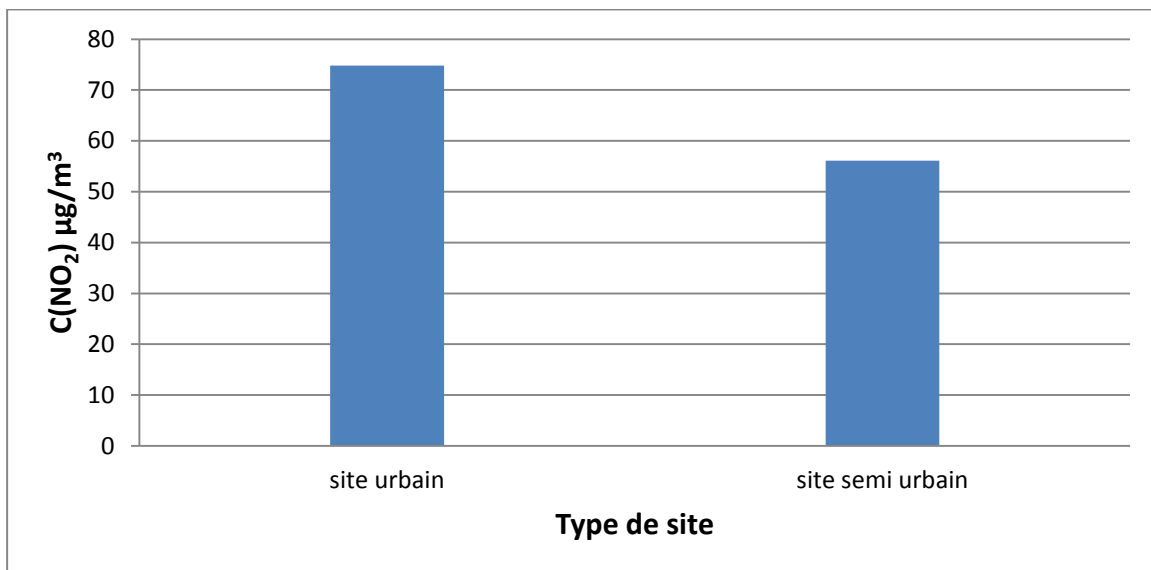


Figure VI-3 : Comparaison des teneurs en NO₂ selon le type de site

VI-2 Discussion des résultats obtenus pour les sites urbains :

Tableau VI-2 : Résultats des teneurs atmosphériques en NO₂ des sites urbains

Sites	C (NO ₂) en µg/m ³ (1 ^{ère} Campagne)	C (NO ₂) en µg/m ³ (2 ^{ème} Campagne)
S1	49,57	70,62
S3	94,11	91,77
S4	71,33	X

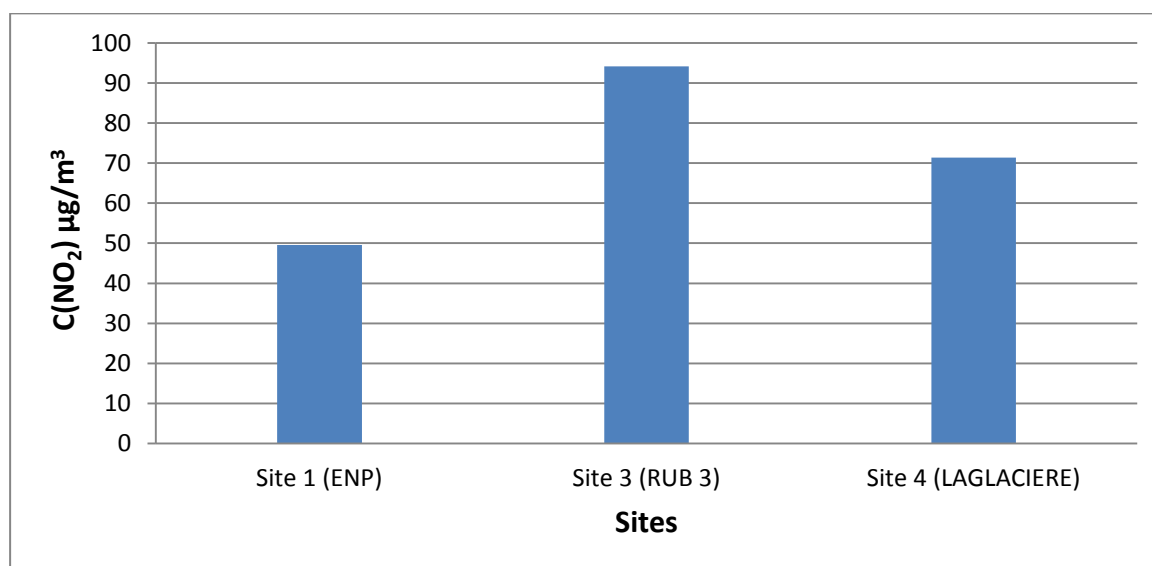


Figure VI-4: Variation des teneurs atmosphériques en NO₂ (1ère Campagne)

On relève que la majorité des sites urbains étudiés, les teneurs en NO₂ sont élevées.

En centre-ville, le niveau de pollution par le NO₂ est plus fort, pour le (S3) ceci peut être justifié par un trafic routier important aggravé par la présence d'un réseau de transport universitaire traversant quotidiennement, la densité de population très élevée.

Le dioxyde d'azote provient essentiellement de deux types de sources :

Sources extérieures : Le dioxyde d'azote est un traceur reconnu de la pollution urbaine. Il provient essentiellement de la combustion au niveau de sources fixes (chaufferies, centrales électriques) et mobiles (moteurs de véhicules).

Sources intérieures : Le dioxyde d'azote provient des sources de combustion utilisées dans les maisons et plus particulièrement des appareils utilisant le gaz (chauffage au gaz, cuisinières au gaz...). Il provient également de la fumée de tabac.

