REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'éducation Supérieure et de la recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'Environnement Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

PAR LES METAUX LOURDS REGLEMENTES ET LES AEROSOLS ACIDES VEHICULES PAR LES PM10, PM2.5, PM1 A ALGER

Réalisé par : BELHADJI Mohamed Redha

Sous la direction de : Mr Y.KERCHICH MCA à l'ENP

Présenté et soutenu le 22 septembre 2020

Composition du jury :

Président : MAZIGHI Ahmed. Maître Assistant « A » ENP

Encadreur : KERCHICH Yacine. Maître Conférence « A » ENP

Co- encadreur : KEDDAM Malika. Maître Assistant « A » USTHB

Examinateur: MOUSSAOUI Yacine Professeur

Examinateur: BALOUL Hakim Maître Conférence « B» U. Boumerdès

UKMO

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'éducation Supérieure et de la recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'Environnement Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

PAR LES METAUX LOURDS REGLEMENTES ET LES AEROSOLS ACIDES VEHICULES PAR LES PM10, PM2.5, PM1 A ALGER

Réalisé par : BELHADJI Mohamed Redha

Sous la direction de : Mr Y.KERCHICH MCA à l'ENP

Présenté et soutenu le 22 septembre 2020

Composition du jury :

Président : MAZIGHI Ahmed. Maître Assistant « A » ENP

Encadreur : KERCHICH Yacine. Maître Conférence « A » ENP

Co- encadreur : KEDDAM Malika. Maître Assistant « A » USTHB

Examinateur: MOUSSAOUI Yacine Professeur

Examinateur: BALOUL Hakim Maître Conférence « B» U. Boumerdès

UKMO

يتعلق هذا العمل بدراسة تلوث الهواء بالجسيمات الدقيقة التي يبلغ قطرها أقل من 10 ميكرومتر (PM-10) ، وهي دقيقة للغاية بقطر أقل من 2.5 ميكرومتر(2.5-PM ودقيقة للغاية بقطر أقل من 1 ميكرومتر) (PM-1) وكذلك العناصر المعدنية والأنيونات المرتبطة بها.تم إجراء أخذ عينات PM في المدرسة الوطنية المتعددة النقنيات (ENP) باستخدام جهاز أخذ العينات عالى الإنتاجية (Hi-Vol Sampler) مع رأس PM10 مع مرشحات الألياف الزجاجية لجمع الجسيمات الدقيقة. تم إجراء جمع المرشحات خلال فترة الحجر الصحى المتعلقة بـ COVID-19. تم وزن المرشحات قبل وبعد أخذ العينات لتحديد كتل الجسيمات الدقيقة وتحليلها عن طريق اللوني الأيوني ، وقياس الطيف الكتلي للبلاز ما المقترن بالحث (ICP-MS) وقياس الطيف الفلوري للأشعة السينية (XRF) لتحديد الأنيونات(الكبريتاتو الكلوريدات والنترات) والمعادن الثقيلة الموجودة في PM على التوالي. أوضحت النتائج أن مستويات التلوث للكسور الثلاثة المدروسة كانت على التوالي لـ PM2.5-1،PM10-2.5 و PM1-0.1 من 20.56

ميكرو غرام / م 3، 10.05 ميكرو غرام / م 3و 10.44 ميكرو غرام / م 3. فيما يتعلق بمتوسط محتويات جزيئات الكبريتاتو الكلوريداتو النترات ، تبلغ على التوالي 1.28 0.73 و 0.6 ميكرو غرام / م 3 قبل -COVID 19 و 0.97 0.93 و 1.05 ميكروغرام / م ³بعد فك جَزئي. بلغ مستوى الأنيونات في 20.6 PM٪ من إجمالي PM. أعطى تحليل المعادن بواسطة XRF و ICP تركيز ات إجمالية قدر ها 2.9 ميكروغرام / م ³قبل 19-COVID و 1.3 ميكروغرام / م ³بعد

التفكيك الجزئي. وبشكل عام التلوث خلال فترة الدراسة يعتبر أقل خطورة مقارنة بالنتائج التي تم العثور عليها في الدراسات السابقة التي أجريت في

الكلمات المفتاح: PM-1, PM-2,5 PM-10 ؛ كوفيد-19 تلوث الهواء ؛ الجزائر.

Abstract:

This work relates to the study of air pollution by fine particulate matter with a diameter of less than 10 μm (PM-10), very fine with a diameter of less than 2.5 μm (PM-2.5 and ultrafine with a diameter of less than 1 μm (PM-1) as well as the metallic elements and the anions associated with them. PM sampling was carried out at the national polytechnic school (ENP) using a high-throughput sampler (Hi-Vol Sampler) with a head PM10 with fiberglass filters for PM collection. Filter collection was carried out during the containment period related to COVID-19. Filters were weighed before and after sampling to determine PM masses and analyzed by ion chromatography, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and X-ray fluorescence spectrometry (XRF) for the anions (sulfates, chlorides and nitrates) and heavy metals contained in PM respectively.

The results showed that the PM pollution levels were respectively for PM10-2.5, PM2.5-1 and PM1-0.1 of 20.56 $\mu g/m^3$, 10.05 $\mu g/m^3$ and 10.44 $\mu g/m^3$.

With regard to the average contents of particulate sulphates, chlorides and nitrates, respectively amount to 0.73 1.28 and 0.6 μ g/m³ before COVID-19 and to 0.93 0.97 and 1.05 μ g/m³ after partial decontainment. The level of anions in PM reached 20.6% of total PM.

Analysis of metals by XRF and ICP gave total concentrations of 2.9 µg/m³ before COVID-19 and 1.3 µg/m³ after partial decontainment. Overall the pollution recorded during the study period and less alarming compared to the results found in previous studies carried out at ENP.

Keywords: PM-10; PM-2.5; PM-1; COVID-19; Air pollution; Alger.

Résumé:

Ce travail porte sur l'étude de pollution de l'air par les matières particulaires fines de diamètre inférieur à 10 µm (PM-10), très finesde diamètre inférieur à 2.5 µm (PM-2.5 et ultra fines de diamètre inférieur à 1 µm (PM-1) ainsi que les éléments métalliques et les anions qui leurs sont associés. Le prélèvement des PM a été effectué à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) en utilisant un échantillonneur à haut débit (Hi-Vol Sampler) avec une tête PM10 à filtres en fibre de verre pour la collecte des PM. La collecte des filtres a été réalisée durant la période de confinement liée au COVID-19. Les filtres ont été pesés avant et après l'échantillonnage pour déterminer les masse des PM et analysés par chromatographie ionique, spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) et spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) pour déterminerrespectivement les anions (sulfates, chlorures et nitrates) et les métaux lourds contenus dans les PM.

Les résultats ont montré que les niveaux de pollution pour les trois fractions étudiées étaient respectivement pour les $PM_{10-2.5}$, $PM_{2.5-1}$ et $PM_{1-0.1}$ de $20.56 \,\mu g/m^3$, $10.05 \,\mu g/m^3$ et $10.44 \,\mu g/m^3$.

En ce qui concerne les teneurs moyennes en sulfates, chlorures et nitrates particulaires, s'élèvent respectivement à 0,73 1,28 et 0,6 μg/m³ avant COVID-19 et de 0,93 0,97 et 1,05 μg/m³ après déconfinement partiel. Le taux des anions dans les PM a atteint 20,6% des PM totaux.

L'analyse des métaux par XRF et ICP a donné des concentrations totales de2,9µg/m³ avant COVID-19 et 1,3µg/m³ après déconfinementpartiel. Globalement la pollution enregistrée durant la période d'étude et moins alarmante par rapport aux résultats trouvés dans les études précédentes réalisées à l'ENP.

Mots clés: PM-10; PM-2,5; PM-1; COVID-19; Pollution de l'air; Alger.

Remerciements

Dieu "tout puissant" a permis que ce travail arrive à terme Je le remercie pour sa bonneté et sa clémence.

Merci à mes parents ceux qui m'aident, me soutiennent, m'encouragent, me réconfortent sans lassitude. Ceux dont l'amour et la bonté sont sans borne. Ils n'ont cessé de croire en moi.

Merci à Sarah, ma Sœur celle qui a toujours fait partie de ma vie et qui j'espère le fera toujours. Elle et son époux Mohamed.

Merci à Papis qui fut le plus aimant des hommes. Que Dieuait son âme et lui apporte le repos.

Merci à Mami, Mima et Papa sidou, mes grands-parents dont le mot "grand" prend toute sa valeur. Que dieux me permette de profiter de leur présence très, très longtemps.

Merci à Yacine et Rayane mes cousins et mes frères ainsi qu'à Tata Assia leur mère ;

Merci à Yahia et Maria mes amis de toujours ;

Merci à mes compagnons de la cité universitaire, des personnes agréables et bienveillantes qui ont été pour moi une deuxième famille ;

Merci à mon promoteur Mr KERCHICH qui a pris le temps de m'écouter, qui m'a rappelé même quand l'heure était tardive, qui m'a donné les directives et les conseils nécessaires à mon avancement dans mon travail et ce malgré les conditions sanitaires difficiles que nous vivons ; *Merci* à l'équipe d'ingénieurs de SEAAL Kouba, des personnes serviables, qui m'ont aidé à trouver des solutions aux problèmes techniques survenu dans le travail de laboratoire.

Merci à vous tous, qui n'avez cesse de me pardonner mes excès et de me tendre la main dans le besoin. Merci encore mille fois.

Table des matières

Liste	des	tab	leaux
Libic	ucb	iuo	Cuun

•	• .	1	C*	
	1cte	dec	figures	3
_	now	ucs	11ZuiCi	,

_							
	into	dag	obró	X 71 4	ntic	ma	
ь.	JISIC.	acs	abré	V 14	auc	פוונ	

Introduc	tion	générale12
Chapitre	e I : C	Généralités sur la pollution atmosphérique15
I.1.	Déf	inition15
I.2.	Des	cription de l'atmosphère
I.3.	Les	principaux polluants
I.4.	Mét	téorologie et pollution
Chapitre	e II :	Généralités sur les particules fines
II.1.	Intr	oduction
II.2.	Que	elques définitions
II.3.	Sou	rces des particules fines
II.3	.1.	Naturelles
II.3	.2.	Anthropiques
II.4.	Pro	cessus physico-chimiques de formation des particules26
II.5.	Clas	ssification des aérosols
II.5	.1.	Classification en fonction du mode de formation
II.5	.2.	Classification en fonction de la taille
II.6.	Stru	acture et forme des aérosols
II.6	.1.	Structure des aérosols
II.6	.2.	Forme des aérosols
II.7.	Con	mposition chimique des aérosols
II.7	.1.	La fraction inorganique
II.7	.2.	La fraction carbonée
II.7	.3.	La fraction organique
II.8.	Rég	glementations sur la pollution de l'air par les particules
II.8	.1.	En Algérie
II.8	.2.	Au niveau européen
II.8	.3.	Au niveau mondial

Chapitre II	I : Echantillonnages, mesures et analyses	37
III.1.	Introduction	37
III.2.	Echantillonnages	37
III.2.1	Classification selon les débits	39
III.2.2.	Classification selon la granulométrie	40
III.3.	Filtration	42
III.4.	Analyse	44
III.4.1	Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	44
III.4.2.	Spectrométrie de fluorescence X (XRF)	45
III.4.3	Extraction supersonique :	46
III.4.4	Chromatographie à échange d'ions	48
III.4.5	Spectrométrie à plasma à couplage inductif	48
Chapitre IV	: Matériels et méthodes	51
IV.1.	Site de prélèvement	51
IV.2.	Equipement d'échantillonnage des particules	52
IV.3.	Choix du filtre	53
IV.4.	Extraction et analyse	54
Chapitre V	: Résultats et discussions	56
V.1. Et	tude général des particules atmosphériques	56
V.1.1.	Evolution journalière des PM	56
V.1.2.	Normes et réglementation	60
V.2. Et	tude des ions atmosphériques	62
V.2.1.	Les chlorures	62
V.2.2.	Les nitrates	65
V.2.3.	Les sulfates	68
V.2.4.	La fraction ionique dans la masse des PM	71
V.3. Et	tude des métaux lourds réglementés présents dans l'atmosphère	73
Conclusion	générale	78
Annexes		87

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Flux d'émissions des aérosols atmosphériques[17]	26
Tableau II.2 : Concentration moyenne de l'aérosol inorganique à Karlsruhe (Allemagne)[1	[7]
	32
Tableau II.3 : Concentration moyenne de la fraction organique à Karlsruhe (Allemagne)[1	
	33
Tableau II.4: Normes européennes sur la pollution atmosphérique [21]	
Tableau II.5 : Lignes directrices de l'OMS relatives à la qualité de l'air,2005[27]	36
Tableau II.6 : Comparaison entre les normes nationales et mondiales	36
Tableau V.1: Concentrations moyennes des PM10-2.5, PM2.5-1, PM1-0.1 et PM10	57
Tableau V.2 : contribution des fractions de particules atmosphériques dans les PM10	59
Tableau V.3: Valeurs des concentrations en chlorures dans les PM	62
Tableau V.4: Valeurs des concentrations en nitres dans les PM	65
Tableau V.5: Valeur des concentrations en sulfates recueilli.	68
Tableau V.6 : Fraction des ions dans les PM.	72
Tableau V.7 : Valeurs cibles pour l'arsenic, le cadmium et le nickel.	73
Tableau V.8: Les concentrations des métaux lourds réglementés dans les différentes fraction	ns
de PM	74
Tableau V.9: Les concentrations des métaux lourds réglementés dans les PM10 et les PM2	5.
	74

Liste des figures

Figure I.1: Structure de l'atmosphère et variation de la température et de la pression
atmosphérique.[07]
Figure I .2 : Colonne d'air polluée bloquée par une couche d'inversion. [11]
Figure II.1 : Exemple de source de particules fines. [16]
Figure II.2 : Évolution des particules depuis la nucléation jusqu'à la formation de noyaux de
condensation. [21]
Figure II.3 : schéma de la Structure de l'aérosol. [17]
Figure II.4 : Photos représentatives d'aérosol atmosphérique. [25]
Figure II.5: Proportions relatives des fractions inorganiques et organiques, solubles et
insolubles, en fonction de la taille de la particules.[09]
Figure II .6 : Composition des particules suivant leur diamètre. [07]
Figure III.1: Schéma d'un appareille d'échantillonnage [29]
Figure III.2 : Schéma de principe d'un étage d'impacteur[32]
Figure III.3 : Photographies en MEB de deux types de filtres. a) structures fibreuses, b)
structures en film. [31]
Figure III.4 : Nature et forme des filtres. [34]
Figure III.5: Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique. [38]45
Figure III.6: Schéma du fonctionnement de XRF. [39]
Figure III.7 : Schéma du montage de la chromatographie d'échange ionique [42]48
Figure III.8: Schéma ICP-OES [57]
Figure III.9: Schéma ICP-MS [43]
Figure IV.1 : Localisation du site de prélèvement au niveau de ENP - El Harrach
Figure IV.2: Photos de l'appareille utilisé.
Figure IV.3 : Photos d'un filtre à PM-10, PM-2.5, avant et âpres filtration
Figure IV.4 : Photos d'un filtre a PM-1, avant et âpres filtration
Figure V.1 : Evolution journalière des concentrations de PM10-2.5, PM2.5-1 et PM1-0.1
mesurées à l'ENP
Figure V.2 : Evolution journalières des concentrations de PM10 mesurées au niveau de l'ENP.
59

Figure V.3 : Comparaison des concentrations de PM10 aux normes
Figure V.5: Comparaison des concentrations de PM2.5 aux normes
Figure V.6: Variations journalières des concentrations de chlorures mesurées dans les PM10-
2.5, PM2,5-1 et PM1-0.1
Figure V.7 : Moyennes journalières des concentrations de chlorures contenus dans les PM10 et
les PM2.564
Figure V.8: L'évolution journalière des concentrations en nitrates dans les trois fractions
étudiées
Figure V.9 : Moyennes journalières en nitrates dans les PM10-2.5 et les PM2.5
Figure V.10 :L'évolution journalière des concentrations en sulfates dans les trois fractions
étudiées
Figure V.11: Moyennes journalières en sulfates dans les PM10-2.5 et les PM2.570

Liste des abréviations

ADN: Acide désoxyribonucléique.

As: Arsenic.

C14: Isotope du carbone.

Cd: Cadmium.

CO: Monoxyde de carbone.

CO₂: Anhydride carbonique.

COV: Composés organiques volatils.

Cr: Chrome.

Dpa : Diamètre aérodynamique.

FeO: Oxydeferreux.

GAW: Global AthmospherWath.

HAP: Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Hg: Mercure.

HVS: High volume sampler

IR: Rayons infra rouge.

ISO: Organisation internationale de normalisation.

KHz:Kilo hertz.

LVS:Low volume sampler.

MENA: Middle East and North Africa.

MeV: Méga électron volte.

mm Hg: Millimètres de mercure, unité utilisé pour mesuré la pression.

Mn: Manganèse.

MVS: Medium volume sampler.

NH₃: Ammoniac.

Ni: Nickel.

nm: Nanomètre (10⁻⁹ mètre).

NO_x: Oxydes d'azote.

O3: Ozone.

OCDE: Organisation de coopération et de développement économiques.

OES: Spectromètre à Emission Optique.

OH⁻: Ion Hydroxyde.

OMS: Organisation mondial de la santé.

Pb: Plomb

PCB: Polychlorobiphényles.

PIB: Produit intérieur brut.

PM : Particulate Matter, terme général désigne toutes les particules de matière en suspension dans l'air.

PM₁: Particulate Matter (aérosol de diamètre < 1 μm).

PM₁₀: Particulate Matter (aérosol de diamètre < 10 μm).

PM_{2,5}: Particulate Matter (aérosol de diamètre < 2,5 μm).

ppm : Partie par million, Unité de concentration couramment utilisée pour quantifier la masse d'un polluant.

SO₂: Dioxyde de soufre.

SS: Sel de mer.

Tg.ans⁻¹: Teragramme (10⁻¹² gramme) par ans.

TSP: Particules totales en suspension

 μ g/m³: Microgramme (10⁻⁶ gramme) par mètre cube. Unité de concentration couramment utilisée pour quantifier la masse d'un polluant par mètre cube d'air.

μm: Micromètre (10⁻⁶ mètre).

UV: Rayons ultraviolet.