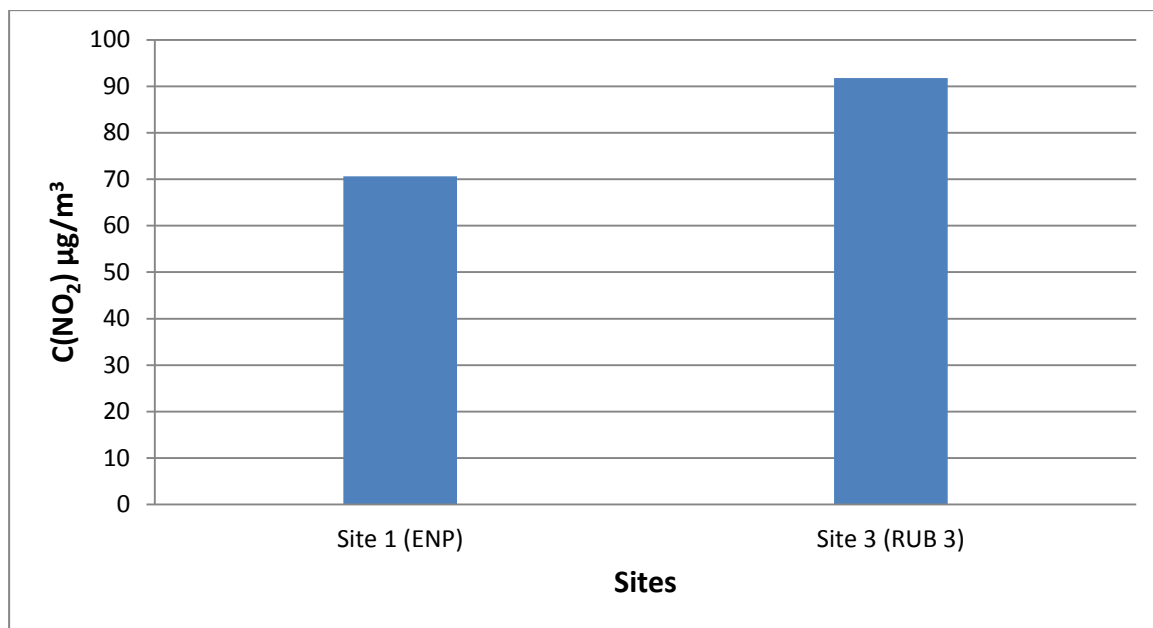


Figure VI-5: Variation des teneurs atmosphériques en NO₂ (2ème Campagne)

D'après la Figure on remarque que la teneur en NO₂ pour le Site 3 est diminuent dans la deuxième campagne, petite variation par rapport à la première, mais reste dans le même ordre de grandeur environ.

Cette petite variation peut expliquer par la baisse du trafic routier pendant le weekend.

VI-3 Comparaison des résultats obtenus par rapport aux normes :

Les capteurs ont été installés pendant une période de 5 jours ce qui rend difficile leur comparaison par rapport aux normes horaires ou journalières. Les comparaisons entre les résultats enregistrés et les valeurs moyennes de l'OMS ne sont effectuées qu'à titre indicatif.

Nous présentons en Figure VI-6 une comparaison des teneurs moyennes mesurées aux différents sites par rapport à, la norme de l'OMS.

VI-3-1 Par rapport à la moyenne annuelle :

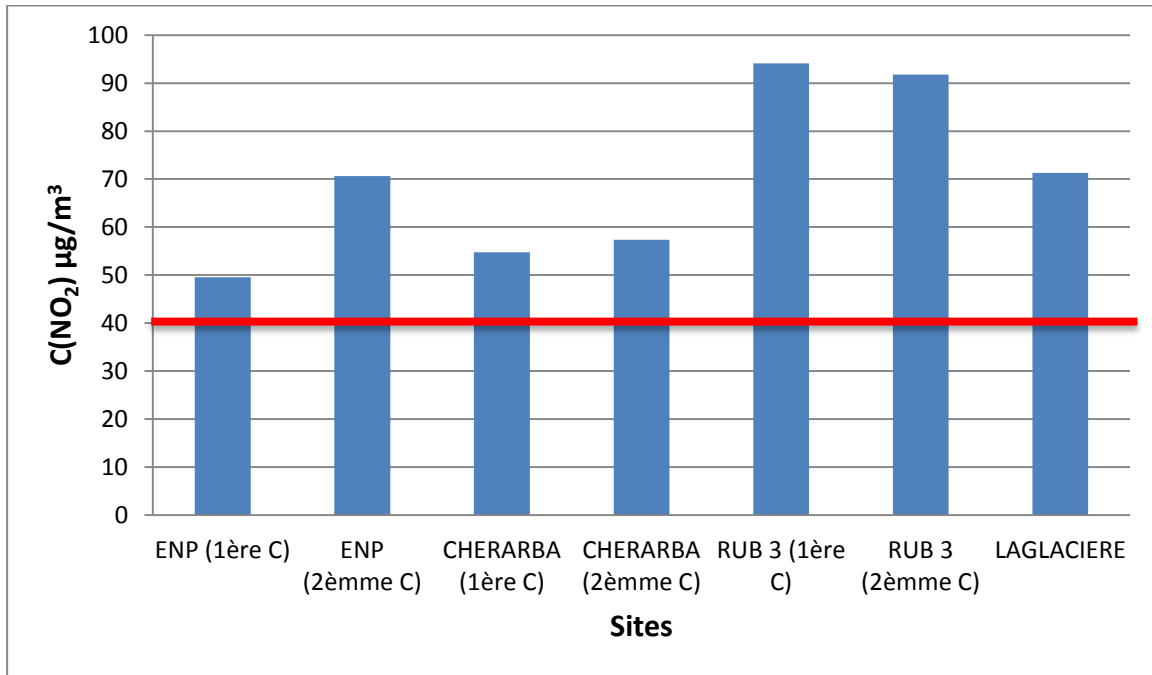


Figure VI-6 : Comparaison des teneurs en NO₂ en µg/m³ avec la norme annuelle de l’OMS

On constate que les concentrations en dioxyde d’azote déterminées sur toute la période d’échantillonnage sont supérieures du niveau moyen annuel. On estime que les régions d’Alger présents une pollution de l’air.