W/m²: Watt par mètre carré

Introduction générale

Introduction générale

Dans la société moderne du 21ème siècle où la défiance à l'égard des dogmes scientifiques est en nette augmentation (le réchauffement climatique, la vaccination contre les maladies infectieuses, la dangerosité du COVD 19,...), la mise en évidence des effets néfastes de la pollution atmosphérique, un phénomène qui reste presque toujours invisible, n'est pas chose aisée. Surtout qu'une partie de cette pollution est causée par l'activité humaine. Sa dangerosité est à chaque fois minimisée par les Lobis des grandes industries (chimiques, pharmaceutiques, minières, faucillés, construction automobiles, ...) et leur pouvoir persuasif sur les décideurs (ceux-là même qui établissent les lois censées protéger la planète et ses habitants) est indéniablement beaucoup trop fort.

La pandémie de la COVID-19 a fait prendre conscience à tout le monde que ce que nous inhalons et ce qui passe dans nos poumons ne peut plus être pris à la légère et peut-être qu'aujourd'hui, le commun des mortels est plus à même de prêter attention à la présence des particules fines dans l'atmosphère est à envisager sérieusement leur effet sur sa santé ainsi que sur son environnement, surtout qu'il ne peut pas se passer de respirer.

En 2017, le journal The Lancet a estimé qu'au moins 9 millions de personnes sont prématurément mortes en 2015 à cause de la pollution [01].

Les origines des polluants atmosphériques sont multiples et peuvent être : naturelles, comme les poussières d'origine désertiques, les cendres volcaniques et les pollens ; ou liées à l'activité humaine (ou anthropogène) comme les particules fines des résidus de combustion des moteurs thermique sou le carbone noir issu de la combustion de matières organiques [02].

Une certaine pollution de l'air a toujours accompagné les progrès de la civilisation. La pollution commence dès la préhistoire, avec la maitrise du feu [02]. La métallurgie de l'âge de bronze, puis de l'âge de fer, a marqué un tournant dans la pollution de l'environnement extérieur. Mais à cette époque, la pollution était comparativement faible, et n'avait pas d'impact environnemental significatif [03].

Les concentrations urbaines ont constitué la source majeure de pollution tout au long de notre histoire. La combustion massive du bois et de charbon conduit également à des pollutions de l'air [04]. C'est la révolution industrielle qui a conduit la pollution aux niveaux connus de nos jours. La combustion massive de charbon amena la pollution de l'air à des niveaux sans précédents. Les industries déchargèrent leurs effluents chimiques et leurs déchets sans traitements particuliers, polluant sources d'eau et air ambiant [05].

Introduction générale

Dans ce contexte et en continuité des travaux de recherche menés au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement, nous avons effectué ce travail pour étudier le niveau de pollution par les matières particulières fines, très fines et ultra fines ainsi que les anions et les métaux lourds contenus dans ces particules prélevés à l'Ecole Nationale Polytechnique d'El Harrach. Cette étude est une première car elle a été réalisée durant une période très spécifique : la période de confinement liée au COVID-19 qui a touché l'Algérie et le monde entier. Elle donne pour la première fois les niveaux de pollution de l'air en absence des activités anthropiques.

Cet événement mondial qu'est la COVID-19, aussi subit qu'inattendu a permis de faire des observations intéressantes et pertinentes.

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur la pollution atmosphérique

I.1. Définition

De par sa nature complexe, la pollution atmosphérique fait l'objet, suivant les pays et parfois suivant les divers organismes qui ont en la charge dans un même pays, de définitions différentes. Centaines reposent sur le principe que toute modification de la composition normale de l'air est une pollution, d'autres ajoutent des notions de gêne ou de nocivité due aux composés anormaux qui ont modifié cette composition. De même, la présence de polluants d'origine naturelle, peut selon certains organismes être considérés comme une pollution atmosphérique, tandis que d'autres préfèrent ne parler que de la polluants liés à l'activité humaine [06].

Ci-dessous deux définitions officielles, une européenne et une algérienne :

• Conseil de l'Europe

Il y a pollution atmosphérique lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans la proportion de ces composants est susceptible de provoquer un effet nocif, compte tenu des connaissances scientifiques du moment, ou de créer une nuisance ou une gêne.

• Réglementation Algérienne

Constitue une pollution atmosphérique l'introduction directe ou indirecte, dans l'atmosphère ou des espaces clos, de substances de nature à mettre en danger la santé humaine, influer sur les changements climatiques ou appauvrir la couche d'ozone, nuire aux ressources biologiques et l'écosystème, compromettre la sécurité publique, provoquer des nuisances olfactives, nuire à la production agricole et aux produits alimentaires, altérer les constructions et porter atteinte au caractère des sites, détériorer les biens matériels.

Ces définitions de la pollution atmosphériques recouvrent des phénomènes complexes liés à de nombreuses interactions entre les facteurs météorologiques et divers aéro-contaminants.

Ainsi, la pollution atmosphérique est donc un phénomène qui met en jeux des émetteurs naturels ou anthropiques, un milieu, des récepteurs. Son étude peut être distinguée en trois grandes échelles spatio-temporelles, ces échelles sont fonction du transport des polluants et donc de leur durée de vie dépend de la stabilité des substances chimiques [06].

• L'échelle locale

Rue, cartier, ville de dix mètres à dix kilomètre. La pollution provient des effets directs du chauffage individuel, des fumées des usines et transports. L'impact des divers polluants est direct sur la santé humaine, animale, des végétaux et des matériaux.

Chapitre I : Généralités sur la pollution atmosphérique

La procédure courante d'observation à cette échelle repose sur l'échantillonnage au niveau du sol par des réseaux de surveillance de la qualité de l'air [06].

• L'échelle régionale : (Environ cent kilomètres)

À cette échelle, des phénomènes physico-chimiques complexes interviennent. Elle concerne les zones où des phénomènes secondaires apparaissent tels que les pluies acides et un impact non négligeables sur les forêts, les écosystèmes aquatique où la production d'ozone dans les basses couches atmosphériques [06].

• L'échelle globale : (Environ mille kilomètres)

À cette échelle, les études couvrent de très vastes régions où les effets des polluants les plus stables chimiquement agissent sur l'ensemble de la planète, réduction de la couche d'ozone à haut altitude ou encore l'augmentation de l'effet de serre qui pourrait provoquer des changements climatiques importants [06].

I.2. Description de l'atmosphère

Avant de détailler la composition chimique de l'atmosphère, il est utile de décrire en premier lieu sa structure. L'environnement terrestre peut être divisé en plusieurs enveloppes, considérées comme des réservoirs de matières entre lesquelles ont lieu des échanges.

Leur limites ont été fixées selon les discontinuités dans les variations de la température, pression, densité et la présence de divers gazes en fonction de l'altitude [06].

• La troposphère

La température baisse avec l'altitude (huit à quinze kilomètres), elle est plus élevée à sa base qu'à son sommet car le sol terrestre émet des IR et réchauffe l'air à son contacte. L'épaisseur de cette couche varie entre treize et seize kilomètres à l'équateur et entre sept et huit kilomètres aux pôles. La pression et la densité sont maximales car la troposphère contient entre 80 et 90 % de la masse totale de l'air et la quasi-totalité de la vapeur d'eau. C'est la couche où se produisent les phénomènes météorologiques (pluie, nuages) et les mouvements atmosphériques horizontaux et verticaux (les vents, concertions thermiques). C'est dans cette zone que sont émis les polluants [06].

• La stratosphère

La température augmente avec l'altitude jusqu'à 0°C. Le plus remarquable dans cette couche, c'est qu'il y a la présence à 25 km d'altitude d'une couche d'ozone de plusieurs kilomètres, et dont l'épaisseur est variable sur toute sa surface. C'est une couche stable où les polluants peuvent séjourner ou être détruits principalement grâce au rayonnement UV.

• La mésosphère

La température baisse avec l'altitude jusqu'à -80°C.

• La thermosphère

La température augmente avec l'altitude et la densité est très faible tout comme la pression qui est de l'ordre de 10⁻⁶ mmHg. On peut considérer que les conditions sont similaires à celles du vide [06].

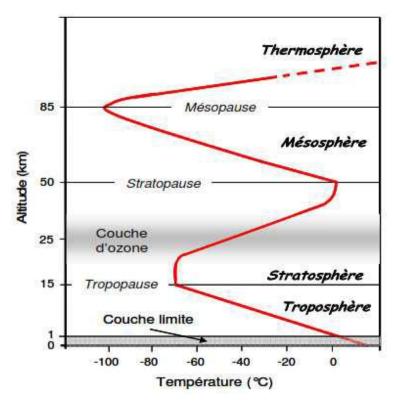


Figure I.1 : Structure de l'atmosphère et variation de la température et de la pression atmosphérique [07].

I.3. Les principaux polluants

• L'anhydride carbonique (CO₂)

C'est un produit final de combustion de tout combustible carboné (bois, charbon, biomasse) et des métabolismes aérobies. Le CO₂ n'est pas considéré comme un polluant, mais contribue néanmoins à l'augmentation de l'effet de serre, donc au réchauffement de la planète. Depuis 1950, le CO₂ continue de croitre.

Il a été montré que les teneurs en CO₂ sont passées d'une teneur de285ppm en 1995 à 360 ppm en 2008, soit une augmentation annuelle de 2 ppm. Nous mesurons aujourd'hui pas mois de 392 ppm [06].

• Monoxyde de carbone (CO)

Le monoxyde de carbone est le polluant le plus abandon et le plus répondu de tous les polluants atmosphériques présentant ainsi une toxicité pour l'homme. Les concentrations moyennes naturelles rencontrées dans l'air sont comprises entre 0.05ppm et 0.2 ppm.

Dans les régions qui se trouvent loin des sources d'émission, ou peu perturbées par des facteurs exogènes, les concentrations atmosphériques moyennes observées sont très fluctuantes et varient selon les saisons entre 0.08 ppm 0.75 ppm.

Dans la nature, le volcanisme, certaines fermentations, les êtres vivants marins et les décharges électriques dans la troposphère, constituent les principales sources naturelles de CO dans l'atmosphère.

En milieu urbain, la source principale du CO est due principalement au transport, à l'industrie et autres opérations aboutissants à une combustion incomplète de substance carbonée. Les pics de concentration peuvent être enregistrés à proximité des zones industrielles et les carrefours lors des embouteillages [06].

• Le dioxyde de soufre (SO₂)

Ce gaz résulte des combustions (oxydation du soufre des combustibles fossiles). Il est associé à de nombreuses pathologies respiratoires, souvent en combinaison avec les particules. Il peut entraîner des inflammations et une altération de la fonction respiratoire. Les études épidémiologiques montrent également des liens entre dioxyde de soufre, particules dans l'air et hospitalisations pour troubles respiratoires et cardiaques. Le dioxyde de soufre peut se transformer en particules de sulfates dans l'air ambiant et concourt également au phénomène des pluies acides, néfastes pour les écosystèmes aquatiques et terrestres [06].

• Les oxydes d'azote (NO_x)

Ils sont émis lors des combustions (chaudières, moteurs...,) le dioxyde d'azote est le plus nocif pour la santé humaine. C'est un gaz irritant pour l'appareil respiratoire et il favorise l'hyperréactivité bronchique. Les populations asthmatiques semblent plus sensibles également à ce polluant. Chez l'enfant il peut favoriser des infections pulmonaires. Les oxydes d'azote participent en outre à la formation de polluants photochimiques comme l'ozone, néfastes pour la santé, et concourent au phénomène des pluies acides [06].

• Les métaux lourds

Ce sont des métaux de densité élevée comme le plomb (Pb), le Mercure (Hg), l'Arsenic (As), le Cadmium (Cd), le Nickel (Ni), le Mercure (Hg). Dans l'air, ils sont sous forme de particules, à l'exception du mercure, qui est principalement gazeux. Ils proviennent de combustions, de certains procédés industriels et de l'incinération des déchets. Ils peuvent s'accumuler dans l'organisme et les effets sont variables selon les métaux ; atteintes du système nerveux, des fonctions rénales, hépatiques, etc. Leur dépôt sur les surfaces (sols, eaux, etc.) conduit également à une contamination de la chaîne alimentaire [06].

• Les hydrocarbures et les composés organiques volatils (COV)

Ils sont émis par diverses sources (solvants, pétrochimie, automobiles...) et recouvrent de nombreux composés aux effets différents (odeurs, altération de la fonction respiratoire, troubles nerveux...). Certains COV comme le formaldéhyde et le benzène sont cancérogènes. Les COV contribuent aussi à la formation de polluants photochimiques comme l'ozone, nocifs pour la santé. L'atmosphère peut comporter également des composés organiques persistants et peu volatils tels que des pesticides, dioxines, furanes [01].

• Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Ce sont des composés organiques dont la molécule comporte au moins deux noyaux benzéniques. On y trouve des composés tels que le benzo(a)pyrène qui est cancérogène. Certains HAP peuvent aussi affecter le système immunitaire. Dans l'air ils proviennent notamment des combustions du secteur domestique dans des conditions mal maitrisées (mauvaises combustions du bois dans des cheminées et foyers ouverts) et pour une plus faible part de la circulation automobile [06].

• L'ammoniac (NH₃)

Ce gaz est notamment émis par les lisiers d'élevage. Il est malodorant et irritant à forte concentration. Dans l'air, l'ammoniac contribue à la formation de fines particules et de nitrate

Chapitre I : Généralités sur la pollution atmosphérique

d'ammonium, et contribue aux phénomènes d'acidification et d'eutrophisation des milieux naturels par dépôt de matière azotée [06].

• L'ozone et les polluants photochimiques

L'ozone troposphérique résulte majoritairement de réactions chimiques sous l'effet du rayonnement solaire, entre les oxydes d'azote, les composés organiques volatils et le monoxyde de carbone. Ces réactions forment aussi d'autres polluants (nitrate de peroxyacétyle, acide nitrique, aldéhydes, fines particules) regroupés sous le terme de «pollution photochimique». L'ozone en est le principal constituant et il est néfaste pour la santé humaine et la végétation [06].

• Les particules fines

Elles sont émises notamment par les combustions, elles se forment aussi dans l'air à partir de certains polluants gazeux. Celles d'un diamètre inférieur à 10 micromètres (PM10) sont dites « inhalables » car elles peuvent atteindre l'appareil pulmonaire. Les particules fines regroupent celles plus petites que 2,5 micromètres. Les effets dépendent de la composition chimique des particules (présence de métaux toxiques comme le plomb, ou de composés cancérogènes tels que certains hydrocarbures aromatiques polycycliques). Les particules fines sont également impliquées dans la genèse de troubles respiratoires et cardiovasculaires [08].

I.4. Météorologie et pollution

Les concentrations et la distribution spatiotemporelle des polluants ne sont pas seulement déterminées par les sources et les transformations physicochimiques. Elles sont aussi dues à des paramètres physiques qui révèlent de la dynamique atmosphérique. Un épisode de pollution est observé lorsque les émissions de polluants sont importantes et quand la météo est défavorable tels que l'absence ou faible vent, chaleur et lumière, absence de pluies ou encore couche d'inversion basse [09].

• Influence du vent

C'est l'un des paramètres météorologiques les plus importants pour le transport et la dispersion des polluants. Il intervient à toutes les échelles, tant par sa direction, que par sa vitesse. L''influence du vent sur la pollution atmosphérique est très variable selon la position de la source. Généralement, la vitesse du vent augmente avec l'altitude. Au fur et à mesure que les polluants s'élèvent, la dispersion est facilitée par le vent. Plus le vent est fort, plus les niveaux de pollution seront bas. En revanche, un vent de faible vitesse favorise l'accumulation locale des polluants [10].

• Influence de la chaleur et de la lumière

La lumière et la température augmentent la probabilité et la vitesse des réactions photochimiques et les concentrations radicaux oxydants tel que le OH. Les espèces primaires disparaissent rapidement et les substances secondaires apparaissent rapidement.

• Présence de pluies

La présence de pluies ou de neige conduit toujours à une diminution de la pollution. Deux phénomènes de lessivage de l'atmosphère par les pluies sont responsables de cette diminution, l'incorporation des gaz dans le nuage et le lessivage des particules sous le nuage. Les gaz solubles se dissolvent dans les gouttes d'eau de nuages, c'est le phénomène d'incorporation. En tombant la pluie entraines mécaniquement vers le sol les polluants. Les particules et certains gaz sont lessivés par la pluie, c'est le phénomène d'abattement. L'atmosphère est purifiée mais il peut y avoir un transfert de la pollution de l'air vers les sols ou les eaux de surfaces [09].

• Couche d'inversion

Une couche d'inversion est une couche d'air dont le gradient de température est positif, c'est-à-dire que celle-ci croît avec l'altitude. En effet, dans la troposphère la température de l'air diminue normalement avec l'altitude, d'environ 6,5 °C par 1 000 m.

Une telle couche peut se trouver à n'importe quelle altitude et son épaisseur peut aller de quelques centaines de mètres à plusieurs milliers.

Elle peut être la cause de divers phénomènes météorologiques comme :

- La descente et le réchauffement de l'air dans la colonne d'air au-dessus d'un anticyclone.
- Le refroidissement de l'air près du sol durant la nuit, lorsque le ciel est dégagé.
- Quand une masse d'air passe sur un sol plus froid comme sur une surface enneigée ou un cours d'eau froid, Cette dernière refroidit la couche inférieure de l'air.
- Quand l'air chaud remonte un front chaud, n'arrivant pas à déloger l'air froid près du sol à l'approche d'une dépression [11].

Si elle se forme juste au-dessus du sol, elle emprisonne l'humidité et les polluants, dans des conditions normales, la pollution se disperse verticalement jusqu'à la stratosphère. L'orque il y a formation d'une couche d'inversion, elle empêche la pollution de monter et fait office de "couvercle" emprisonnant la pollution. Si la dispersion verticale est empêchée donc le volume d'air sera faible, puisque la quantité de polluant dégagé reste la même, la concentration des polluants augmente.

La couche d'inversion peut être très basse (200m) donc on peut vraiment sentir son effet.



Figure I.1 : Colonne d'air polluée bloquée par une couche d'inversion [11].

Chapitre II : Généralités sur les particules fines

II.1.Introduction

L'état des connaissances actuelles sur l'aérosol atmosphérique reste limité car le sujet de l'étude dans ce cas précis subit la contrainte de la forme de l'objet d'étude et d'un autre côté, il représente un intérêt primordial dans des domaines aussi variés et importants tel que la santé, le climat, la biosphère, l'équilibre du monde animal, ...etc.

Dans ce chapitre, nous commencerons par une brève présentation des aérosols atmosphériques. Puis, une synthèse des propriétés physiques et chimiques, les différents types de particules responsables de la pollution atmosphérique, leur composition, leur origine, leur durée de vie, leur évolution, leur dispersion, ainsi que leur impact sur la santé.

II.2. Quelques définitions

• Diamètre aérodynamique

L'aérosol atmosphérique, étant constitué de particules de formes irrégulières, dont les dimensions sont difficiles à apprécier, a imposé la nécessité de définir la notion de particules sphériques équivalentes, soit en volume, soit en comportement aérodynamique.

Le diamètre aérodynamique d'une particule (Dpa) est le diamètre d'une sphère de masse volumique égale à 1 g/cm³ et dont la vitesse de chute est égale à celle de la particule considérée, en absence de vent et de turbulences [12].

• Les noyaux d'Aitken

Également appelés embryons ou noyaux de condensation, ils ont des diamètres allant de 10^{-4} à 0,1 μ m [13]

• Le mouvement brownien

C'est une description mathématique du mouvement aléatoire d'une particule immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction hormis des chocs avec les « petites » molécules du fluide environnant.

Il en résulte un mouvement très irrégulier de la particule [14]

II.3. Sources des particules fines

On distingue deux types de sources, naturelles et anthropiques.

Bien que cette distinction est parfois difficile à établir ; la dégradation anthropique des sols (ex : réchauffement du pergélisol) peut favoriser des émissions de méthane qu'on jugera ou non naturel, de même qu'une aridification anthropique induite par le drainage, le surpâturage, la salinisation et dégradation des sols favorise des envols de poussière, qu'il est difficile de différencier des envols naturels à partir des déserts, supposés naturels ou originels [15].

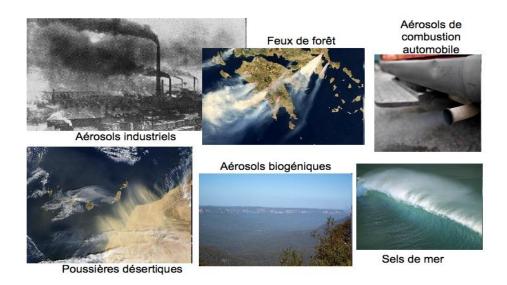


Figure II. 1: Sources des particules fines [16].

II.3.1. Naturelles

Elles sont à titre d'exemple : volcanisme, érosion éolienne, émissions naturelles de méthane (marécages).

• Source terrigène

L'aérosol terrigène (ou crustal) est généré par l'érosion éolienne des sols. Lorsque le vent dépasse trois mètres par seconde, les composés crustaux sont arrachés du sol. La quantité d'aérosol injectée dans l'atmosphère est proportionnelle au cube de la vitesse du vent. Cet aérosol est principalement constitué d'oxydes métalliques (fer, manganèse) et d'aluminosilicates (oxydes d'aluminium et de silicium). On trouve aussi des composés organiques provenant des débris de plantes et de l'humus [17].

• Source marine

L'aérosol marin est produit par le spray océanique. Sous l'action des vagues déferlantes, des gouttelettes d'eau de grosse taille sont projetées dans l'atmosphère (phénomène de bubbling). Après évaporation de l'eau de mer, les sels marins solides se retrouvent dans l'atmosphère et constituent des aérosols. Au niveau global ce type d'aérosol domine largement. Il est à l'origine de la formation des pluies sur les océans.

La composition chimique de cet aérosol est proche de celle de l'eau de mer. On retrouve donc essentiellement du chlore et du sodium, mais aussi de grandes quantités de nitrates et de sulfates. Ce sulfate est formé par oxydation du SO₂, qui provient lui-même de l'oxydation du diméthylsulfure émis par les algues. Il est appelé SS (SeaSulfate). L'aérosol marin ne contient qu'une faible part de composés organiques [17].

• Source volcanique

L'aérosol volcanique est injecté dans l'atmosphère, non pas de façon continue comme les deux précédents, mais par bouffées. Il est constitué de métaux et de sulfates provenant de la conversion du SO₂ gazeux, émis en abondance par les volcans. Cet aérosol se retrouve principalement dans la stratosphère, car la force de propulsion verticale est très forte. Les apports troposphériques sont faibles et on ne prendra pas en compte cette source [17].

• Source biogénique

L'aérosol biogénique provient, d'une part, de l'émission directe d'hydrocarbures lourds par les plantes et les arbres, et, d'autre part, de l'oxydation atmosphérique d'hydrocarbures biogéniques plus légers comme l'isoprène. On trouve aussi des cires vasculaires (esters) à haut poids moléculaire. Cet aérosol est donc quasi exclusivement organique, même si on trouve aussi du potassium [17].

II.3.2. Anthropiques

Comme les émissions des poêles et chaudières (chauffage domestique, notamment le chauffage au bois, et le chauffage industriel), moteurs (trafic routier, maritime et aérien), usines (industries des produits chimiques et pharmaceutiques, des peintures et des enduits, usines d'incinération...), agriculture, etc [18].

• L'incinération

Les polluants particulaires émis à l'atmosphère par les usines d'incinération sont principalement constitués d'une fraction minérale, de métaux lourds (Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, As, Cd, Hg...), de dioxines/furanes (PCDD/F) et de polychlorobiphényles (PCB).

La nature chimique de ces particules dépend en partie des déchets entrants, mais également des températures de combustion.

Tous les types d'incinérateurs émettent des particules à l'atmosphère. Ces dernières présentent généralement un diamètre faible, puisque les systèmes de dépoussiérage limitent le passage de particules. Certaines études montrent que la contribution des incinérateurs aux $PM_{2,5}$ dans l'air ambiant serait faible. Toutefois, ils contribueraient à l'émission de particules ultrafines (< 0,1 μ m) pouvant par la suite se coaguler et former des particules plus grosses qui sédimentent [16].

• L'agriculture

Comme tous les secteurs d'activité, le secteur agricole est responsable de l'émission de nombreux polluants et précurseurs de polluants notamment particulaires. L'agriculture se distingue par de très fortes émissions d'ammoniac, le recensement officiel des émissions

Chapitre II: Généralités sur les particules fines

indique que plus de 97 % des émissions anthropiques de ce composé sont dues à l'agriculture (élevage et épandages d'engrais azotés). Le moissonnage et le labourage sont aussi sources de dégagement de particules [19].

• Le trafic routier

Les particules fines nocives proviennent principalement du trafic motorisé. On distingue parmi ses sources, les émissions à l'échappement, qui libèrent des particules imbrulées, les émissions dues à l'usure des matériaux (pneus, embrayage, et plaquettes de freins) et à l'usure des routes [19].

• L'industrie

La fabrication de la plupart des articles domestiques dans le monde entraîne la libération de substances chimiques toxiques, dans l'atmosphère. C'est le cas, notamment pour la fabrication d'objets en matières plastiques des cimenteries, des chantiers de constructions et démolition, l'utilisation de solvant et des industries de sidérurgies [19].

Le tableau si dessous illustre quelque exemple d'émission de particule de différant sources.

Nature de l'aérosol Flux global (Tg. an⁻¹) sels de mer 1000 érosion des roches 500 25 volcans feux de forêts 35 sulfates naturels 245 sulfates de pollution 220 nitrates naturels 75 nitrates de pollution 40 hydrocarbures (terpènes) 75 hydrocarbures de pollution 15 processus industriels 100

Tableau II. 1 : Flux d'émissions des aérosols atmosphériques [17].

II.4. Processus physico-chimiques de formation des particules

Les particules n'ont pas une composition constante tout au long de leurs vies dans l'atmosphère. Depuis leurs émissions, leurs tailles, leurs abondances et leurs compositions chimiques peuvent être modifiées par différents processus physico-chimiques.

Nucléation

La nucléation consiste en la formation d'une nouvelle particule par des molécules gazeuses. Cette nucléation peut impliquer deux ou trois espèces chimiques différentes. Elle peut avoir

Chapitre II: Généralités sur les particules fines

lieu spontanément dans la phase gazeuse, on parle alors de nucléation homogène. Elle peut aussi être favorisée par interaction avec une surface, on parle alors de nucléation hétérogène. Grossissement jusqu'à une taille détectable > 3nm [16,20].

Condensation

C'est la combinaison de deux phénomènes : l'absorption et l'adsorption.

La condensation consiste en un transfert de molécules gazeuses sur une particule existante. Cette particule peut être liquide ou solide tout comme la nouvelle masse condensée qui peut être liquide ou solide [16,20].

• Coagulation

La coagulation consiste en la collision de deux particules et la formation d'une seule particule à partir de ces deux particules. Par conséquent, des particules ultrafines fraichement nucléées coaguleront plus facilement avec des particules fines et grossières qu'avec des particules ultrafines [16,20].

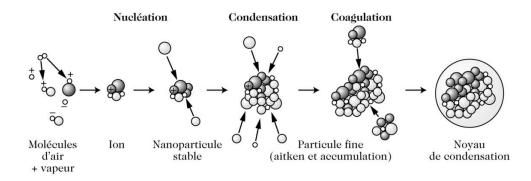


Figure II. 2 : Évolution des particules depuis la nucléation jusqu'à la formation de noyaux de condensation [21].

II.5. Classification des aérosols

II.5.1. Classification en fonction du mode de formation

En fonction de leur mécanisme de formation, on distingue les particules primaires ou secondaires.

• Les aérosols primaires

Elles sont émises directement dans l'atmosphère sous forme solide ou liquide. Il s'agit par exemple des particules minérales résultant de l'érosion de sols, du sable d'origine désertique, des embruns marins, des cendres volcaniques, ... etc. En milieu urbain, on peut retrouver des suies provenant du chauffage domestique, des particules émises directement par la combustion des carburants automobiles ou résultant de l'usure des pneumatiques et des freins, ou encore

Chapitre II : Généralités sur les particules fines

des particules provenant de la remise en suspension des dépôts sur la chaussée par la circulation[22].

• Les aérosols secondaires

Elles sont issues du processus de conversion gaz-particule sous conditions thermodynamiques favorables. Ainsi les gaz chauds émis par les sources (type combustion de combustible fossile par exemple) refroidissent au fur et à mesure qu'ils s'élèvent dans l'atmosphère. Ils sont ainsi susceptibles de subir le processus de condensation ou nucléation hétérogène, qui leur permet de basculer dans la phase liquide ou solide et de former ainsi des aérosols nouveaux ou de transformer des aérosols déjà existants.

Les principaux précurseurs impliqués dans la formation des particules secondaires sont le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x et nitrates), les composés organiques volatils (COV) et l'ammoniac (NH_3). Les particules secondaires sont essentiellement des particules fines ($<2.5 \mu m$) [22,23].

II.5.2. Classification en fonction de la taille

• Les particules totales en suspension (TSP)

Ce sont les poussières totales en suspension de diamètre inférieur à 30-40 µm qui séjournent longtemps dans l'atmosphère et sont en général captées par le segment extra thoracique (elles sont arrêtées au niveau de la bouche et du nez) [24].

• PM₁₀

Les particules fines, dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10 µm, et qui peuvent pénétrer dans l'appareil respiratoire jusque dans les voies aériennes supérieures.

• PM_{2,5}

Les particules très fines, dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 2,5 µm, et qui peuvent parcourir l'appareil respiratoire jusqu'aux alvéoles pulmonaires.

• **PM**₁

Cette classe désigne les particules ultrafines dont le diamètre est inférieur à 1µm. Ces dernières échappent en partie à la rétention dans les installations de dépoussiérage et qui se déposent de manière irréversible dans les alvéoles du système respiratoire [24].

II.6. Structure et forme des aérosols

II.6.1. Structure des aérosols

La figure I.5 synthétise la vision actuelle de la constitution de l'aérosol de pollution.

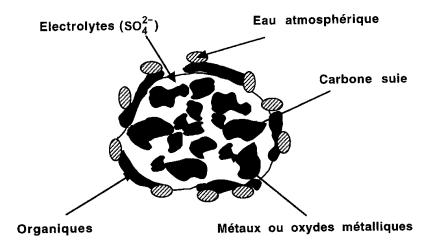


Figure II. 3 : schéma de la Structure de l'aérosol [17].

Notons que cette approche reste partiellement spéculative, en raison de l'absence de preuves définitives. L'aérosol semble donc être constitué :

- d'un cœur formé de carbone suie (carbone amorphe) et de métaux (ou oxydes métalliques). La couleur noire domine.
- d'une couverture épaisse d'électrolytes hydrosolubles tels que les sulfates.
- ➤ de composés organiques déposés sur cette couche d'électrolytes. Ces composés proviennent des gaz adsorbés (COV) ayant ou non réagi photo chimiquement. À l'heure actuelle on ne connaît pas l'épaisseur de cette couche et on ne sait pas si cette couche est continue ou non.
- ➤ de l'eau à l'extérieur de la particule ayant partiellement solubilisé l'électrolyte. Elle est attachée aux composés organiques par les fonctions hydrophiles de ces derniers.

Dans ce schéma on voit l'importance des composés à la surface de l'aérosol, tant du point de vue climatique que du point de vue sanitaire, puisque ces composés sont à l'interface aérosolmonde extérieur. En raison de leur accessibilité et de leur éventuelle réactivité, ces composés réagissent avec les autres constituants de l'atmosphère lors de réactions hétérogènes. Ils peuvent aussi facilement « passer » dans l'organisme humain. S'ils sont toxiques, ils sont dangereux même aux faibles concentrations [17].

II.6.2. Forme des aérosols

Il y a une grande différence entre les formes des particules atmosphériques. Elles peuvent être sphériques allongées et plates, irrégulières, cubiques, flocons, fibres, croissant. La forme de particule dans un aérosol dépend en général de la source d'émission :

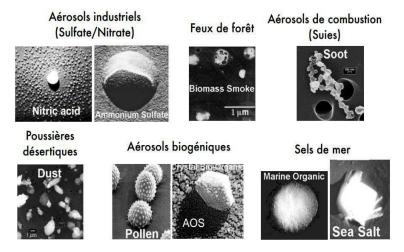


Figure II. 4: Photos représentatives d'aérosol atmosphérique [25].

Mais pour pouvoir les étudier en appliquant des modèle mathématique il est nécessaire de les ramener à une forme simple sphérique, et pour se faire en utilise la notion de diamètre aérodynamique expliqué au début du chapitre.

En ramenant le diamètre réel à un diamètre équivalent, on suppose le transport des particules similaire dans l'atmosphère, quel que soit leur forme.

II.7. Composition chimique des aérosols

L'aérosol est constitué de quatre fractions majeures :

- > fraction minérale soluble (dans l'eau),
- > fraction minérale insoluble,
- > fraction carbonée,
- > fraction organique.

La répartition des fractions diffère de façon importante suivant la taille des particules. Ainsi la fraction insoluble augmente régulièrement quand la taille augmente. La fraction soluble dans l'eau diminue quand la taille augmente.

L'importance relative des fractions carbonées et organiques varie beaucoup mais la somme de ces deux fractions reste approximativement constante [17].

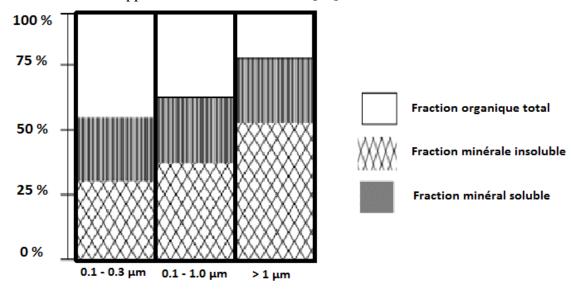


Figure II. 5 : Proportions relatives des fractions inorganiques et organiques, solubles et insolubles, en fonction de la taille des particules [09].

II.7.1. La fraction inorganique

Les anions les plus abondants sont les sulfates, les nitrates et les chlorures. Les cations les plus abondants sont l'ammonium, les ions alcalins (sodium principalement) et les alcalinoterreux (calcium notamment). Ces ions proviennent surtout de la source marine. Le plus souvent ces composés très solubles dans l'eau (cas du sulfate) favorisent la captation de l'eau atmosphérique donc la formation des nuages.

On trouve aussi des éléments insolubles ou moins solubles tels que les aluminosilicates, le manganèse et les métaux de transition tels que le fer, provenant principalement de la source terrigène, mais aussi des industries métallurgiques. Certains éléments comme les métaux lourds sont en traces [17].

Ces éléments sont très souvent toxiques.

Un exemple de composition chimique est donné pour un aérosol collecté en Allemagne.

Tableau II. 2: Concentration moyenne de l'aérosol inorganique à Karlsruhe (Allemagne) [17].

Anion, cation et élément de l'aérosol	Concentrations (μg/m³)
SO_4^{2-}	16.7
NO_3^-	9.7
Cl ⁻ + Br ⁻	1.3
$\mathrm{NH_4}^+$	6.9
$Na^+ + K^+$	4.0
$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	1.4
Al	6.4
Si	21.1
Fe	3.8

II.7.2. La fraction carbonée

Elle est constituée de carbone amorphe appelé aussi « carbone suie » ou « black carbon ». Ce carbone non fonctionnalisé et hautement polymérisé est non réactif. Sa couleur noire domine dans l'aérosol de pollution. Il provient de toutes les combustions (combustion fossile et combustion de la biomasse) et des débris de matériaux carbonés relégués par les activités humaines, comme les fragments de pneus [17].

II.7.3. La fraction organique

La composante organique de pollution n'est pas prépondérante, mais en termes de toxicité, ces composés présentent un danger sanitaire.

On retrouve généralement les hydrocarbures aliphatiques (environ 40 %), les esters (environ 25 %), les dérivés des hydrocarbures aromatiques et les terpènes (environ 15 %), les alcools, les cétones, les éthers et les acides carboxyliques (15 %), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) auxquels on rattache les PCB (environ 3 %) [17].

Une composition moyenne de l'aérosol organique en milieu continental est donnée dans le tableau.

Chapitre II : Généralités sur les particules fines

Tableau II. 3 : Concentration moyenne de la fraction organique à Karlsruhe (Allemagne) [15].

Familles organiques	Concentration (ng/m³)
alcanes	150
aromatiques	75
terpènes	45
HAP	10
alcools	200
acides carboxyliques	150
esters	40
formaldéhyde polymérisé	40

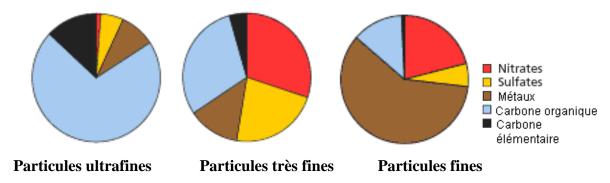


Figure II. 6 : Composition des particules suivant leur diamètre [07].

II.8. Réglementations sur la pollution de l'air par les particules

Avant d'entamer les différentes normes à l'échelle nationale et internationale, nous allons au préalable, définir quelques termes qui permettront une meilleure compréhension.

Les valeurs limites, les seuils d'alerte et les objectifs de qualité de l'air en cas de pollution atmosphérique peuvent être revus par les législateurs Algériens. Fixés comme suit [26] :

• Objectifs de qualité

Un niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère, fixé sur la base de connaissances scientifiques, dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs de ces substances sur la santé humaine ou sur l'environnement, à atteindre dans une période donnée.