VI-3-2 Par rapport à la moyenne journalière :

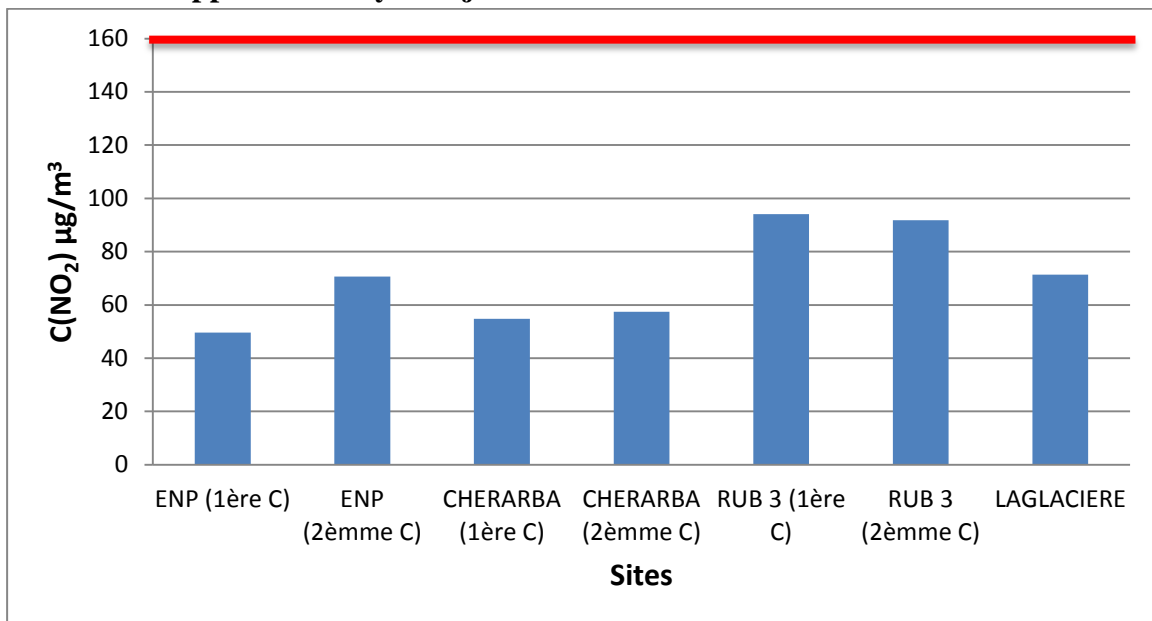


Figure VI-7 : Comparaison des teneurs en NO₂ en µg/m³ avec la norme journalière de l’OMS

Les teneurs en NO₂ enregistrées lors des campagnes de mesures sont importantes mais ces valeurs sont au-dessus de la valeur limite journalière et qui est de 160 µg/m³. Donc durant la période d'étude le niveau de pollution par le NO₂ étant acceptable.

VI-3-3 Par rapport à la moyenne horaire :

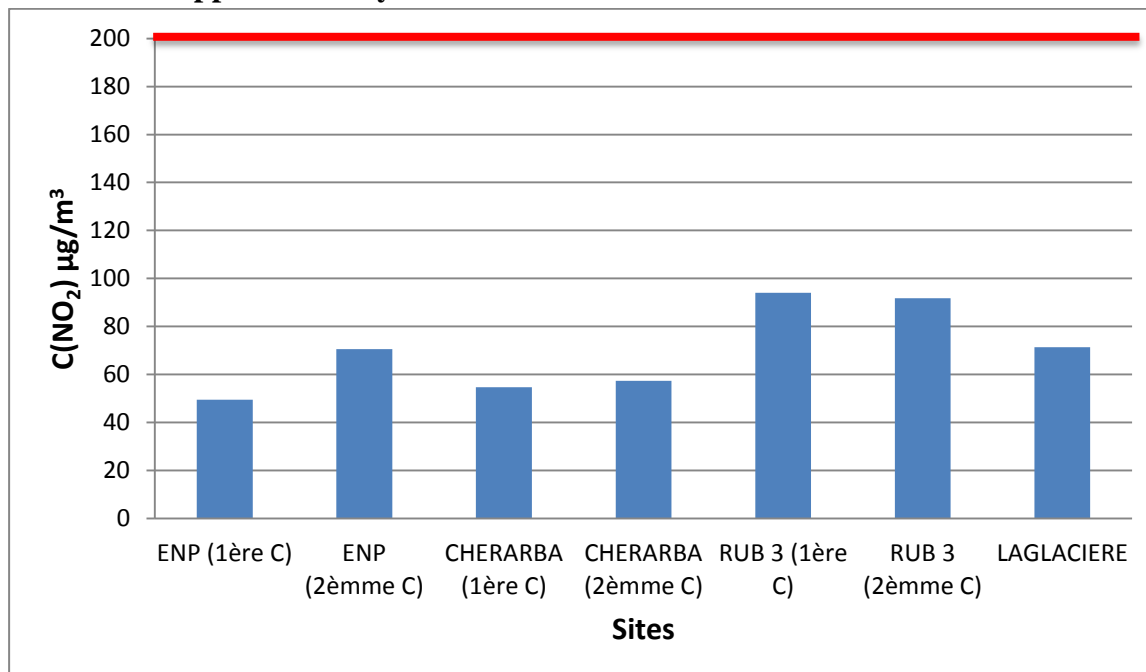


Figure VI-8 : Comparaison des teneurs en NO₂ en µg/m³ avec la norme horaire de l'OMS

VI-4 Comparaison des teneurs atmosphériques en NO₂ avec d'autres résultats :

VI-4-1 Comparaison avec des données de la localité d'Alger :

Tableau VI-3 : Teneurs en NO₂ en µg/m³ mesurées par le réseau SAMASAFIA.

Années	2002	2003	2004	2006
Hamma	42	06	-	-
Bab El Oued	40	07	32	18
1er Mai	37	20	49	60

En 2006 SAMASAFIA mesurait 60µg/m³ pour le site urbain de 1er Mai et on a mesuré actuellement plus de 90 µg/m³ pour le site 3 (RUB 3). Cette augmentation traduit par l'augmentation du nombre de véhicule qui circule dans la wilaya et l'accentuation de l'impact des secteurs industriels sur la qualité de l'air de la ville d'Alger.

VI-5 Présentation et Interprétation des résultats d'O₃

Les résultats des quantités d'O₃ massiques piégées obtenus lors des campagnes d'échantillonnage pour des différentes durées d'exposition sont présentés dans les tableaux suivants:

- Expositions de 8 heures

Tableau VI-4 : Les quantités d'O₃ massiques piégées pour une durée d'exposition de 8h

Sites	La date	m(O ₃) µg
ENP	18/04	0,35
	27/04	0,71
CHERARBA	29/04	0,55
	18/05	0,92
RUB 3	09/05	0,96
	13/05	0,97
LAGLACIERE	24/05	0,85
	26/05	0,83
BARAKI	03/06	1,34

- Expositions de 24 heures

Tableau VI-5 : Les quantités d'O₃ massiques piégées pour une durée d'exposition de 24h

Sites	La date	m(O ₃)µg
ENP	18-19/04	0,94
	27-28/04	1,19
CHERARBA	29-30/04	1,18
	18-19/05	0,91
BARAKI	03-04/06	1,91

Ces quantités massiques de l'Ozone collectées vont nous servir à comparer l'ozone du jour avec l'ozone nocturne.