• Valeur limite

Un niveau maximal de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère, fixé sur la base de connaissances scientifiques.

• Seuil d'information

Un niveau de concentration des substances polluantes dans l'atmosphère au-delà duquel une exposition de courte durée a des effets limités et transitoires sur la santé de catégories de la population particulièrement sensibles.

• Seuil d'alerte

Un niveau de concentration des substances polluantes dans l'atmosphère au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine ou pour l'environnement.

• Centile 98

Pourcentage de valeurs de dépassement autorisé par année civile, soit 175 heures de dépassement autorisées par année civile de 365 jours.

• Centile 99,9

Pourcentage de valeurs de dépassement autorisé par année civile, soit 24 heures de dépassement [26].

II.8.1. En Algérie

En Algérie la législation ne différencie pas les particules et les traites dans leur ensemble comme suit :

• **objectif de qualité :** 50 micro grammes/Normale m³.

• valeur limite: 80 micro grammes/Normale m³.

Contrairement aux normes algériennes traitant des particules fines sans leur donner une définition, les normes européennes portent sur les particules PM₁₀ et PM_{2.5} [26].

II.8.2. Au niveau européen

À l'échelle européenne, les institutions votent des directives fixant des seuils réglementaires concernant les concentrations de polluants. Le tableau suivant donne les seuils réglementaires européens pour les concentrations de particules fines. À la fin de l'année, chaque pays doit prouver que les seuils fixés n'ont pas été dépassés sur son territoire. Si ce n'est pas le cas, l'État concerné doit payer une amende pour chaque dépassement, sauf s'il arrive à prouver que le pic a été provoqué au moins en partie à cause d'un transport transfrontalier ou par un phénomène naturel [26].

Tableau II. 4: Normes européennes sur la pollution atmosphérique [21].

		PM_{10}	PM _{2,5}		
Objectif de qualité	30 μg/m³	30 μg/m³ Moyenne annuelle		Moyenne annuelle	
	40 μg/m³	Moyenne annuelle	20 μg/m³	Moyenne annuelle	
Valeurs limite.	50 μg/m³	Moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 35 fois par ans	/	/	
Seuil d'information et de recommandation	50 μg/m³	Moyenne sur 24h	25 μg/m³	Moyenne annuelle	
Seuil d'alerte	80 μg/m³	Moyenne sur 24h	/	/	

II.8.3. Au niveau mondial

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a publié des lignes directrices qui doivent permettre de protéger la santé publique partout dans le monde. Ces documents se basent sur une grande quantité de données scientifiques. L'OMS préconise ainsi des niveaux de pollution à ne pas dépasser pour quatre polluants : l'ozone, le dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote et les aérosols. Pour les aérosols, on trouve deux recommandations, une pour les PM-10 et l'autre pour les PM-2,5. Les valeurs sont données dans le tableau si dessous. Ces lignes directrices sont des valeurs indicatives à ne pas dépasser. Même si cette ligne directrice reste de la recommandation, donc pas toujours suivie.

Tableau II. 3 : Lignes directrices de l'OMS relatives à la qualité de l'air 2005 [27].

Polluant	Valeur guide (µg/m ³)	Durée d'exposition
PM ₁₀	50	Moyenne sur 24h
	20	Moyenne annuelle
PM _{2,5}	25	Moyenne sur 24h
	10	Moyenne annuelle

Voici un tableau comparatif des valeurs limites des normes sur la qualité de l'air à l'échèle national et mondiale, nous avons comparé les valeurs limites (valeurs guide dans le cas de l'OMS) car c'est la seule valeur pertinente en terme de comparaison.

Tableau II.4: Comparaison entre les normes nationales et mondiales.

	Algérie	UE	OMS	
PM ₁₀	80 μg/m³ (24h)	50 μg/m³ (24h)	50 μg/m³ (24h)	
11/11/	/	40 μg/m³ (1 an)	20 μg/m³ (1 an)	
PM _{2,5}	/	/	25 μg/m³ (24h)	
,	/	20 μg/m³ (1 an)	10 μg/m³ (1 an)	

.

Chapitre III: Echantillonnages, mesures et analyses

III.1. Introduction

L'étude de la pollution de l'air par les particules en suspension se fait généralement plusieurs étapes dont l'échantillonnage, l'extraction et l'analyse.

Un **échantillonnage** pour le prélèvement des particules sur un filtre appropriés est généralement d'usure, même si certaines technique font des analyse sans avoir à utiliser de filtre (ex : les technique optique de dimensionnement des particules).

Une **extraction** des particules du filtre par différentes techniques pour pourvoir les analyser. On notera que certaine cas l'analyse se fait directement sure filtre sans extraction. Si l'étude l'exige, une **analyse** des enchantions peux donner la composition des particules atmosphérique.

III.2. Echantillonnages

Généralement l'échantillonnage des particules en suspension se fait sur filtres et membranes par filtration de l'air ambiant.

La méthode de collection sur filtre a été particulièrement développée pour la mesure de la concentration massique et de la composition chimique de l'aérosol. Son principe est de recueillir sur un média filtrant un échantillon représentatif de l'aérosol en suspension. L'échantillonneur est généralement composé d'une tête de prélèvement qui permet de sélectionner une ou plusieurs granulométries, d'un port filtre renfermant le média filtrant (filtre), d'un dispositif de mesure du débit et d'un système de pompage [28].

La tête de prélèvement est un dispositif destiné à éliminer du flux d'air échantillonné les particules d'un diamètre (aérodynamique) supérieur au diamètre de coupure du dispositif. Elle peut être utile pour simplement éliminer les insectes ou les gouttes de pluie ou de brouillard indésirables.

Il existe un choix important de médias filtrants pour la mesure des aérosols. Les paramètres à prendre en compte lors de l'échantillonnage reposent principalement sur la méthode d'analyse effectuée a posteriori sur l'échantillon prélevé.

D'autres paramètres, comme l'efficacité de collecte, la perte de charge et les contraintes de coût sont également à prendre en considération [28].

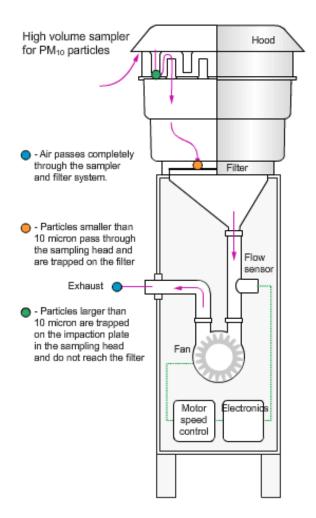


Figure III.1 : Schéma d'un appareille d'échantillonnage [29].

Quel que soit le mode d'échantillonnage utilisé, le rendement granulométrique des particules en suspension n'est égal à 100 % que pour les tailles approximativement inférieures à 3µm. Au-delà de cette dimension, l'efficacité de la collecte des divers dispositifs est influencée, aussi bien, par les conditions météorologiques, en particulier la vitesse du vent, que par les conditions de prélèvement telles que le débit d'aspiration, la position et les conceptions du dispositif de captage [30].

Il n'existe pas de méthode universelle, utilisable partout. La technique d'échantillonnage utilisée dépend de l'utilisation future de l'échantillon, et des analyses qu'on va lui appliquer.

C'est pour cela que l'on trouve divers techniques d'échantillonnages classée selon le débit de fonctionnement, le tipe de prélèvement (en continu ou avec coupure) et la granulométrie (taille unique des particules ou fraction granulométrique).

Chapitre III : Échantillonnages, mesures et analyses

III.2.1. Classification selon les débits

C'est le type d'analyse à effectuer qui impose le choix du débit de l'échantillonnage. Cela peut se séparer en trois niveaux, on trouve le LVS (Low Volume Sampler), le MVS (Medium Volume Sampler) et le HVS (High Volume Sampler) qui fonctionnent à des débits faible, moyen et élevé respectivement.

• Low volume sampler (exemple du fumé noir)

Cette méthode est utilisée en principe, pour la collecte des particules fines de taille inférieure à 5 µm qui sont collectées avec une grande efficacité. L'échantillonnage est pratiqué à débit relativement faible (environ 80 L/h).

L'analyse ultérieure du filtre est effectuée par réflectomètre. Celle-ci consiste à mesurer le degré de noircissement du filtre collecteur par référence à une échelle de gris étalons. Une courbe de calibration fournit une correspondance entre la noirceur du dépôt et la masse des particules déposées. Cette méthode est généralement utilisée pour les prélèvements de particules issues de la combustion de fuel et du charbon et pour les suies émises par le trafic routier diesel [07].

La durée de prélèvement est généralement de 2 heures. L'indice de fumée noire est donné en µg/m³. Les mesures de fumées noires bénéficient en occident d'un historique important.

• Medium volume sampler

Dans ce cas, les prélèvements sont effectués par aspiration de l'air et la rétention des particules sur filtre ouvert. Le débit d'aspiration est de l'ordre de 1 à 1.5 m³/h, la durée d'échantillonnage est de 24 heures ou plus.

La méthode donne la teneur des particules totales en suspension, les TSP. Les particules fixées sur le filtre peuvent servir d'échantillons pour d'autres analyses.

• High Volume sampler

La méthode utilise, comme la précédente, la rétention des particules sur filtre. Toutefois les appareils sont dotés d'une pompe d'aspiration d'un très fort débit de l'ordre de 60 à 100 m³/h. Comme dans la méthode précédente ils donnent les TSP et peuvent avoir une efficacité de collecte des particules de diamètre supérieur à 10 µm.

Le fort débit utilisé permet d'avoir sur une durée de 24 h de grandes masses de particules recueillies, ce qui rend aisé les analyses ultérieures de l'échantillon [07].

III.2.2. Classification selon la granulométrie

Selon la granulométrie voulue, plusieurs appareillages sont possibles. L'un d'eux consiste à placer une tête de prélèvement sure un appareillage tiers LVS, MVS ou HVS. Comme on peut utiliser un impacteur en cascade. La combinaison des deux méthodes et aussi possible.

• Tête de prélèvement

L'air est aspiré à travers une tête de prélèvement placée à l'entrée du système de prélèvement d'air, qui, de par sa conception, permet d'éliminer les particules dont le diamètre aérodynamique est supérieure à une valeur définie ; on parle de seuil de coupure granulométrique.

Les seuils de coupure les plus fréquents sont 2,5 et $10~\mu m$; on parle alors respectivement de $PM_{2,5}$ et PM_{10} . Cependant, il faut souligner qu'aucune tête de prélèvement n'est strictement sélective. A titre d'exemple, lors d'un prélèvement de $PM_{2,5}$, aucun appareil ne permet une sélectivité stricte, ainsi, l'appareil ne collecte jamais 100~% des particules inférieures à $2,5~\mu m$ et à l'opposé l'appareil n'exclut pas 100~% des particules de taille supérieures à $2,5~\mu m$. C'est pourquoi, l'essentiel de la masse d'un échantillon de $PM_{2,5}$ est dû aux particules les plus grosses (qui font plus de $2,5~\mu m$). De plus, le seuil de coupure granulométrique est fonction du débit de prélèvement, du colmatage du filtre, ainsi que des conditions ambiantes de température et de pression [31].

En principe, tout appareil destiné à l'étude des TSP peut également être utilisé pour l'analyse des PM10, si toute fois la tête de prélèvement TSP est remplacée par une tête certifiée PM10. Néanmoins, pour permettre des études comparatives, les méthodes de prélèvement ont été perfectionnées et surtout standardisées [07].

• Impacteurs en cascade

Les méthodes fondées sur les propriétés aérodynamiques des particules ont été développées principalement pour collecter les particules en vue d'une analyse ultérieure ou pour une classification en dimension. Les dispositifs les plus largement utilisés et étudiés sont les impacteurs dont le principe est fondé sur les propriétés d'inertie des aérosols. Ces systèmes se basent sur le fait que les particules ayant une inertie supérieure à une certaine valeur limite, ne suivent pas les lignes de courant de l'air échantillonné. Tout dispositif d'impaction est caractérisé par sa courbe d'efficacité. Elle représente l'efficacité de l'impacteur à répondre à un nombre de Stokes donné.

Un étage d'impaction est constitué d'un ajusteur dirigeant un jet d'air à haute vitesse contre une surface solide. On aura alors une impaction des particules supérieures à un certain diamètre

Chapitre III : Échantillonnages, mesures et analyses

de coupure. Chaque étage comportera donc une buse d'entrée et une surface d'impact, comme le montre la figure ci-dessous [32].

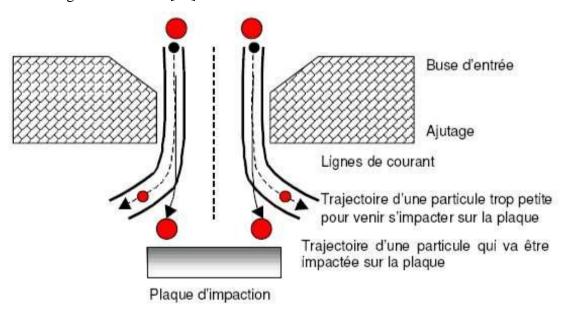


Figure III.2 : Schéma de principe d'un étage d'impacteur [32].

Les aérosols sont aspirés au travers de la buse. Les particules ayant une taille supérieure au diamètre de coupure vont entrer en collision avec la plaque ; les autres, de diamètre plus petit et de vitesse plus élevée, vont continuer leur trajectoire jusqu'aux étages suivants.

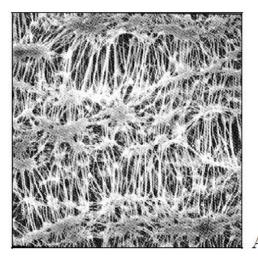
Les impacteurs permettent un échantillonnage plus spécifique que celui effectué par les autres systèmes en raison de leurs diamètres de coupure extrêmement précis.

Classiquement, les gammes dimensionnelles prélevées vont de quelques dixième de µm à 50µm et permettent une séparation pouvant aller, pour les impacteurs commerciaux, jusqu'à 12 gammes de diamètre.

Il existe plusieurs types d'impacteurs en cascade; la plupart peuvent être sujets au phénomène de rebond des particules sur les substrats d'impaction qui deviennent très critiques dans des conditions de faible humidité relative pour des particules peu "collantes" (particules de poussière minérale par exemple). Une fraction importante de ces particules peut aussi être perdue sur les parois de l'impacteur [33].

III.3. Filtration

Ce type de procédé sert à collecter une fraction représentative de la quantité particulaire de l'air. Les particules sont entraînées dans l'appareil via une pompe et finissent leur course sur un filtre de porosité connue. Deux types de structures sont utilisés : les structures fibreuses (Figure A) et les structures en film (Figure B).



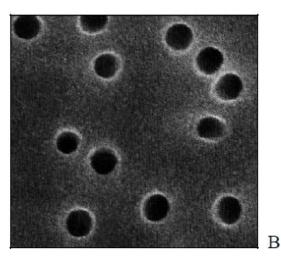


Figure III.3 : Photographies en MEB de deux types de filtres. a) structures fibreuses, b) structures en film [31].

De ce fait, la filtration est fonction de la structure du filtre, si elle est fibreuse, de la densité de fibre. Si elle est en film, de la densité des pores et du débit de prélèvement. Le choix des filtres doit suivre un certain nombre de critères dont notamment : le matériau du filtre, la structure, la porosité, le risque de colmatage, la stabilité chimique, l'aptitude à la manipulation et au transport ainsi que la facilitation des analyses chimiques et/ou biologiques ultérieures [31].

Associée à une tête de prélèvement, cette technique permet de collecter la fraction particulaire désirée.

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

Les filtres Nucléo-pore sont constitués de tubes creux perpendiculaires à la surface du filtre. Ils sont fabriqués par irradiation d'un polycarbonate par ²³⁵U. Les filtres en fibre de verre ont la même texture que le tissu puisqu'il s'agit de fibres entrecroisées [34].

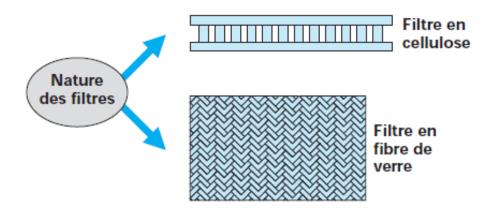


Figure III.4: Nature et forme des filtres [34].

• Les filtres en fibre en de verre ou de quarts

Les filtres en microfibre de verre et les filtres en quartz sont particulièrement adaptés à la détermination gravimétrique des particules en raison de la grande efficacité de rétention du milieu, ainsi que des caractéristiques de débit rapide, une faible chute de pression, une forte capacité de chargement et une faible affinité avec l'humidité [34].

Certaines de ces membranes sont employées pour le lavage et la purification de l'ADN.

• Les filtres en acétate et ester de cellulose

Ce sont des filtres nitrocellulose ou acétate et ester de cellulose qui sont solubles dans les éthers et alcools. On peut ainsi dissoudre les filtres dans l'acétone et récupérer totalement les particules après évaporation du solvant organique. L'étape de minéralisation est ainsi facilitée.

Ce sont des membranes hydrophiles fréquemment utilisé pour la filtration de solution aqueuses dans une fourchette de pH comprise entre 2 et 12.

Elles présentent un très faible taux d'adsorption protéique, ce qui en fait un matériau de choix pour la filtration des protéines lorsqu'un taux de récupération maximal est nécessaire

Elles présentent un très faible taux d'adsorption non spécifique et une faible résistance au solvant.

Ces fibres sont plus hygroscopiques que les filtres en fibres de verre, mais, présentent l'avantage d'avoir des teneurs extrêmement faibles en éléments métalliques. Leur inconvénient est qu'ils présentent une forte résistance à l'écoulement de façon qu'on ne puisse pas les utiliser dans les HVS pour les prélèvements à fort débit [35].

Chapitre III : Échantillonnages, mesures et analyses

• Les artefacts

Pendant la filtration, il se produit des phénomènes électrostatiques, de diffusion, de sédimentation et de réaction chimique avec les gaz qui traversent le filtre. L'ensemble de ces problèmes constitue les artefacts. Ils sont souvent dus à des réactions parasites à la surface du filtre avec des gaz présents dans l'atmosphère. Ils dépendent de paramètres physico-chimiques, tels que la taille des particules ou la concentration en oxydants.

Ils sont importants pour les filtres en fibre de verre. Ainsi avec ces filtres, cela n'évite pas la formation de sulfates, à partir du SO₂, sur le filtre lui-même, et il peut y avoir surestimation des concentrations de sulfates particulaires. De même, les HAP particulaires se transforment, sur le filtre, en nitro-HAP, par action des NOx catalysée par le filtre [34].

Cependant l'utilisation de filtres en fibres de quartz lavés à l'acide concentré élimine complètement les artefacts formés accidentellement.

III.4. Analyse

A ce stade du travail, on comprend bien qu'il n'existe aucune méthode globale pour déterminer la composition d'un échantillon de particules. Cependant, l'utilisation de différentes techniques de détermination des composés organiques et minéraux permet de bien définir les composés susceptibles d'être rencontrés sur une particule.

III.4.1.Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique servant à déterminer la concentration des éléments métalliques (métaux alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) ainsi que les métalloïdes dans un échantillon.

Ceux-ci sont atomisés à l'aide d'une flamme alimentée d'un mélange de gaz ou d'un four électromagnétique. Le liquide est attiré vers la flamme où il est ionisé en phase gazeuse.

L'échantillon peut être une solution aqueuse ou organique, en effet il peut même être solide à condition qu'il puisse être dissous avec succès.

Chaque élément à doser nécessite une source de lumière caractéristique.

La lumière d'une longueur d'onde spécifique appropriée à l'élément analysé est éclairée à travers la flamme, l'absorption est proportionnelle à la concentration de l'élément.

Elle est très sélective, il n'y a pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues. La technique est simple si on sait préparer les solutions initiales. Elle est très documentée.

Chapitre III: Échantillonnages, mesures et analyses

Depuis quelques années, les SAA peuvent être équipées de carrousels, permettant le passage d'un grand nombre d'échantillons avec, de plus en plus, un équipement de lampe monoou multi- éléments [36, 37].

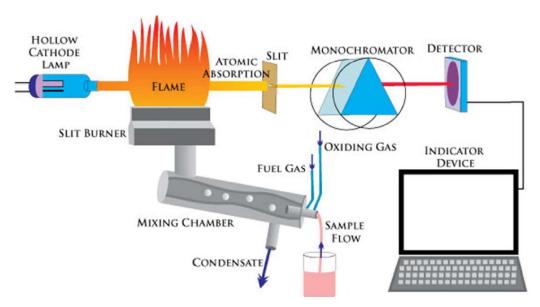


Figure III.5: Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique [38].

III.4.2.Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

• Principes de la fluorescence X

La technique d'analyse par spectrométrie de fluorescence X est basée sur le bombardement de la surface d'un échantillon par un rayonnement primaire X, de faible longueur d'onde et donc de forte énergie. L'énergie du rayonnement X primaire doit être supérieure à l'énergie de liaison pour qu'un électron soit éjecté de son orbite, l'atome est alors ionisé, créant un état instable jusqu'à son remplacement par un électron d'une couche supérieure.

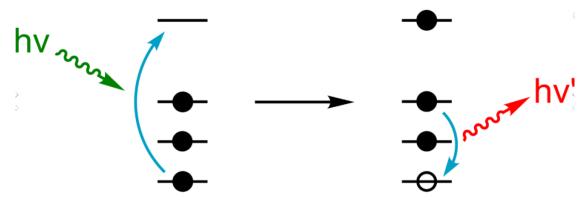


Figure III.6 : Schéma du fonctionnement de XRF [39].

Cette transition électronique d'une couche supérieure à une couche interne plus proche du noyau s'accompagne soit de l'émission d'un photon X (fluorescence X), soit d'une

Chapitre III : Échantillonnages, mesures et analyses

transmission d'énergie à un des électrons atomiques voisin (émission Auger). Les électrons Auger peuvent exciter à leur tour les atomes et provoquer l'émission d'un rayonnement. C'est ce que l'on appelle les « effets de matrice ».

La différence d'énergie entre deux couches électroniques étant par ailleurs constante pour chacun des éléments, elle est caractéristique de l'atome où elle est générée [39].

• Avantages de la fluorescence X

Le spectromètre permet de pratiquer une caractérisation sans étalonnage de multiples échantillons métalliques ou non-métalliques. L'analyse par fluorescence X est non destructive [39].

• Limites de la fluorescence X

La fluorescence X souffre d'un manque de sensibilité sur les très faibles teneurs et sur les éléments légers. De plus, on constate un mauvais rendement pour l'analyse du carbone, obligeant la détermination de cet élément par une autre méthode (combustion – détection IR). Ce constat est encore plus flagrant pour les déterminations des éléments azote et oxygène. Une autre limite technique existe, lorsque le signal trop faible ne permet pas de séparer le pic du bruit de fond [39].

III.4.3.Extraction supersonique:

L'extraction assistée par ultrasons est un procédé d'extraction d'une substance de n'importe quelle matrice vers une phase liquide appropriée (milieu d'extraction), assistée par des ondes ultrasonores (> 20 KHz de fréquence) qui se propagent à travers les milieux liquides. Cette technique s'applique à toute extraction par un liquide tel que l'extraction liquide-liquide et surtout l'extraction solide-liquide [40].

Les solides utilisés peuvent être des graines, des herbes, des feuilles, des coques de fruits, des fleurs, ... etc. Pour favoriser l'extraction, ces solides peuvent être broyés sous forme de poudre. La taille des agglomérats peut être ensuite réduite grâce aux ultrasons.

Chapitre III : Échantillonnages, mesures et analyses

Les ultrasons conduisent au phénomène de cavitation. Des bulles microscopiques apparaissent et vont croître jusqu'à devenir instables et imploser, entraînant des températures et des pressions élevées à proximité de la bulle. Ces conditions produisent des modifications mécaniques, thermiques et/ou chimiques du milieu. Ce qui favorise la diffusion des substances dissoutes de l'intérieure de la matrice solide vers le milieu d'extraction et accrois l'aire interraciale entre deux liquides ce qui accélère l'extraction [40].

• Avantages et limites

Les solutés diffusent plus rapidement dans le milieu d'extraction ce qui réduit le temps d'extraction, la température de l'extraction est plus faible, ce qui permet d'extraire des substances thermosensibles.

Les coûts de l'investissement et un peu plus élevés que ceux de l'extraction conventionnelle et une étape de séparation (filtration) est nécessaire pour séparer la matrice solide du milieu d'extraction [40].

L'extraction peut avoir lieu dans un bain à ultrasons ou dans un récipient dans lequel une sonde à ultrasons a été immergée.

• Bain à ultrasons

La plupart des bains à ultrasons commerciaux sont suffisants pour le nettoyage, le dégazage des solvants et l'extraction des métaux adsorbés et des polluants organiques à partir d'échantillons environnementaux, mais sont moins efficaces pour l'extraction des analyses liés à une matrice solide. Un inconvénient important de la plupart des bains a ultrasons est la difficulté d'ajustement de la puissance [41].

• Systèmes de sondes

Les sonificateurs de type sonde sont capables de fournir au milieu d'extraction une puissance jusqu'à 100 fois supérieure à celle d'un bain à ultrasons, ce qui donne de meilleure performance. L'une des principales causes de réussite des sondes à ultrasons pour de nombreux processus chimiques est que l'énergie ultrasonore n'est pas transférée à travers le récipient vers le milieu d'extraction, mais plutôt, introduite directement dans le système.

Malgré les performances améliorées affichées par les sonificateurs à sonde pour l'extraction par rapport aux bains de nettoyage, une série de problèmes peut survenir avec l'utilisation de ces sonificateurs. Les composants volatils peuvent être perdus en raison de l'effet de «dégazage» de la puissance des ultrasons. L'irradiation par ultrasons au moyen de sondes s'accompagne d'une grande quantité de chaleur générée pendant le fonctionnement, d'où la nécessité d'un system de refroidissement [41].

III.4.4.Chromatographie à échange d'ions

Le principe de la chromatographie ionique est basé sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. Sur la résine échangeuse d'ions conditionnée sous forme de colonne chromatographie, circule en permanence un éluant. La solution à analyser est injectée, et les ions sont fixés sélectivement sur la colonne. Les ions sont ensuite progressivement décrochés en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. Chaque espèce ionique est séparée et est détectée par conductimétrie à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité. Des colonnes différentes sont utilisées pour analyser les anions et cations [42].

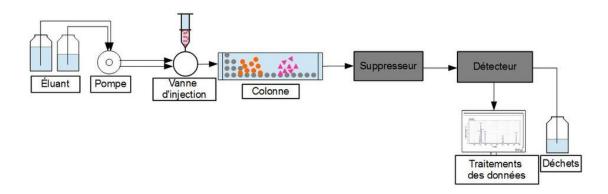


Figure III.7 : Schéma du montage de la chromatographie d'échange ionique [42]

III.4.5.Spectrométrie à plasma à couplage inductif

La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ou parfois d'hélium jusqu'à 8 000 K. À une température aussi élevée, toute substance à analyser subit une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. Elle peut alors être détectée et quantifiée, soit avec un Spectromètre à Emission Optique (OES), soit avec un Spectromètre de Masse (MS). Les seuls éléments qui ne peuvent être mesurés par ces méthodes sont H, C, O, N et les halogènes.

Chapitre III : Échantillonnages, mesures et analyses

La Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP (ICP-OES) repose sur l'excitation thermique des ions dans le plasma et l'analyse de la lumière émise par ces ions excités. Chaque élément émet des longueurs d'onde caractéristiques. Les longueurs d'onde sont alors séparées, identifiées et leurs intensités mesurées par un spectromètre. La concentration élémentaire est ensuite déterminée par confrontation à une calibration externe.

La Spectrométrie de Masse couplée à l'ICP (ICP-MS) repose quant à elle sur la séparation des ions générés par le plasma d'argon en fonction de leur rapport masse sur charge m/z. Les ions ainsi séparés sont alors identifiés et comptabilisés, ce qui permet un calcul des concentrations élémentaires présentes dans le matériau par l'intermédiaire d'une calibration externe. La Spectrométrie de Masse couplée à l'ICP offre une sensibilité extrêmement élevée (et ainsi, des seuils de détection très bas) pour un large éventail d'éléments [43].

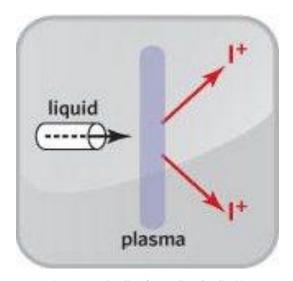


Figure III.8 : Schéma ICP-OES [43]

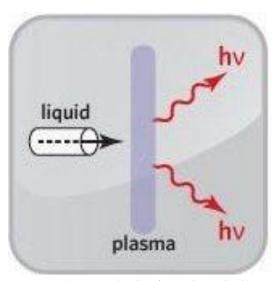


Figure III.9 : Schéma ICP-MS [43]

Partie expérimentale

Chapitre IV: Matériels et méthodes

Dans cette partie nous allons décrire le site de prélèvement, le matériel utilisé, les méthodes de prélèvement et d'analyse choisies pour mener à bien notre étude. Il faut signaler qu'afin d'assurer l'analyse de l'ensemble des composés chimiques prévus dans cette étude, les filtres ont été divisés en quatre morceaux. Chaque morceau à fait l'objet d'analyses spécifiques.

IV.1. Site de prélèvement

Le site choisi (voir figure 18) pour le prélèvement des PM est situé à l'Ecole National Polytechnique (ENP) (latitude de 36,723996N et une longitude de 3,152354^E) à environ 1.3 km du centre-ville de la commune d'El Harrach et à proximité de la RN°5 qui est considérée comme l'une des axes qui fait l'objet d'un intense trafic routier durant ces dix dernières années.



Figure IV.1 : Localisation du site de prélèvement au niveau de ENP - El Harrach

• Les sources d'émissions de particules primaires

Selon les constations effectuées au niveau de la zone d'étude il a été montré que les principales sources liées aux émissions atmosphériques, et en particulier la matière particulaire, sont le trafic routier, les activités commerciales, les travaux d'entretien des routes et des ponts, l'aéroport international Houari Boumediene, la zone industrielle d'El Harrach et les travaux de construction de la grande mosquée d'Alger.

En ce qui concerne les émissions naturelles on trouve surtout les embruns marins de la Baie d'Alger, l'érosion éolienne et la végétation.

IV.2. Equipement d'échantillonnage des particules

La collecte des particules atmosphériques au niveau du site choisi a été réalisée à l'aide d'un échantillonneur à haut débit (Hi-Vol Sampler ou HVS) de marque *Andersen* équipé du cascadeur qui permet de collecter sur filtres en fibre de verre les fractions granulométriques suivantes : PM_{10-2.5}, PM_{2.5-1} et PM_{1-0.1}.

Pour le prélèvement des PM le HVS a été réglé à un débit d'aspiration de 1.1m³/min. Pour chaque opération d'échantillonnage la durée était fixée de 24h.

Nous utilisons dans la figure 19 l'emplacement de l'échantillonneur utilisé pour la collecte des fractions de PM_{10} , $PM_{2.5}$ et PM_1 .



Figure IV.2 : Photos de l'appareille utilisé.

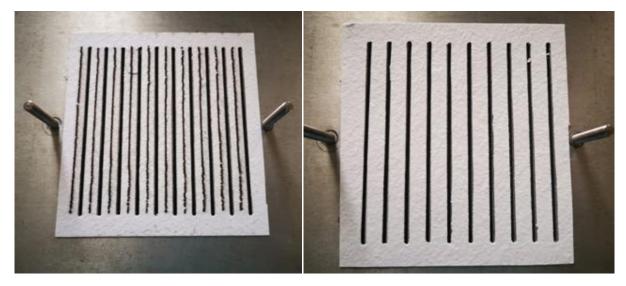
IV.3. Choix du filtre

Le choix des filtres utilisés pour le prélèvement est primordial. Le potentiel colmatage du filtre, ou la présence de réaction parasitaire sont des facteurs important pour une bonne sélection du filtre. C'est pour cela que des critères de sélection ont été suivis tel que l'efficacité de collecte, la résistance au colmatage et la qualité chimique du filtre.

Selon la disponibilité des filtres au niveau du laboratoire, on a utilisé des filtres en fibres de verre de la marque "Hollingsworth and Vose" modèle HD 2063 (caractéristiques en annexe 1).

Ci-dessous des photos sur les fractions de particules PM_{2.5-1} et PM_{1-0.1}collectées avant le confinement et durant le confinement partiel.

Les premières constations montrent que les filtres collectés avant le confinement sont plus chargés que les filtre collectés durant la période de confinement partiel. Aussi on remarque une grande différence de couleur qui est noire pour la première campagne et grise claire pour la deuxième campagne. Généralement la couleur noirâtre des particules est liée aux émissions générées par les processus de combustion dans les moteurs.



Période avant confinement partiel (PM_{2.5-1})

Période de confinement partiel (PM2.5-1)

Figure IV.3: Photos des filtres chargés en PM₁₀, PM_{2.5},.



Période avant confinement partiel (PM_{1-0.1}) Période de confinement partiel (PM_{1-0.1})

Figure IV.4: Photos d'un filtre chargé en PM₁.

En comparaison avec les filtres en quartz, les filtres en fibre de verre peuvent selon la théorie provoquer la formation accidentelle ou artificielle de sulfates et de nitrates sur le média filtrant.

Dans notre étude, vu le haut débit utilisé (1.1 m³/h) et la durée d'échantillonnage ces formations sont négligeables, car dans le cas des sulfates, les réactions de formation sont limitées généralement durant la première heure de prélèvement donc après 24 h les quantités formées seront négligeables par rapport aux quantités collectées. Dans le cas des nitrates, des interférences positives et négatives (formation et élimination) peuvent se produire d'où de variations insignifiantes sur la quantité collectée.

IV.4. Extraction et analyse

Dans notre étude nous allons faire différentes analyses pour caractériser nos échantillons des fractions des particules collectées.

• Mesure des PM

Pour la détermination de la masse des différentes fractions collectées, les filtres ont été pesés avant et après l'échantillonnage en utilisant une balance analytique de marque *Sartorius* (Portée : 220 g - Précision : 0.0001 g)

Chapitre IV: Matériels et méthodes

• Analyse des métaux

Deux méthodes ont été utilisées pour l'analyse des métaux lourds. Dans la première méthode on a utilisé la technique d'analyse par fluorescence X (XRF), et dans la deuxième méthode on a utilisé l'ICP-MS pour la validation des résultats. Les analyses effectuées par XRF ont permis de déterminer les concentrations de 34 éléments métalliques et non métalliques contenus dans les trois fractions de particules. Ces éléments sont le Molibidaine (Mo), Zirconium (Zr), Strontium (Sr), Uranium (U), Rubidium (Rb), Thorium (Th), Plomb (Pb), Or (Au), Sélénium (Se), Arsenic (As), Mercure (Hg), Zinc (Zn), Tungstène (W), Cuivre (Cu), Nickel (Ni), Cobalt (Co), Fer (Fe), Manganèse (Mn), Chrome (Cr), Vanadium (V), Titan (Ti), Scandium (Sc), Calcium (Ca), Potassium (K), Soufre (S), Baryum (Ba), Césium (Cs), Tellure (Te), Antimoine (Sb), Etain (Sn), Cadmium (Cd), Argent (Ag), Palladium (Pd), Bore (B).

La deuxième analyse par ICP-MS nous permis selon les étalons existants au niveau du Laboratoire central SEAAL (siège DG de Kouba, Alger), de déterminer seulement les concentrations de trois métaux lourds qui sont le Pb, As et le Ni contenus dans Cinq échantillons. Pour l'analyse des métaux les morceaux de filtres ont été introduits chacun dans un volume d'une solution d'acide nitrique 8 fois diluée avec quelques gouttes d'acide perchlorique. Ces derniers ont été placés ensuite dans bain à ultrasons et les métaux lourds ont été extraits 2 fois pendant 30 minutes afin augmenter le rendement d'extraction (voir Annexe 2).

Analyse des anions

L'analyse des anions a été effectuée par la méthode de chromatographie ionique (IC).

Cette méthode nécessite une mise en solution des éléments présents dans les morceaux de filtres coupés. Pour l'analyse des anions contenus dans les morceaux de filtres préparés, ces derniers ont été introduits dans un volume d'eau d'ionisée et extraits pendant 1h dans un bain à ultrasons. Les extraits obtenus ont été filtrés à travers un filtre membrane de porosité 0.45 µm puis stocké à 4 °C jusqu'à l'analyse chimique (voir Annexe 3).

V.1. Etude général des particules atmosphériques

Les prélèvements des différentes fractions de PM (PM_{10-2.5}, PM_{2.5-1} et PM_{1-0.1}) et le suivi des concentrations des anions (Chlorures, sulfates, nitrates) et les éléments métalliques associés à ces fractions de particules atmosphériques ont été effectués sur trois campagnes de mesure et ce à cause de la pandémie COVID-19 et des mesures de confinement partiel à domicile prises par les pouvoirs publics pour empêcher la propagation du coronavirus (COVID-19) dans notre pays. Ces dernières ont été réalisées durant les périodes allant du 10 au 16 Mars 2020 (période avant confinement), 17 au 25 Mars 2020 (confinement partiel à domicile) et 01 juin au 27 juin 2020. Cette dernière correspond à la période de déconfinement partiel qui est venu après deux mois de confinement total dans certaines wilayas.