On remarque que les masses d'O₃ piégées augmentent lorsqu'on la durée d'exposition augmente (Figure VI-9).

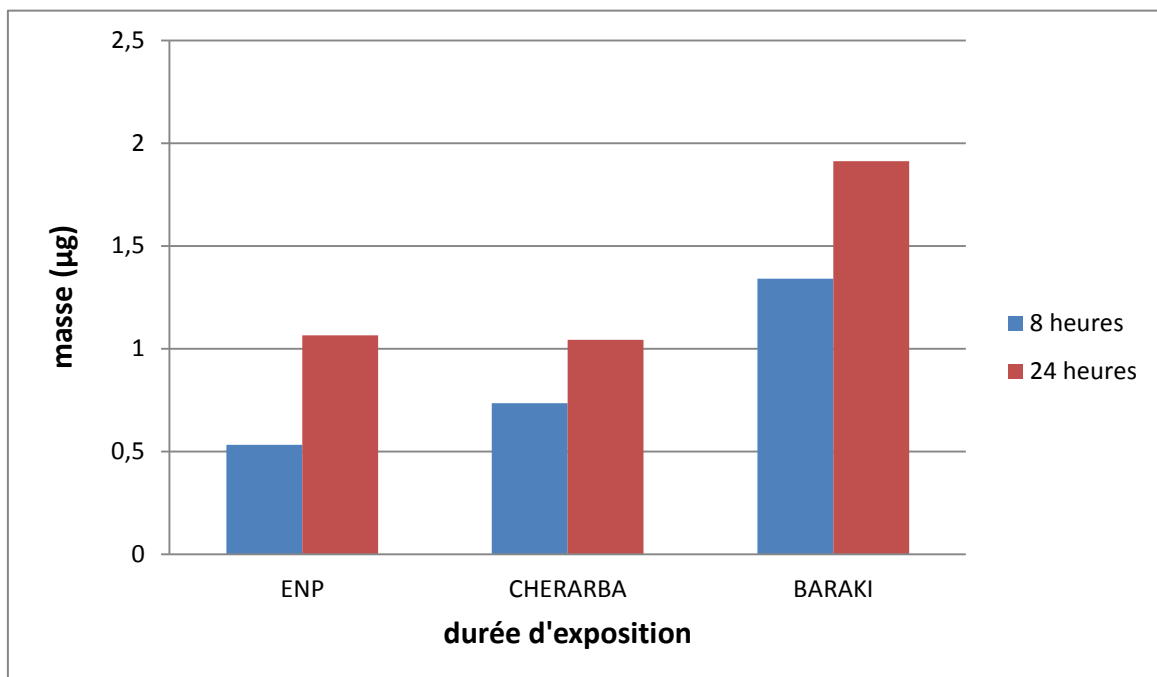


Figure VI-9 : La quantité massique moyennée d'O₃ piégée pour les différentes durées d'exposition

Toute fois en triplant la durée d'exposition (de 8heures à 24 heures), les teneurs n'augmentent que légèrement. En d'autres mots cela signifie que c'est durant la journée qu'on a les teneurs les plus élevées en Ozone.

En effet, l'ozone est un polluant dont les teneurs maximales sont relevées en début d'après-midi, les principales conditions favorisant l'apparition de ce pic d'ozone à ce moment sont :

- ✚ L'ensoleillement qui atteint son maximum, puisque le rayonnement UV est directement à l'origine de la formation d'ozone.
- ✚ La présence de précurseurs (NOX et COV) en milieu urbain.

Les teneurs minimales d'O₃ sont relevées la nuit où il n'y a plus de photochimie.

La concentration de L'ozone naturel oscille entre 20 et 45 ppb selon la saison et l'altitude. Ceci est conforme avec les observations faites par plusieurs études sur l'évolution journalière de l'ozone.

Par ailleurs l'étude montre que les prélèvements sur d'aussi courtes durées de 8 heures, permettent d'avoir des quantités facilement détectables par la méthode. Cela signifie que l'échantillonnage passif de l'ozone peut se faire facilement et avec précision sur une durée de

prélèvement de 8 heures. Ce qui n'est pas le cas du NO₂ ou d'autres polluants. Cette durée permet aussi d'avoir la possibilité de comparer les teneurs avec la norme de l'ozone donnée sur 8 heures.

VI-6 : Evaluation des teneurs atmosphériques moyennes en O₃

Les analyses des échantillons prélevés lors des campagnes d'échantillonnages nous ont permis de quantifier la pollution par l'O₃ sur huit heures et vingt-quatre heures dans l'air ambiant. Les résultats des concentrations en O₃ sur huit heures obtenus lors de différentes campagnes sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau VI-6 : Teneurs atmosphériques en O₃ sur 8 heures

La date	18/04	27/04	29/04	18/05	09/05	13/05	14/05	26/05
C(µg/m ³)	29,89	60,33	46,74	77,73	81,53	82,62	50,01	30,43