V.1.1. Evolution journalière des PM

Le tableau V.1 (ci-dessous) présente les résultats relatifs aux concentrations moyennes en PM_{10-2.5}, PM_{2.5-1}, PM_{1-0.1} et PM₁₀ (la somme des concentrations des trois fractions) obtenues durant les trois campagnes d'échantillonnage.

La figure V.1 illustre l'évolution journalière des concentrations des trois fractions de particules atmosphériques mesurées au cours des trois campagnes.

Les résultats enregistrés ont montré que les concentrations moyennes des PM10-2.5, mesurées durant les périodes, avant confinement, confinement partiel et déconfinement partiel étaient respectivement de 29.37, 13.25et 18.56 μg/m³. Les concentrations maximales atteintes étaient respectivement de 43.06 μg/m³ (avant confinement), 47.79 μg/m³ (confinement partiel) et 26.58 μg/m³ (déconfinement partiel) et les concentrations minimales s'élevaient à 10.29 μg/m³ pour la période avant confinement, 5.18 μg/m³ durant le confinement partiel et 11.24 μg/m³ lors du déconfinement partiel. Le calcul des écarts-types relatifs aux trois périodes étudiées a montré que les plus grandes fluctuations correspondent à la période d'avant confinement et la période de confinement partiel. Pour cette fraction de particule (PM_{10-2.5}), les fluctuations sont généralement liées aux variations des émissions anthropiques et naturelles à la fois et aux conditions météorologiques enregistrées aux cours de l'échantillonnage.

Tableau V.1: Concentrations moyennes des PM10-2.5, PM2.5-1, PM1-0.1 et PM10

Périodes	Statistiques	$PM_{10-2.5} \ (\mu g/m^3)$	PM _{2,5-1} (μg/m ³)	PM _{1-0.1} (μg/m ³)	PM ₁₀
10 au 16 Mars	Moyenne1	29,37	15,01	16,035	60,42
2020 (Avant	Max.	43,06	23,52	23,52	84,10
confinement)	Min.	10,29	6,06	6,06	22,41
	Ecart type standard	14,33	7,39	7,28	27,90
17 au 25 Mars	Moyenne2	13,25	8,09	6,72	28,06
2020	Max.	47,79	16,67	11,93	76,39
(confinement	Min.	5,18	1,77	3,41	13,26
partiel à domicile)	Ecart type standard	16,34	6,11	2,80	24,35
01 juin au 27 juin 2020	Moyenne3	18,56	8,78	10,03	37,37
	Max.	26,58	12,06	13,19	47,60
(déconfinement	Min.	11,24	4,55	5,37	23,74
partiel)	Ecart type standard	4,77	2,43	2,16	8,26
Résultats sur toute la période d'étude	Moyenne	20,55913	10,05	10,43	41,05
	Max.	47,79	23,52	23,52	84,10
	Min.	5,18	1,77	3,41	13,26
	Ecart type standard	10,87	4,96	4,42	19,00

En ce qui concerne les concentrations moyennes des PM_{2.5-1}collectées au cours des trois périodes ont indiqué que ces dernières variaient entre 8.09 et 15.01 μg/m³ et la plus faible valeur correspond à la période de confinement partiel. Les concentrations maximales et minimales étaient respectivement de 23,52 et 6,06μg/m³ pour la période avant confinement, 16,67 et 1,77μg/m³ pour la période de confinement partiel et de 12,06 et 4,55μg/m³ durant la période de déconfinement partiel. Il a été constaté que les écarts-types trouvés pour cette fraction de particules sont plus faibles aux écarts-types calculés dans le cas des PM_{10-2.5}. Cela est dû au fait qu'en milieu urbain, les particules dont la taille est inférieure à 2.5 μm, sont principalement produites par des procédés mécaniques (abrasion, chantiers, remise en suspension, combustion plus ou moins complètes), les processus de conversion dans l'atmosphère en particules secondaires et les émissions naturelles.

Les valeurs moyennes obtenues pour la fraction de particules ultra fines ($PM_{1-0.1}$) durant les trois campagnes d'échantillonnage variaient entre 16.03 et 6.72 $\mu g/m^3$. La plus grande valeur était enregistrée avant le confinement et la plus faible valeur a été mesurée durant la période de confinement partiel. De faibles fluctuations ont été constatées pour cette fraction de

particules durant la période de confinement et de déconfinement partiel. Cela est dû au fait que ces particules résident plus longtemps dans l'atmosphère, et leurs fluctuations dépondent de l'activité humaine et des sources d'émissions liées aux secteurs de transformation d'énergie (Centrale El Hamma), transport routier et autres transport (aérien, ferroviaire), l'agriculture et l'industrie manufacturière.

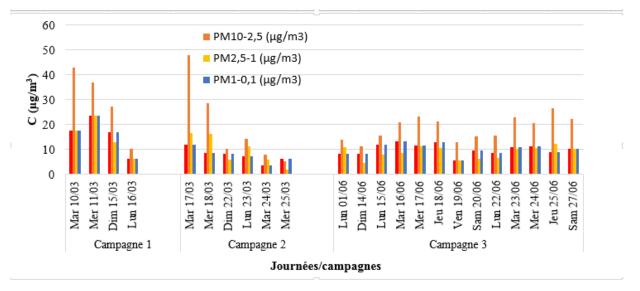


Figure V.1 : Evolution journalière des concentrations de PM_{10-2.5}, PM_{2.5-1} et PM_{1-0.1} mesurées à l'ENP.

La comparaison des niveaux de pollution par les particules fines, très fines et ultra fines a révélé que les plus faibles concentrations ont été enregistrées durant les périodes de confinement et de déconfinement partiel. Ces concentrations étaient environ deux fois inférieures à celles de la campagne d'échantillonnage effectuée avant le confinement. Ce phénomène a aussi été observé dans plusieurs régions du monde ou les scientifiques ont noté les mesures de confinement prises afin de limiter la propagation de la COVID-19 a favorisé fortement la diminution de la pollution de l'air par les particules dans les milieux urbains. Mais en contrepartie, il a été constaté que lors de la pandémie (COVID-19), les niveaux des composés organiques volatils ont légèrement augmentés dans l'air extérieur et intérieur [44]. Cette augmentation est due principalement à l'utilisation massive et croissante de produits de nettoyage tels que les aérosols, les désinfectants pour les mains et les nettoyants de surface, dont beaucoup contiennent des parfums [45].

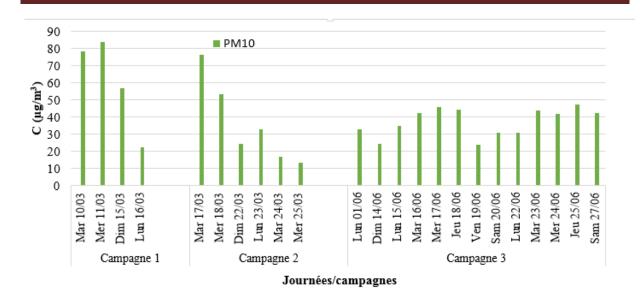


Figure V. 2 : Evolution journalière des concentrations de PM₁₀ mesurées au niveau de l'ENP.

Le suivi de l'évolution journalière des concentrations de PM_{10} mesurées au cours des trois périodes nous montrent que les teneurs des PM_{10} ont diminué considérablement lors des deux dernières campagnes liées aux périodes de confinement et déconfinement partiel. Les concentrations journalières moyennes, maximales et minimales étaient respectivement de 41.05 $\mu g/m^3$, 84.10 $\mu g/m^3$ et 19.26 $\mu g/m^3$. Des fluctuations importantes (Ecart-type standard = 19) marquées par un profil descendant des teneurs de PM10 mesurées sur toute la durée d'échantillonnage. Ces fluctuations sont dues sans doute aux mesures de confinement prises par le gouvernement suite à la crise sanitaire qui a touché l'Algérie et aux variations des conditions climatiques.

Le tableau suivant (Tableau V.2) donne les proportions des $PM_{10-2.5}$, $PM_{2.5-1}$ et $PM_{1-0.1}$ dans les PM_{10} (la somme des trois fractions).

Tableau V.2 : Contribution des fractions de particules atmosphériques dans les PM₁₀.

Fractions	PM _{10-2.5}	PM2.5-1	PM _{1-0.1}	
	$(\mu g/m^3)$	$(\mu g/m^3)$	$(\mu g/m^3)$	
Pourcentages	50,08%	24,49%	25,42%	

Nous constatons que le taux de la fraction $PM_{10-2.5}$ dans les PM_{10} représente le pourcentage le plus élevé (50.08%), suivi de 24.49% pour les $PM_{2.5-1}$ et de 25.42% pour les

 $PM_{1-0.1}$. Ces résultats sont similaires aux travaux de recherche réalisée sur le même site par Talbi et al. en 2018[46].

La forte contribution de la fraction PM_{10-2,5} sur ce site est due principalement au fait que le site d'échantillonnage est proche d'un grand chantier de construction au niveau du centre commercial ARDIS et aux opérations d'évacuation des matériaux de construction et de démentiellement des équipements de la centrale à béton qui a été installée pour la construction de la grande mosquée d'Alger. Aussi il faut signaler le manque de végétation qui favorise l'érosion du sol en cas de vents forts.

V.1.2. Normes et réglementation

La réglementation nationale et européenne ainsi que les recommandations de l'OMS concernant les valeurs limites de pollutions de l'air divergent considérablement d'un pays à un autre.

Le graphe (Figure V.3) illustre cette divergence et place les valeurs de notre étude selon les différentes normes.

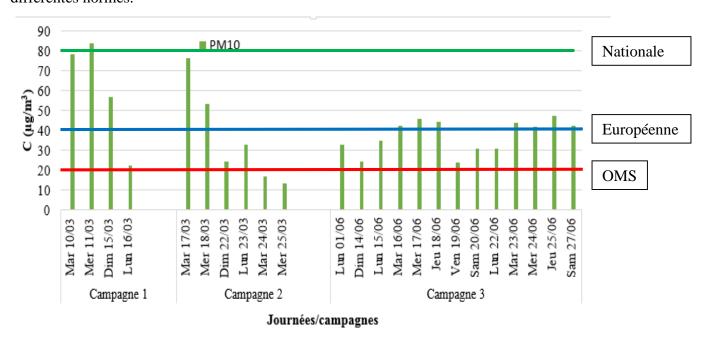


Figure V.3: Comparaison des concentrations de PM10 par rapport aux normes.

Avant confinement, nous remarquons que la concentration moyenne des PM10 mesurées (41.05 $\mu g/m^3$) sur l'ensemble des campagnes effectuées est deux fois inférieure à la limite de 80 $\mu g/m^3$ fixée par la réglementation Algérienne, et identique à la valeur de 40 μg

exigée par la directive européenne, et deux fois supérieur à la valeur limite de $20~\mu g/m^3$ fixée par l'OMS.

La valeur exigée par la directive européenne a été respectée seulement dans le cas de la période de confinement partiel. En ce qui concerne les recommandations de l'OMS, les concentrations enregistrées durant les trois périodes de mesure n'ont pas respecté la valeur de 20 µg/m³.

Concernant les PM-2,5 (somme des concentrations des fractions de PM_{2.5-1} et PM_{1-0.1}), les concentrations moyennes mesurées (20.49 μ g/m³) sur l'ensemble des campagnes effectuées est deux fois supérieur à la valeur de 10 μ g/m³ recommandée par l'OMS, et similaire à la valeur de 20 μ g/m³ fixée par la directive européenne. La valeur établie par la directive européenne a été respectée seulement dans les cas de confinement (14.81 μ g/m³), et déconfinement partiels (18.80 μ g/m³) (Voir la Figure V.4).

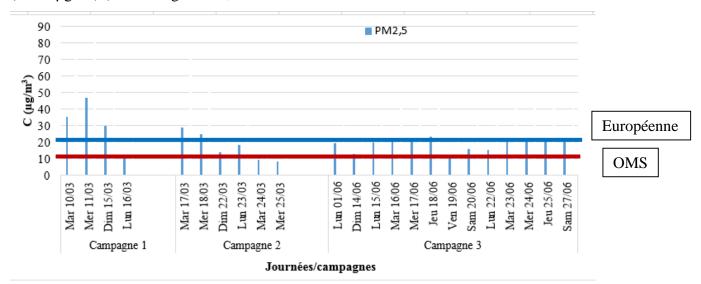


Figure V.4: Comparaison des concentrations de PM_{2.5}par rapport aux normes.

V.2. Etude des ions atmosphériques

Cette partie de notre étude porte sur l'évolution temporelle de la concentration massique des ions nitrates (NO_3^-), sulfates (SO_4^{2-}) et chlorures (Cl^-) qui sont les ions les plus répondues dans l'atmosphère.

V.2.1. Les chlorures

Le tableau suivant (Tableau V.3) nous donne les concentrations moyennes des chlorures (Cl⁻) recueillies durant la période d'étude et d'analysées par chromatographie ionique.

Tableau IV.3: Valeurs des concentrations en chlorures dans les PM

Périodes	Echantillons	Date	Chlorures		
			PM _{10-2.5}	PM _{2.5-1}	PM _{1-0.1}
			$(\mu g/m^3)$	$(\mu g/m^3)$	$(\mu g/m^3)$
10 au 16 Mars 2020	23	Mar 10/03	3,12	/	2,93
(Avant confinement)	22	Mer 11/03	0,58	0,10	1,47
	21	Dim 15/03	1,54	0,86	0,52
	20	Lun 16/03	0,36	0,12	0,51
Moyenne 1			1,4	0,36	1,36
17 au 25 Mars 2020	19	Mar 17/03	3,97	1,42	0,70
(confinement partiel à	18	Mer 18/03	3,70	2,07	0,79
domicile)	17	Dim 22/03	0,86	0,37	0,47
	16	Lun 23/03	1,51	0,79	0,46
	15	Mar 24/03	1,90	1,58	1,74
	14	Mer 25/03	1,15	0,68	1,17
Moyenne 2			1,82	1,10	0,93
01 juin au 27 juin 2020	13	Lun 01/06	1,72	1,44	1,38
(déconfinement partiel)	12	Dim 14/06	0,52	0,40	0,68
	11	Lun 15/06	0,73	0,53	0,52
	10	Mar 16/06	1,22	0,64	0,89
	9	Mer 17/06	1,68	0,95	0,65
	8	Jeu 18/06	1,42	0,61	0,54
	7	Ven 19/06	1,78	0,85	0,41
	6	Sam 20/06	0,79	0,59	1,09
	5	Lun 22/06	1,68	0,63	0,53
	4	Mar 23/06	2,03	0,89	1,03
	3	Mer 24/06	1,05	0,65	0,53
	2	Jeu 25/06	1,55	2,29	0,94
	1	Sam 27/06	0,76	1,04	0,39
Moyenne 3			1,30	0,89	0,74
Résultats sur toute la					
période d'étude					
Moyenne			1,55	0,89	0,88

La figure IV.9 illustre les variations journalières des concentrations de chlorures mesurées dans les trois fractions de particules mesurées à l'ENP.

Il en résulte des valeurs moyennes de chlorures avant le confinement qui atteignent respectivement 1.4, 0.36 et 1.36 $\mu g/m^3$ pour les $PM_{10-2.5}$, $PM_{2,5-1}$ et $PM_{1-0.1}$.

Elle passent a des valeurs légèrement élevées durant la période de confinement partiel à celles trouvées précédemment pour atteindre respectivement les niveaux de 1.82, 1.1 et 0.93 $\mu g/m^3$ pour les $PM_{10-2.5}$, $PM_{2,5-1}$ et $PM_{1-0.1}$.

Durant la période de déconfinement partiel les valeurs mesurées enregistrent les plus bas niveaux de pollutions. Ces dernières sont respectivement de 1,30; 0,89 et 0,74 $\mu g/m^3 pour$ les PM-10, PM-2,5 et PM-1.

Les valeurs élevées trouvées durant la période de confinement partiel sont dues probablement au fait que la moyenne a été influencée par les deux premières concentrations enregistrées aux dates des 17 et 18 mars, et qui viennent juste après la période d'avant confinement. Puis il baisse rapidement jusqu'à atteindre des valeurs plus faibles pour les trois fractions. Les niveaux élevés mesurées au cours des journées du 17 et 18 sont logiques, car les particules fines, très fines et ultra fines séjournent longtemps dans l'atmosphère ce qui explique ces fortes concentrations.

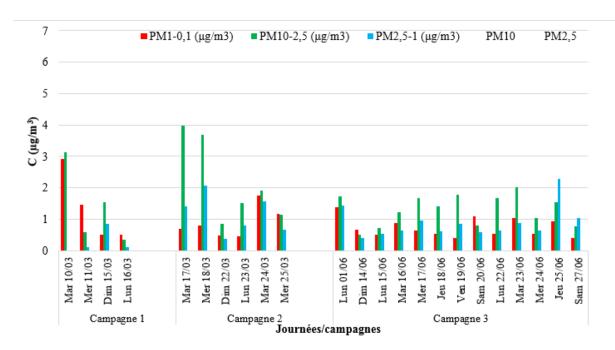


Figure V.5 : Variations journalières des concentrations de chlorures mesurées dans les $PM_{10\cdot 2.5}$, $PM_{2.5\cdot 1}$ et $PM_{1\cdot 0.1}$

La figure V.5 renseigne les moyennes journalières des concentrations de chlorures contenus dans les PM_{10} et les $PM_{2.5}$ pour les trois campagnes de mesure.

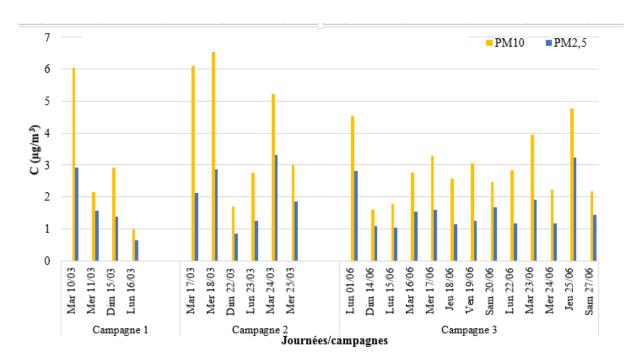


Figure V.6: Moyennes journalières des concentrations de chlorures contenus dans les PM₁₀ et les PM_{2.5}.

Selon la figure V.6, on remarque que la majorité des chlorures (Cl⁻) sont véhiculés par les PM₁₀.

Dans les PM_{10} , les concentrations trouvées en chlorures atmosphériques varient entre 6.59 et 0.99 $\mu g/m^3$. La teneur moyenne atteint la valeur de 3.28 $\mu g/m^3$. En ce qui concerne les chlorures liés aux PM2.5, ces derniers oscillent entre 0.63 et 3.32 $\mu g/m^3$ avec une moyenne qui s'élève à 1.77 $\mu g/m^3$.

Généralement, il est connu que les chlorures rencontrés dans la basse atmosphère sont liés aux émissions des embruns marins [47, 48, 49]. Il a été mentionné qu'en zone côtière, comme c'est le cas de notre étude, les fractions de PM10 et PM2.5 peuvent être influencés par les aérosols marins.

V.2.2. Les nitrates

Le tableau suivant (Tableau IV.4) nous donne les valeurs des nitrates (NO₃⁻) recueillies durant la période d'étude et d'analyses par chromatographie ionique.

Tableau IV.4: Valeurs des concentrations en nitrates dans les PM.

Périodes	Echantillon	Dates	Nitrates		
			PM10-2.5	PM2.5-1	PM1-0.1
			$(\mu g/m^3)$	$(\mu g/m^3)$	$(\mu g/m^3)$
10 au 16 Mars	23	Mar 10/03	0,59	/	0,88
2020 (Avant	22	Mer 11/03	1,08	0,04	1,25
confinement)	21	Dim 15/03	0,80	1,22	0,83
	20	Lun 16/03	0,41	0,06	0,81
Moyenne 1			0,72	0,44	0,94
17 au 25 Mars	19	Mar 17/03	<lod< th=""><th>1,55</th><th>0,70</th></lod<>	1,55	0,70
2020	18	Mer 18/03	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>0,35</th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>0,35</th></lod<>	0,35
(confinement	17	Dim 22/03	0,73	0,84	0,50
partiel à	16	Lun 23/03	0,40	<lod< th=""><th>0,31</th></lod<>	0,31
domicile)	15	Mar 24/03	0,13	0,36	0,53
	14	Mer 25/03	0,07	0,25	0,36
Moyenne 2			0,27	0,29	0,41
01 juin au 27	13	Lun 01/06	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>0,82</th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>0,82</th></lod<>	0,82
juin 2020	12	Dim 14/06	0,65	0,83	0,55
(déconfinement	11	Lun 15/06	0,49	1,12	0,39
partiel)	10	Mar 16/06	0,84	1,14	0,69
	9	Mer 17/06	1,73	1,84	0,51
	8	Jeu 18/06	1,74	1,53	0,60
	7	Ven 19/06	0,68	0,70	0,22
	6	Sam 20/06	0,68	0,73	0,61
	5	Lun 22/06	0,39	0,68	0,15
	4	Mar 23/06	0,86	0,96	0,34
	3	Mer 24/06	2,89	2,01	0,85
	2	Jeu 25/06	1,96	2,20	0,35
	1	Sam 27/06	2,52	2,20	0,73
Moyenne 3			1,19	1,23	0,52
Moyenne			0,85	0,92	0,58

Le graphe suivant (Figure V.7) présente l'évolution journalière des concentrations en nitrates dans les trois fractions étudiées sur les trois périodes de prélèvement.

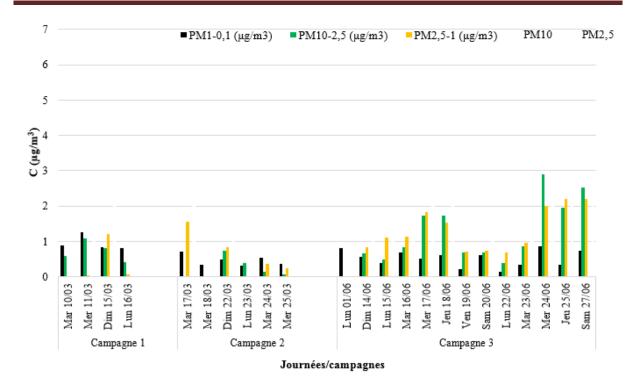


Figure V.7: L'évolution journalière des concentrations en nitrates dans les trois fractions étudiées.

Il en ressort que les moyennes atmosphériques en nitrates (NO_3^-) s'élèvent respectivement durant la période avant confinement à 0.72, 0.44 et 0.94 $\mu g/m^3$ pour les fractions de $PM_{10-2.5}$, PM2.5-1et $PM_{1-0.1}$.

Elle sont plus faible durant la période de confinement partiel et atteignent les valeurs de 0.27, 0.29 et 0.41, comparé à celles recueillies après la reprise (mois de juin), avec des valeurs de 1,29, 1,33 et 0,53 µg/m³pour les trois fractions de PM_{10-2.5}, PM2.5-1 et PM_{1-0.1}.

Des concentrations plus élevées ont été enregistrées après un déconfinement partiel. Ces concentrations sont de 1.19 $\mu g/m^3$ pour $PM_{10-2.5}$, 1.23 $\mu g/m^3$ pour $PM_{2.5-1}$ et 0.52 $\mu g/m^3$ pour $PM_{1-0.1}$.

Cette évolution qui semble anormale se justifie par le fait que les nitrates se forment principalement lors des processus de conversion et transformation photochimique dans l'atmosphère [07]. Ce phénomène est accentuée lors de forts enrôlements. Les prélèvements sont été effectués durant le mois de juin qui est caractérisé par les journées les plus longues de l'année et un ciel dégagé et ensoleillé, d'où les fortes concentrations enregistrées lors du déconfinement partiel.

On remarque aussi que quel que soit la période, les concentrations les plus élevées de nitrates se trouvent dans la fraction PM2.5 (somme des $PM_{2.5-1}$ et $PM_{1-0.1}$) ce qui explique l'influence de l'ensoleillement.

La figure V.8 illustre les moyennes journalières en nitrates dans les PM_{10-2.5} et les PM_{2.5}.

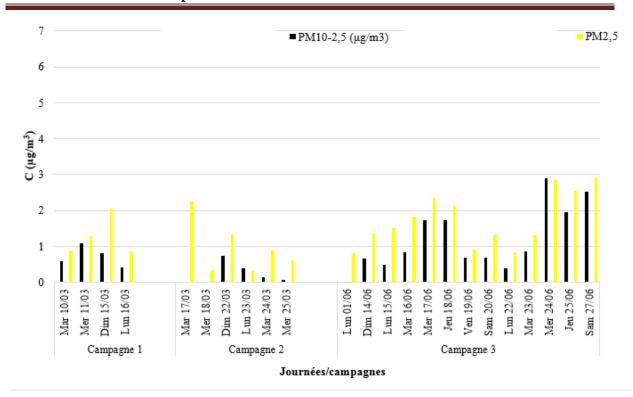


Figure V.8: Moyennes journalières en nitrates dans les PM_{10-2.5} et les PM_{2.5}.

Selon la figure les niveaux les plus élevés des nitrates se trouvent dans les PM2.5 avec une augmentation remarquable durant la période de déconfinement partiel.

Les concentrations en nitrates oscillent ainsi entre 0 et 2.89 $\mu g/m^3$ dans les $PM_{10-2.5}$ et de 0.31 et 2.93 $\mu g/m^3$ dans les $PM_{2.5}$.

Les teneurs moyennes s'élèvent respectivement pour les $PM_{10\text{-}2.5}$ et les $PM_{2.5}$ à 0.85 et 1.50 $\mu g/m^3$.

Aussi il faut signaler que l'étude a été réalisée en zone côtière, ce qui peut être expliqué par l'interaction de l'aérosol marin qui donne après réaction des particules de NaNO₃ qui viennent enrichir les PM.

V.2.3. Les sulfates

Le tableau suivant (Tableau V.5) nous donne les valeurs des sulfates (SO₄-2) recueillies durant la période d'étude et d'analysées par chromatographie ionique.

Tableau V.5: Valeur des concentrations en sulfates recueillies.

Périodes	Echantillon	Date	Sulfates		
			PM10-2.5	PM2.5-1	PM1-0.1
			$(\mu g/m^3)$	$(\mu g/m^3)$	$(\mu g/m^3)$
	23	mar 10/03	1,34	/	1,32
10 au 16	22	mer 11/03	0,54	0,19	1,73
Mars 2020	21	dim 15/03	0,55	0,49	0,95
(Avant	20	lun 16/03	0,30	0,20	0,65
Confinement) Moyenne 1			0.69	0.20	1 16
Widyeline 1			0,68	0,29	1,16
17 au 25	19	mar 17/03	0,98	0,74	1,51
Mars 2020	18	mer 18/03	0,96	0,74	1,38
(confinement	17	dim 22/03	0,39	0,31	0,68
partiel à	16	lun 23/03	0,57	0,31	0,98
domicile)	15	Mar 24/03	0,37	0,43	1,02
	13	Mer 25/03	0,47	0,43	, ,
M	14	Wier 23/03	,	<u> </u>	0,74
Moyenne 2			0,54	0,46	0,96
01	12	1 01/06	0.55	0.41	1.50
01 juin au 27 juin 2020	13	lun 01/06 Dim 14/06	0,55	0,41	1,58
(déconfinem	12		0,45	0,48	1,80
ent partiel)	11	lun 15/06	0,44	0,43	0,87
	10	Mar 16/06	0,60	0,52	1,66
	9	Mer 17/06	0,59	0,64	1,16
	8	Jeu 18/06	0,58	0,52	1,56
	7	Ven 19/06	0,53	0,43	0,80
	6	Sam 20/06	0,52	0,62	/
	5	lun 22/06	0,96	0,83	0,81
	4	Mar 23/06	1,42	0,65	2,49
	3	Mer 24/06	0,69	0,77	1,62
	2	Jeu 25/06	0,85	1,13	1,25
	1	Sam 27/06	0,41	0,91	2,34
Moyenne 3			0,66	0,64	1,50
Moyenne			0,65	0,56	1,31

Les résultats enregistrés montrent que les niveaux les plus élevées sont obtenus durant la période de déconfinement partiel avec des concentrations qui s'élèvent à $0.66~\mu g/m^3$ pour les $PM_{10-2.5},\,0.64~\mu g/m^3$ pour les $PM_{1-0.1}$. Ces niveaux élevés sont

dus au fait que les prélèvement ont été réalisés durant le mois de juin qui est caractérisé par de longues durées d'ensoleillement pendant la journée et le retour des activités, en particulier, le trafic routier. Dans le cas des sulfates et même pour les nitrates, l'intensité du rayonnement solaire joue aussi un rôle important car ces deux espèces ioniques se forment majoritairement par voie secondaire, c'est-à-dire transformation photochimique des polluants gazeux SO₂ et NO₂ en composés particulaires de SO₄²⁻et NO₃-. C'est ainsi qu'en été les teneurs en ces ions augmentent en général. Toute fois ces concentrations restent faibles par rapport aux études réalisées en milieu urbain sans confinement [47, 48, 49].

Le graphe suivant (Figure V.9) Illustre l'évolution journalière des concentrations en sulfates dans les trois fractions étudiées sur les trois périodes de prélèvement.

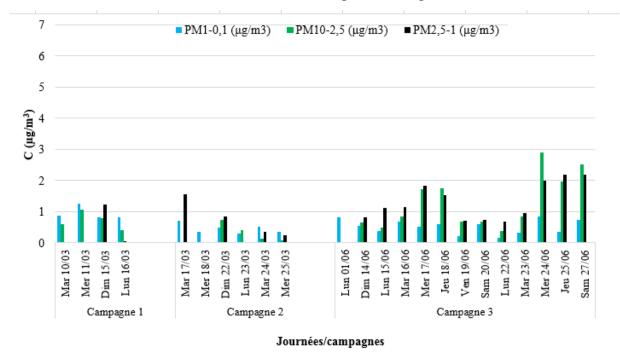


Figure V.9 : L'évolution journalière des concentrations en sulfates dans les trois fractions étudiées

La figure V.10 illustre les moyennes journalières en nitrates dans les $PM_{10\text{-}2.5}$ et les $PM_{2.5}$.

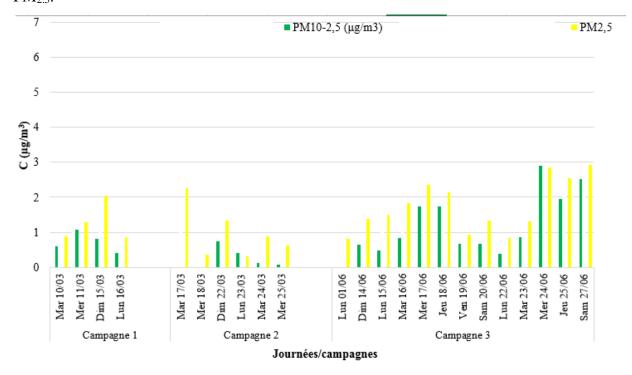


Figure V.10: Moyennes journalières en sulfates dans les PM_{10-2.5} et les PM_{2.5}.

Ces résultats montrent qu'il existe une importante fluctuation temporelle sur toute la durée de prélèvement. Dans les PM_{10-2.5} les concentrations atmosphériques en sulfates varient entre 1.14 et 4.56 µg/m³. La moyenne s'élève à 2.44 µg/m³. En ce qui concerne les PM_{2.5}, les concentrations moyennes en sulfates varient de 0.62 à 3.25 µg/m³ et la valeur moyenne atteint 1.87 µg/m³. On remarque qu'à l'inverse des nitrates, et quel que soit la période, les concentrations en sulfates sont majoritaires dans les PM_{10-2.5}.

V.2.4. La fraction ionique dans la masse des PM

Les figures suivantes donnent une indication sur la fraction ionique présente dans les fractions particulaires étudiées.

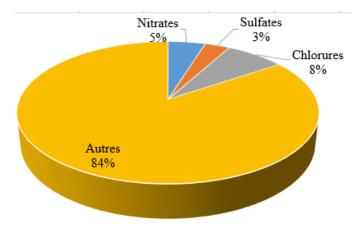


Figure V.11.A: Fractions ioniques dans les $PM_{10-2.5}$

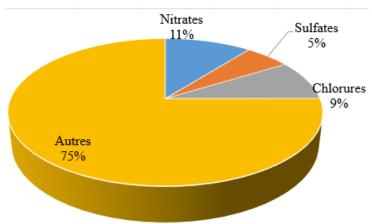


Figure V.11.B: Fractions ioniques dans les PM_{2.5-1}

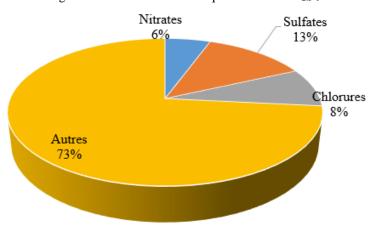


Figure V.11.C : Fractions ioniques dans les $PM_{1-0.1}$

Figure V.11: Les fractions ioniques dans les PM.

Selon les pourcentages ioniques obtenus on remarque les $PM_{1-0.1}$ accusent les taux les plus élevés en sulfates contre 5% et 3 % respectivement dans les $PM_{2.5-1}$ et les $PM_{10-2.5}$. Pour les nitrates les pourcentages les plus élevés se trouvent dans les $PM_{2.5-1}$ avec un taux de 11% contre 6% et 5% dans les $PM_{1-0.1}$ et $PM_{10-2.5}$. Les concentrations des chlorures semblent stables et la valeur est entre 8 et 9 % pour toutes les fractions étudiées.

Tableau V.6: Fraction des ions dans les PM.

Taille	PM ₁₀			PM _{2,5}			PM ₁			
Ion	Nitrates	Sulfates	Chlorures	Nitrates	Sulfates	Chlorures	Nitrates	Sulfates	Chlorures	
Fraction	4,78	3,18	7,53 %	10,60	5,54	8,82 %	5,56	12,59 %	8,47 %	
massique	%	%	7,55 70	%	%	0,02 70	%	12,39 70		
Fraction	15,48 %			24,96 %			26,62 %			
total										

V.3. Etude des métaux lourds réglementés présents dans l'atmosphère

Les métaux lourds réglementés en termes de qualité de l'air et faisant l'objet d'un suivi en termes de concentrations dans l'air ambiant, selon la directive 2004/107/CE modifiée, sont les suivants : le mercure, le plomb, le cadmium et l'arsenic. Les autres métaux, peuvent faire l'objet de surveillance locale près des sites industriels ou de campagnes de mesures ponctuelles.

Les valeurs cibles exigées pour ces métaux lourds sont présentées dans le tableau V.7 de la directive.

Polluant

Valeur cible (¹)

Arsenic

6 ng/m³

Cadmium

5 ng/m³

Nickel

20 ng/m³

Tableau V.7: Valeurs cibles pour l'arsenic, le cadmium et le nickel.

Dans notre discussion on va se limiter seulement aux métaux lourds réglementés et sa concentration dans les PM₁₀ ainsi qu'aux concentrations de plomb mesurés dans ces derniers.

Il est à signaler que les analyses effectuées par XRF n'ont pas permis de détecter ces métaux lourds. Ces derniers ont été analysés par ICP-MS.

Le tableau V.8 présente les concentrations des métaux lourds réglementés dans les fractions particulaires étudiées.

Le tableau V.9 donne les concentrations des métaux lourds réglementés dans les PM_{10} et les $PM_{2.5}$.

Tableau V.8: Les concentrations des métaux lourds réglementés dans les différentes fractions de PM.

	PM _{10-2,5} ng/m ³			PM _{2,5-1} ng/m ³				PM _{1-0,1} ng/m ³				
	As	Cd	Ni	Pb	As	Cd	Ni	Pb	As	Cd	Ni	Pb
Dim 15/03	1,66	0,13	1,46	2,33	2,1	0,26	1,65	6,01	6,06	0,27	2,7	8,76
Mar 17/03	1,74	0,38	2,27	2,46	3,37	0,34	1,9	1,8	7,27	0,35	3,47	6,1
Mer 17/06	0,78	0,65	2,09	1,99	2,57	0,68	1,74	3,36	5,19	0,86	3,67	4,44
Jeu 18/06	3,27		1,09	1,68	1,5		0,92	1,41	5,91	0,18	2,37	1,32
Jeu 25/06	2,14	0,13	1,41	0,98	1,74	0,09	1,04	1,42	6,7	0,26	3,51	1,2
Moyenne	1,92	0,32	1,66	1,89	2,26	0,34	1,45	2,80	6,23	0,38	3,14	4,36

Tableau V.9: Les concentrations des métaux lourds réglementés dans les PM10 et les PM2.5.