03/06
113,61

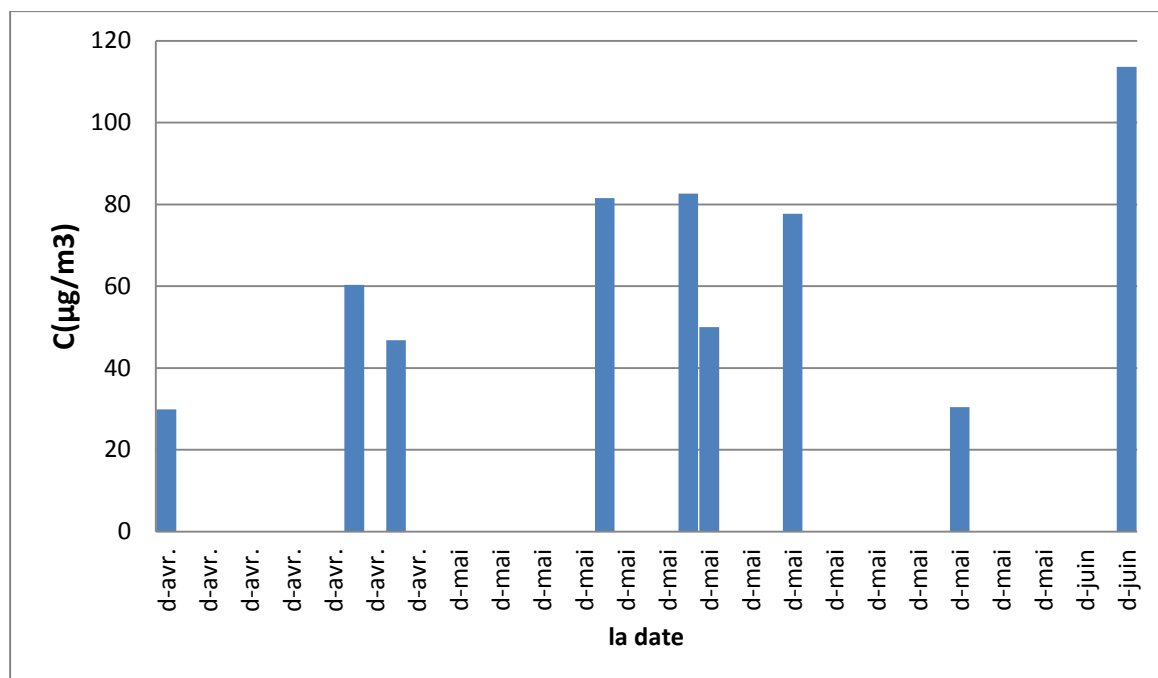


Figure VI-10 : Teneurs en O₃ mesurées pour une durée d'exposition de 8 heures

Les concentrations d'O₃ durant toute la période d'échantillonnage varient entre une valeur minimale de **29,89** µg/m³ en Avril (S1) et une valeur maximale de **113,61** µg/m³ en juin (S5), avec une moyenne de **63,65** µg/m³.

On remarque une grande variation en teneurs en O₃ que ce soit dans un même site ou des sites différents, cette variation de concentration d’ozone est due aux variations des conditions météorologiques et aux variations des activités humaines

Lors de l’enregistrement d’O₃ dans des faibles températures ce qui a une grande influence sur la photochimie donc nous avons des faibles teneurs en ozone.

Pour les teneurs élevées en ozone, l’enregistrement a été effectué lors des jours ensoleillés avec des températures relativement élevées et faible vitesse du vent donc des conditions favorables pour la photochimie.

Les résultats des concentrations en ozone sur vingt-quatre heures obtenus lors des différentes campagnes sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau VI-7 : Teneurs atmosphériques en O₃ sur 24heures

La date	18-19/04	27-28/04	29-30/04	18-19/05	03-04/06
C (µg/m ³)	26,45	33,70	33,34	25,55	53,99

Les concentrations d’O₃ durant toute la période d’échantillonnage varient entre une valeur minimale de **25,54** µg/m³ et une valeur maximale de **53,99** µg/m³, avec une moyenne de **34,61** µg/m³.

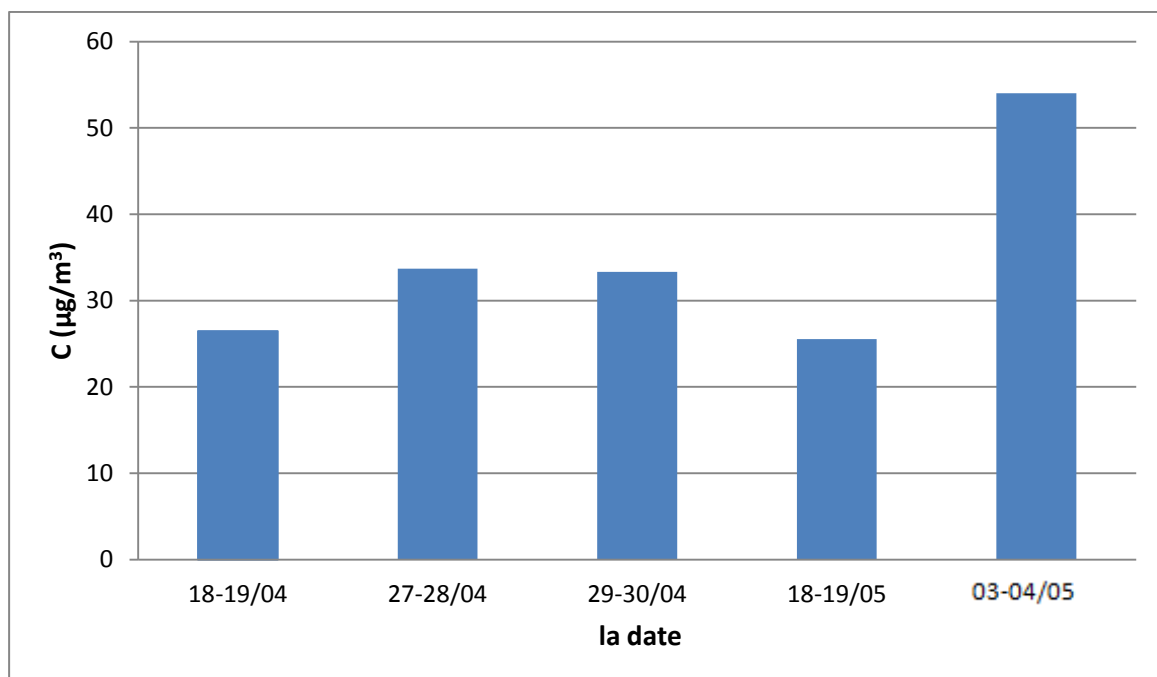


Figure VI-11 : Teneurs en O₃ mesurées sur vingt-quatre heures

D'après cet histogramme on remarque une variation entre les teneurs atmosphériques en ozone au cours des différentes campagnes de mesure. Cette variation étant relative au changement des flux de radiations solaires pendant la journée.

Pour les basses teneurs en ozone, l'enregistrement a été dans des températures relativement faibles ce qui donne des conditions météorologiques défavorables pour la photochimie.

D'autre part et pour les teneurs élevées en ozone, l'enregistrement a été fait lors des jours ensoleillés avec des températures relativement élevées et donc des conditions favorables pour la photochimie.

VI-7 Comparaison des teneurs en O₃ mesurées pour les durées d'exposition de 8 h et 24 h

Tableau VI-8 : Teneurs massiques en O₃ sur 8heures et sur 24heures.

La date	18/04	27/04	29/04	18/05	03/06
m (µg) sur 8h	0,35	0,71	0,55	0,92	1,34
m (µg) sur 24h	0,94	1,19	1,18	0,91	1,91
% massique	37,7%	59,7%	46,7%	100%	70,11%

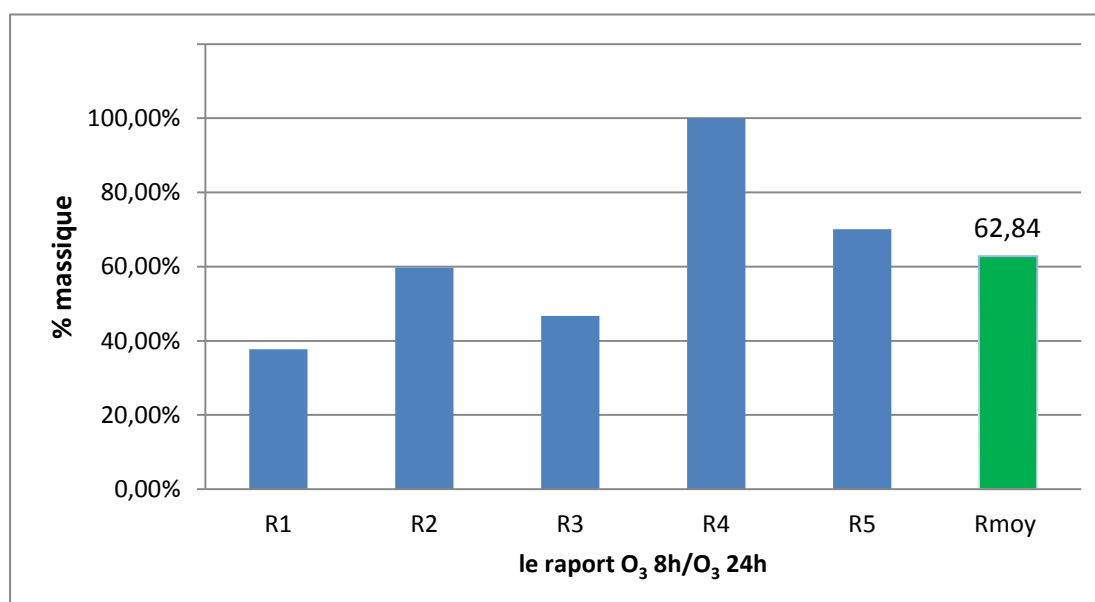


Figure VI-12 : Comparaison des teneurs en O₃ mesurées pour les durées d'exposition de 8h et 24h

D'après la figure on remarque que la teneur d'O₃ pour chaque site sur 8h pendant notre période d'échantillonnage est importante par rapport à celle dans la nuit, de plus le pourcentage de formation d'ozone pendant la période de 10 heures au 18 heures qui est 70,11% par exemple pour le site 5 est plus élevée est plus grand que la nuit ce qui explique le faible niveau de formation d'ozone pendant la nuit.

Le niveau d'ozone fait référence à deux ensembles, une part naturelle et une part anthropique. En effet, ce gaz est présent naturellement dans la troposphère, une partie provient de la stratosphère, une autre part d'ozone naturel est issu de réactions entre le méthane là où il y a beaucoup d'humidité.

En plus pendant la nuit l'air ne se mélange pas avec la couche d'inversion thermique, il y a aussi le NO émis dans la nuit peut détruire tout l'O₃ dans la couche basse car il reste confiné dans un volume très petit.

La teneur faible montre que la pollution chronique sur le site (S1) a été moins importante que sur le site (S2) et (S3), car l'ozone en centre-ville consommé par la forte concentration de NO selon la réaction de CHAPMAN : $\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$.

- **La teneur semi-urbain :**

Les polluants précurseurs d'ozone sont émis au-dessus de l'agglomération (des villes polluées), ces polluants vont se déplacer avec les masses d'air vers les zones semi-urbain, au fur et à mesure de leur migration, ceux-ci se transforment en ozone sous l'action du rayonnement solaire, l'humidité et un vent faible. Les niveaux maximums d'ozone ont alors été mesurés sur le site (S5) 03 juin.

En milieu semi-urbain et forestier les sources naturelles de NO_x sont suffisantes pour produire de grandes quantités d'ozone "naturel". Donc en zone semi-urbain la pollution provenant du panache, C'est pour-ça que ces zones sont plus souvent touchées par l'ozone.

VI-8 Etude comparative

Nous présentons sur la figure une comparaison des teneurs moyennes mesurées par rapport à, la norme de l’OMS.

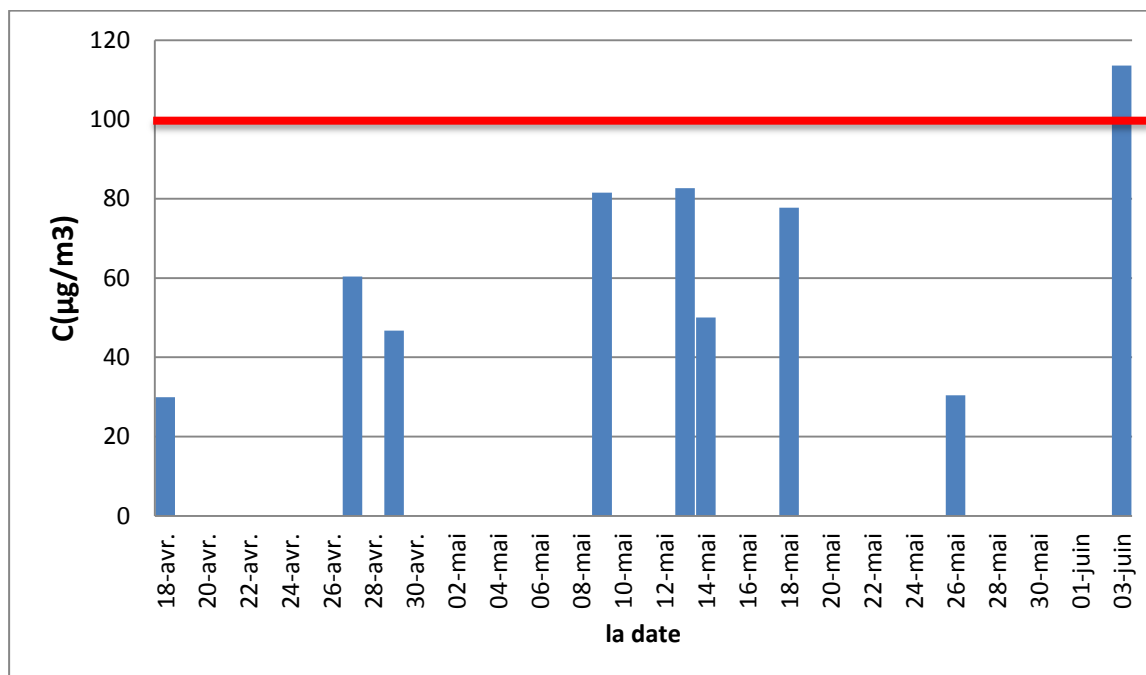


Figure VI-13 : Evolution des teneurs en O₃ sur 8h par rapport la norme OMS.

On remarque bien que la valeur limite de 100 µg/m³ sur huit heures fixée par l’OMS et la valeur de 110 µg/m³ recommandée par les normes algériennes est dépassée pendant le dernier jour de prélèvement, donc il y a des fortes teneurs en O₃ dans ce site avec la valeur de 113,61 µg/m³ lors des journées chaudes et ensoleillées.

Cette valeur montre qu’on a une tendance vers l’accentuation de la pollution photochimique.

« Conclusion générale »

L'étude de mesure de la qualité de l'air aux différents sites a permis d'évaluer la pollution atmosphérique par l'O₃ et le NO₂ à Alger.

Nous avons utilisé le prélèvement passif qui a montré une grande efficacité pour la mesure de concentration des polluants étudié dans l'air ambiant.

L'utilisation de l'échantillonnage passif nous a permis de mener une étude sur cinq sites : 3 sites urbains et 2 sites semi-ruraux.

Les résultats obtenus dans ce travail nous ont permis de constater que :

Les concentrations maximales en NO₂ enregistrée sur les Sites urbains (**94,11 µg/m³** au niveau de RUB 3), et celle de l'O₃ sur les Sites semi rural.

Les concentrations maximales en O₃ enregistrée sur huit heures est de **113,61 µg/m³** et celle de vingt-quatre heures est de **53,95 µg/m³**.

Les résultats montre également que la concentration maximale d'ozone a été dépassée qu'une seule fois.

Les résultats ne sont représentatifs que de la période étudiée. Des campagnes réalisées sur d'autres mois aboutiraient probablement à des résultats différents (réduction de la fréquence des bus, ouverture des fenêtres plus importante, conditions météorologiques différentes...).

Les conditions météorologiques qui favorisent un épisode de pollution au dioxyde d'azote ne sont pas les mêmes que pour l'ozone.

En centre-ville, au contact de fortes concentrations en oxydes d'azote, l'ozone subit une réaction de titration par le monoxyde d'azote, $\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$. Il convient donc d'éviter de mesurer ce polluant secondaire à proximité des axes de circulation à fort trafic puisque l'ozone est véritablement masqué dans ces espaces.

« Références bibliographiques »

- [1] OMS. Qualité de l'air ambiant et santé. Aide-mémoire N°313, www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/fr/ , mars 2014.
- [2] CIRC, « Monographies du CIRC sur l'évaluation des risques de cancérogénicité pour l'homme ».
- [3] Martin JUNIER « Etude de la pollution photochimique sur le Plateau suisse à l'aide d'un modèle eulérien tridimensionnel ». Travail pratique de diplôme, école polytechnique fédérale de Lausanne, 1998.
- [4] Académie Des Sciences : «Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère». Rapport N°. 30, Lavoisier, Paris, Octobre 1993.
- [5] Dioxyde d'azote- tetraoxyde d'azote .Fiche de données de sécurité. Air Liquide Industrials et services, Paris la défense, 2004.
- [6] BELHOUT Dalila, « évaluation de la pollution atmosphérique : étude des particules fines en site urbain à Alger ». Mémoire magister, ENP, 2011.
- [7] BENDADA Mehdi, « Contribution à l'étude des émissions issues des véhicules légers roulant au biocarburant ». Mémoire magister, ENP, 2011.
- [8] www.atmofrance.org
- [9] L'air 40. atmo-alsace. [En ligne] <http://www.atmo-alsace.net/site/Lair-40.html>.
- [10] Cocheo, V., Boaretto, C. et Zaratini, L., BTX sampled at high and constant uptake rate by means of radiello and thermal desorbed. Air quality in Europe : challenges for the 2000s, Venice, may 19-21 (1999).
- [11] pollution atmosphérique. www.actu-environnement.com. [En ligne] http://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/pollution_atmospherique.
- [12] KHATRAOUI Hichem, « Contribution à l'étude de la pollution de l'air par les composés aromatiques BTEX - Cartographie de la pollution à Alger » - Mémoire de magister, ENP, 2009.
- [13] BRUNO Sportisse ; « Pollution atmosphérique : des processus à la modélisation ». Springer, 2008.

- [14] BEN MEDJAHED. M, « Gisement éolien de la région côtière de Béni Saf Et son impact sur l'environnement », mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaïd Tlemcen, Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelable URMER Tlemcen. 2008.
- [15] DEGOBERT P., « Automobile et pollution ». Edition Technip, Paris, 1992.
- [16] ELQORTOBI. Driss « Pollution atmosphérique » août 2004 <http://tanwir.free.fr>
- [17] <http://www.ifremer.fr/lpo/cours/mouvement/sab15.html>
- [18] (Source : www.cea.fr).
- [19] GERMAIN Gaston, « Observatoire des Nuisances Aériennes, Bureau d'études des nuisances aériennes » février 2006.
- [20] <http://www.airparif.asso.fr>
- [21] MASCLET. P « Pollution atmosphérique : causes, conséquences, solutions, perspectives », Edition Ellipse, Paris, (2005).
- [22] BARNEA M., P. Ursu, « Pollution et protection de l'atmosphère », Ed. Eyrolles, Paris, 1974.
- [23] BUCHARD. V, HELFER. P, MATTLE. P, MULLER. C, « Etude de la Pollution Atmosphérique Transfrontalière (EPAT), rapport de campagne d'étude ». Lausanne, 2000.
- [24] « Campagne de mesure du dioxyde d'azote par tubes à diffusion passive rue d'Antrain a Rennes ». Airbreizh, avril 2004.
- [25] MASCLET. P, « Pollution atmosphérique : Causes, conséquences, solutions, perspectives». Ellipses, 2005.
- [26] KUSKE. Martyna, NICOLAS. Jacques « Les pollutions dans l'air à l'intérieur des bâtiments » (Diagnostic Incidences sur la santé).
- [27] PERRY, J. H.et al « Chemical Engineers Handbook » 7th Edition, McGraw-Hill, New York. (1997).
- [28] MILLER. J.A., BOWMAN C.T. « Mechanism and Modeling of nitrogen chemistry in combustion ». « Progress in Energy and Combustion » 15, pp.287-338, (1989),

- [29] SCHNELLE, K.B & BROWN, C.A. « Air pollution control technology handbook », CRC Press, ISBN 0-8493-9588-7, Boca Raton. Florida. (2002).
- [30] (Tomita, 2001)
- [31] FENIMORE, C. P. « Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. 13th Symp ». Combustion. 1972 ; 373 – 380.
- [32] Etude de la distribution du dioxyde d'azote au moyen de tubes capteurs passifs sur l'agglomération de Nancy, Rapport d'études Airlor/CUGN/Faculté de Pharmacie. Eté hiver 1996-97
- [33] KERBACHI. R, « cours pollution atmosphérique », 5^{ème} année Génie.de l'Environnement.
- [34] BOURDET. Sandrine, RAPENNE. Serge Etude de la distribution du dioxyde d'azote par la méthode des tubes passifs sur l'agglomération nancéienne Eté - Hiver 2002.
- [35] URSILA. Akcermann- LIEBRICH and REGULLA Rapp « epidemiological effects of oxides of Nitrogen, Espacially NO₂ » institue for social and preventive medcine; university of basal, basel switzerland, , 1999.
- [36] COHEN, R. C.; MURPHY, J. G. « Photochemistry of NO₂ in Earth's stratosphere: constraints from observations », Chem. Rev. ASAP article. 2003.
- [37] KERMIKRI, I. « L'air des villes rend bien malade ». La Recherche. 1995; 279: 884 – 888. Kiel, J. H. A.; Prins, W.; van Swaaij, W. P. M. Performance of silica-supported copper oxide sorbents for SO_x/NO_x-removal from flue gas I. Sulphur dioxide absorption and regeneration kinetics. App. Catal. B: Environ. 1992 ; 1 : 13 – 39.
- [38] BOSCH, H.; JANSSEN, F. « Formation and control of nitrogen oxides ». Catal. Today. ; 2: 369 – 379. 1988
- [39] <http://www.who.int>
- [40] <http://www.who.int>
- [41] HOLLOSY, F. « Effects of ultraviolet radiation on plant cells » Micron, 33 (2): 179-97 (2002).

- [42] JANKOWSKI, J. & CADER, A. B. « The effect of depletion of the earth ozone layer on the human health condition ». *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, 10 (4): 349-64. (1997).
- [43] JENKIN, M. E. & CLEMITSHAW, K. C. « Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment* » 34 (16): 2499-2527. (2000).
- [44] LEE, B.-S. & WANG, J.-L. « Concentration variation of isoprene and its implications for peak ozone concentration ». *Atmospheric Environment*, 40 (28): 5486-5495. (2006).
- [45] SILLMAN, S. « The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments ». *Atmospheric Environment*, 33 (12): 1821-1845. (1999).
- [46] GUICHERIT, R. & ROEMER, M. « Tropospheric ozone trends. *Chemosphere - Global Change Science* » 2 (2): 167-183. (2000).
- [47] Vingarzan, R. (2004). A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment*, 38 (21): 3431-3442.
- [48] Oltmans, S. J., Lefohn, A. S., Harris, J. M., Galbally, I., Scheel, H. E., Bodeker, G., Brunke, E., Claude, H., Tarasick, D. & Johnson, B. J. (2006). Long-term changes in tropospheric ozone. *Atmospheric Environment*, 40 (17): 3156-3173.
- [49] Collins, W. J., Stevenson, D. S., Johnson, C. E. & Derwent, R. G. (1997). Tropospheric ozone in a global-scale three-dimensional lagrangian model and its response to NO_x emission controls. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 26 (3): 223-274.
- [50] Fowler, D., Cape, J. N., Coyle, M., Flechard, C., Kuylenstierna, J., Hicks, K., Derwent, D., Johnson, C. & Stevenson, D. (1999a). The global exposure of forests to air pollutants. *Water, Air & Soil Pollution*, 116 (1): 5-32.
- [52] Boughedaoui M, Kerbachi R et Joumard R : «Mesure de la pollution plombifère dans l'air ambiant d'Alger», *Poll. Atm.*, N°121, 2004.
- [53] Gehrig R, Hugin C et Hofer P : «Contributions of Road Traffic to Ambient PM-10 and PM-2,5 Concentrations», 1er Swiss Transport Research Conference, Monte Verila/Ascona, March 1-3, 2001.

- [54] NORMES APPLIQUEES DANS LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT Pr. KERBACHI. R. Dpt de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique B.P.182, El-Harrach, Alger 16200, Algérie.
- [55] Berlin Environmental Atlas – 03.11 Traffic-Related Air Pollution – NO₂ and PM₁₀ (Edition 2008).
- [56] <http://www.skinc.com/skc>
- [57] Luc Mosqueron, Vincent Nedelec (INVENTAIRE DES DONNÉES FRANCAISES SUR LA QUALITÉ DE L'AIR A L'INTÉRIEUR DES BATIMENTS).décembre 2001
- [58] DRIF Seif Eddine, étude de la pollution de l'air par les btex à Alger. Mémoire de Magister, ENP, 2012.
- [59] Detimmerman, F., Gerboles, M., Amantini, L. et De Saeger E., Validation of Radiello Diffusive sampler for monitoring ozone in ambient air. Report of Environment Institute, EUR 19594 EN, Commission of the European Community (2000).
- [60] Garcia-Fouque,S., Etude de la mesure de l'ozone par tube à diffusion -Application sur le terrain. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne (1998).
- [61] Manualradiello FR (<http://www.radiello.com>)