		PM ₁₀	ng/m ³		PM _{2,5} ng/m ³				
	As	Cd	Ni	Pb	As	Cd	Ni	Pb	
Dim 15/03	9,82	0,66	5,81	17,1	8,16	0,53	4,35	14,77	
Mar 17/03	12,38	1,07	7,64	10,36	10,64	0,69	5,37	7,9	
Mer 17/06	8,54	2,19	7,5	9,79	7,76	1,54	5,41	7,8	
Jeu 18/06	10,68	0,18	4,38	4,41	7,41	0,18	3,29	2,73	
Jeu 25/06	10,58	0,48	5,96	3,6	8,44	0,35	4,55	2,62	
Moyenne	10,40	0,92	6,26	9,05	8,48	0,66	4,59	7,16	

En général, les métaux lourds réglementés sont associés aux particules fines provenant des émissions des activités humaines et sont plus enrichis dans les dictions de PM. Au niveau du site d'échantillonnage, le Pb qui est un indicateur de la pollution automobile, est le plus abondant dans les fractions particulaires analysées après l'As. Sa concentration est de 1.39ng/m³ dans les PM_{10-2.5}, 2.80 ng/m³ dans les PM_{2.5-1} et de 4.36 ng/m³ dans les PM_{1-0.1}. On remarque que la fraction la plus enrichie est la fraction qui correspond aux particules ultra fines suivi de la fraction très fines. Selon ces concentrations il est clair que le site est influencé par les émissions du trafic routier de la RN5 transportées par les vents. Le niveau de plomb mesuré dans ce site ne dépasse pas la valeur limite de 0,5 μg m⁻³ recommandée par l'OMS et est largement inférieure à limite recommandée par l'UE (0,2 μg.m⁻³). Les résultats obtenus dans cette étude sont aussi largement inférieurs aux valeurs enregistrées dans l'étude précédente

réalisée par Talbi et al. [46]. Ces faibles niveaux sont dues principalement aux mesures de confinement liées à la crise sanitaire de la COVID-19. Plusieurs études ont montré l'influence des sources émissions (trafic routier, émissions anthropiques et naturelles) sur les concentrations de métaux lourds dans les particules fines. Par exemple, les concentrations annuelles de plomb mesurées dans l'air ambiant en milieu urbain en France, en Espagne et en Italie étaient entre 0,2 et 0,5 µg.m⁻³[46]. Cependant, dans ces pays où l'utilisation de l'essence plombée est interdite, les niveaux de plomb atmosphérique sont de plus en plus faibles et ne constituent plus une préoccupation environnementale. Ainsi, cette étude montre clairement que malgré la baisse de l'intensité du trafic durant la période de confinement partiel le plomb reste présent dans l'atmosphère ce qui implique que le trafic routier est une des principales sources d''émission polluante à Alger.

L'arsenic est l'élément qui enregistre les concentrations les plus élevées dans les différentes fractions étudiées. Les teneurs mesurées étaient de 1.92ng/m³, 2.26 ng/m³, 6.23 ng/m³ respectivement dans PM_{10-2.5}, PM_{2.5-1} et les PM_{1-0.1}.

Les sources principales d'arsenic sont généralement l'extraction du cuivre, les installations de combustion, les ateliers de métaux ferreux et non ferreux, les usines d'incinération des ordures ménagères, l'industrie du verre, le traitement du bois, et l'agriculture (l'arsenic est utilisé dans la fabrication des herbicides et des pesticides). En absence de ces activités lors de la période de confinement et de déconfinement partiel on peut considérer que le trafic routier, le brûlage incontrôlé des déchets ménagers à proximité de la zone et le brulage des hydrocarbures gazeux au niveau des torches de la raffinerie de BERAKI qui est située à environ six kilomètre (6km) de notre site de prélèvements, sont les principales sources. Malgré la baisse d'activité au cours de la période de prélèvement les valeurs enregistrées pour l'As dépassent environ deux fois la limite de 6.6 ng/m³ fixée par la directive européenne 2004/107/CE et 2008/50/CE.

Le troisième élément le plus abondant est le Ni. Ce dernier est généralement émis principalement lors de la fabrication d'acier inox, la combustion de fuels et d'huiles, l'incinération des ordures ménagères en particulier les batteries au nickel/cadmium, les usines métallurgiques (fabrication d'alliages et d'acier inox), la fabrication des pigments pour peinture.

Les teneurs enregistrées dans les différentes fractions sont de 1.66 ng/m³ pour les PM_{10-2.5}, 1.45 ng/m³ pour les PM_{2.5-1}, et 3.14 ng/m³ pour les PM_{1-0.1}. La valeur moyenne mesurée dans les PM10 s'élève à 6.26 ng/m³. Cette valeur est largement inférieure à la valeur de 20 ng/m³ par la directive européenne 2004/107/CE et 2008/50/CE, d'où une faible pollution par le Ni.

Des faibles concentrations en Cd ont été mesurées au niveau du site d'échantillonnage. Ces dernières étaient respectivement de 0.32 ng/m³, 0.34 ng/m³, 0.38 ng/m³ pour les PM_{10-2.5}, PM_{2.5-1} et les PM_{1-0.1}. Sa concentration moyenne dans les PM10 était de 0.92 ng/m³.

La principale source du cadmium est le raffinage de métaux non ferreux, combustion du charbon et des produits pétroliers, incinérateurs d'ordures ménagères, métallurgie, de l'acier, par la mise en suspension à partir des sols ou suite à des éruptions volcaniques.

Sa valeur limite est de 5 ng/m³. Au niveau de la zone d'étude la valeur trouvée est environ 5 fois inférieure de la norme. D'où une faible pollution par cet élément métallique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de cette étude une évaluation quantitative et qualitative sur les métaux lourds réglementés et les aérosols acides contenues dans les fractions particulaires fines (PM₁₀), très fines (PM_{2.5}) et ultra fines (PM₁) a été réalisée. Les prélèvements ont été réalisés dans un site urbain localisé au sein de l'Ecole Nationale Polytechnique d'El Harrach. Ces derniers ont fait l'objet de trois campagnes d'échantillonnage allant du 10 au 16 Mars 2020 (période avant confinement), 17 au 25 Mars 2020 (confinement partiel à domicile) et 01 juin au 27 juin 2020 (déconfinement partiel). La collecte des fractions particulaires a été effectuée en utilisant un échantillonneur à haut débit (HVS) équipé d'une tête sélective qui permet de sélectionner une ou plusieurs granulométries.

L'analyse des métaux lourds dans les PM1, PM2.5 et PM10 a été réalisée par la méthode XRF et ICP-MS. En ce qui concerne les anions (Chlorures, Nitrates et sulfates), ont été analysés par chromatographie ionique.

Les résultats obtenus ont montré que le niveau de pollution par les PM10 sur l'ensemble des trois campagnes effectuées était deux fois inférieure à la limite de $80 \mu g/m^3$ fixée par la réglementation Algérienne et similaire à la valeur de $40 \mu g$ exigée par la directive européenne et deux fois supérieur à la valeur de $20 \mu g/m^3$ recommandée par 1'OMS.

La valeur exigée par la directive européenne a été respectée seulement dans le cas de la période de confinement partiel. En ce qui concerne les recommandations de l'OMS concentrations enregistrées durant les trois périodes de mesure n'ont pas respecté la valeur de 20 µg/m³.

Concernant les PM-2,5 les concentrations moyennes mesurées (20.49 $\mu g/m^3$) sur l'ensemble des campagnes effectuées est deux fois supérieur à la valeur de 10 $\mu g/m^3$ recommandée par l'OMS et identique à la valeur de $20\mu g/m^3$ fixée par la directive européenne. La valeur établie par la directive européenne a été respectée seulement dans les cas de confinement (14.81 $\mu g/m^3$) et déconfinement (18.80 $\mu g/m^3$) partiels.

L'étude des aérosols acides a été menée sur les Sulfates, les nitrates et les chlorures. Les teneurs moyennes de ces anions dans l'air étaient de $2,6~\mu g/m^3~$ avant COVID et de $2,95~\mu g/m^3$ après déconfinement partiel. Cette étude montre une augmentation des sulfates et nitrates durant la période de déconfinement partiel qui est due à l'effet de l'ensoleillement pendant le mois de juin et le retour des activités anthropiques et en particulier le trafic routier.

En ce qui concerne les métaux lourds réglementés il a été constaté que l'As et le Pb sont les deux éléments métalliques qui accusent les niveaux les plus élevés dans les fractions

Conclusion générale

étudiées. Ces niveaux de pollution enregistrés montrent clairement que malgré la baisse d'activité durant la période de confinement le plomb et As restent présent dans l'atmosphère ce qui implique l'influence du trafic routier et le brulage des hydrocarbures gazeux au niveau des torches de la raffinerie de BERAKI sur la dégradation de la qualité de l'air à Alger.

Un autre point mériterait d'être souligné. La COVID-19 a fait en sorte que les valeurs obtenus et étudiés ne sont pas indicatrices de leurs valeurs habituelles. Nous avons bien observé les faibles niveaux de pollution enregistrés par rapport aux études réalisées précédemment dans le même site.

Pour pallier et maintenir cette qualité d'air qui a été améliorée suite aux mesures de confinement partiel prises par le gouvernement, nous pensons qu'il faudrait :

- ✓ Privilégier les transports en commun (Métro, tramway, Bus, ...);
- ✓ Rajeunir le parc automobile car les anciens modèles sont plus polluants ;
- ✓ Encourager l'utilisation de carburants moins polluants ;
- ✓ Appliquer des contrôles plus stricts sur les gaz dégagés par les cheminées des industries.

Cette conclusion est établie à la limite de la lecture faite sur des échantillons traités et analysés et la période d'étude qui coïncide avec la crise sanitaire de la COVID-19.

- [01] MANDARD, Stéphane. La pollution, responsable de 9 millions de morts dans le monde par an [en ligne]. [Consulté le 24/03/2020]. Disponible à l'adresse : https://www.lemonde.fr/pollution/article/2017/10/20/la-pollution-responsable-de-9-millions-de-morts-dans-le-monde-par-an_5203511_1652666.html
- [02] AOUN, Youva. Les aérosols atmosphériques, qu'est ce que c'est ?.Centre O.I.E Mines ParisTech, 2014, 19p.
- [03] SUNGMIN, Hong et al. History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in Greenland Ice. Science, 1996, vol. 272, n° 5259, ,249–246 p. DOI 10.1126/science.272.5259.246
- [04] URBINATO, David. London's Historic "Pea-Soupers". United States Environmental Protection Agency, 1994. [en ligne]. [Consulté le 04/06/2020]. Disponible à l'adresse: https://www.epa.gov/history/topics/perspect/london.htm
- [05] DIEFENDORF, Jeffry; DORSEY, Kurkpatrick. City, Country, Empire: Landscapes in Environmental History [en ligne]. [Consulté le 11/05/2020]. Disponible à l'adresse : https://books.google.dz/books?id=YeVqitbSP_AC&pg=PA44&redir_esc=y#v=onepage&q&f =false
- [06] KERCHICH, Y. Pollution atmosphérique. Alger: Ecole Nationale Polytechnique. Publication ENP 5ème année, cours, 2020, 34p.
- [07] ZERROUKI, Mohamed; TAIBI, Ahmed. Etude de la pollution de l'air par les particules fines acides. Mémoire de fin d'études : Génie de l'environnement. Médéa : Université YAHIA FARES, 2015, 113p.
- [08] ELICHEGARAY, C; BOUALLALA, A. MAITRE, M. Etat et évolution de la pollution atmosphérique. Revue des Maladies Respiratoire. 2009, vol.26, n°2, pp.194.
- [09] BOUAOUD, Fatima; YAHIATENE, Mounia. Évaluation suivi continu des niveaux de la pollution atmosphérique par les particules (PMI) dans un milieu urbain. Mémoire de fin d'études: Génie de l'environnement. Alger: Ecole Nationale Polytechnique, 2019, 93p.
- [10] DIAF, N; BOUCHAOUR, M; MERAD, L et BENYOUCEF, B. Paramètres Influençant la Dispersion des Polluants Gazeux. Mémoire de fin d'études: Sciences naturelles. Tlemcen: Facultés Des Sciences, Université De Tlemcen, p139.
- [11] Météo-France. Inversion de température, Glossaire météorologique [en ligne]. [Consulté le 30/06/2020]. Disponible à l'adresse : http://www.meteofrance.fr/publications/glossaire?articleId=152429

- [12] HINDS, William .C. Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles. Edition:2, illustrée. New York:Université du Michigan, 1982, 483p, 0471194107, 9780471194101.
- [13] SALAZAR, Veronica. Etude des propriétés physiques des aérosols de la moyenne et haute atmosphère à partir d'une nouvelle analyse des observations du GOMOS-ENVISAT pour la période 2002-2006. Thèse de doctorat : Physico-Chimie de l'Atmosphère. Orléans : Université d'Orléans, 2010, 198p.
- [14] BROWN, Robert. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. Philosophical Magazine, 1828, vol.4, n°21, pp.161-173.
- [15] La Pollution atmosphérique [en ligne]. [Consulté le 04/06/2020]. Disponible à l'adresse : <a href="http://tpe-pollution-atmospherique.e-monsite.com/pages/partie-i/a-d-ou-vient-la-pollution-atmospherique.html#:~:text=Cette%20distinction%20est%20parfois%20difficile,salinisation%20et%20d%C3%A9gradation%20des%20sols
- $[16] LMD.polytechnique. \label{lem:chapitre:polytechnique} \ [en ligne].$ $[Consult\'e le 04/06/2020]. \ Disponible \`a l'adresse : https://www.lmd.polytechnique.fr/~sturquet/teaching_data/Seance2_Aerosols.pdf$
- [17] MASCLET, P., & CACHIER, H. Atmosphericparticles: Physicochemical characteristics. In: Analysis magazine, 1998, Vol.26.
- [18] C.MANDIN. Particules émises par les activités de traitement des déchets, de la caractérisation à l'impact sanitaire : état des connaissances. In :INERIS, 2008, ETUDE N° 06-0666/1A, 153p.
- [19] BESSAGNET, B.; MELEUX, F.; FAVEZ, O.; MENUT, L.; BEAUCHAMP, M.; COLETTE, A.; COUVIDAT, F.; et ROUÏL, L. The role of agriculture on the concentrations of particles in the atmosphere and supply modeling [en ligne]. [Consulté le 04/06/2020]. Disponible à l'adresse: http://lodel.irevues.inist.fr/pollution- atmospherique/index.php?id=5638
- [20] SEIGNEUR, Christian. La pollution photochimique : les particules. Cerea : Laboratoire commun École des Ponts Paris Tech, 2012.
- [21] GUTH, Jonathan. Modélisation des aérosols à l'aide du modèle de chimie transport MOCAGE : application à la qualité de l'air dans le bassin méditerranéen. Thèse de doctorat : Océan, Atmosphère et Surfaces Continentales. Toulouse : Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2015, 242p.

- [22] Cellule Interrégionale de l'Environnement (CELINE). Comment les particules primaires et secondaires se forment-elles [en ligne]. [Consulté le 30/05/2020]. Disponible à l'adresse : https://www.irceline.be/fr/documentation/faq/que-sont-des-particules-primaires-et-secondaires
- [23] OMER7-A. Chimie des aérosols[en ligne]. [Consulté le 04/06/2020]. Disponible à l'adresse : http://omer7a.obs-mip.fr/mallette/fiches/Chimie-des-aerosols
- [24] CHEBBAH, Nella. Pollution de l'air : quels impacts sur notre santé [en ligne]. [Consulté le 14/03/2020]. Disponible à l'adresse : https://sante.journaldesfemmes.fr/fiches-sante-du-quotidien/1584697-pollution-air-sante-dangers/
- [25] KERBACHI, R. Pollution atmosphérique. Alger: Ecole Nationale Polytechnique. Publication ENP 5ème année, cours, 2019, 34p.
- [26] Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire (2006), Décret N° 06-02 du 7 janvier 2006 définissant les valeurs limites, les seuils d'alerte et les objectifs de qualité de l'air en cas de pollution atmosphérique.
- [27] Lignes directrices OMS relatives à la qualité de l'air : Mise à jour mondiale 2005 en ligne]. [Consulté le 04/05/2020]. Disponible à l'adresse :https://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/fr/#:~:text=Publications-,Lignes% 20 directrices% 20 OMS% 20 relatives% 20% C3% A0% 20 la% 20 qualit% C3% A9% 20 de % 20 l'air, sant% C3% A9% 20 partout% 20 dans% 20 le% 20 monde.
- [28] REBBAH, H. Etude des aérosols dégagés aux postes de travail en vue de la quantification des polluants. Mémoire de magister : Génie des procédés, Option Ergonomie des Process et Environnement. Boumerdès : Université M'HAMED BOUGARA, Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie, 2009, 189p.
- [29] Queensland Gouvernement. Mesurer la qualité de l'air [en ligne]. [Consulté le 12/05/2020]. Disponible à l'adresse : https://www.qld.gov.au/environment/pollution/monitoring/air/air-monitoring/samplers
- [30] KERCHICH, Y. Etude de la pollution de l'air par les particules fines (les PM-10) et les métaux lourds qui leurs sont associés à Alger. Mémoire de magister : Génie de l'Environnement, option Génie de l'Environnement. Alger : Ecole Nationale Polytechnique, 2003, 217p.
- [31] GOULAOUIC, Stéphane. Effet des particules fines atmosphériques sur la sécrétion des cytokines pro-inflammatoires par les cellules thp-1 et mesures de marqueurs du stress oxydant.

- Thèse de doctorat : ressources procédés produits environnement. Metz : université Paul Verlaine, 2009, 168p.
- [32] Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD), Service de l'Environnement Industriel Bureau de la Pollution Atmosphérique, des Equipements Industriels Energétiques et des Transports. Exposition par inhalation aux aérosols Principes et méthodes de mesures. Rapport d'étude, 2004, 39p, N°INERIS-DRC-04-56770-AIRE-n°0401-OBl.
- [33] DELETRAZ, G. et PAUL, E. Etat de l'art pour l'étude des impacts des transports routier à proximité des routes et autoroutes. Rapport intermédiaire du Programme Ecosystèmes-Transports-Pollutions, 1998, 227 p, Contrat ADEME n°9793022.
- [34] MASCLET, Pierre; MARCHAND, Nicolas. Méthodes de prélèvement et d'analyse des aérosols. Technique de l'ingénieur, 2004, référence P-4040.
- [35] BELARBI, Nadia. Etude de la pollution atmosphérique par les particules et les métaux lourds (Cr, Zn, Cd.....) au niveau de la ville d'Alger. Thèse de doctorat : sciences. Tlemcen : Université Abou-BekrBelkaid, 2019, 214p.
- [36] Waterlot, C.; Douay, F. Évaluation des effets d'une lampe à cathode creuse pulsée à courant variable sur les interférences spectrales de l'arsenic dans le dosage du cadmium par spectrophotométrie d'absorption atomique. Journal of Environmental Engineering and Science, 2013, Vol.8, n°4, 465p.
- [37] HADDOUCH, Omar; BELHADJI, Mohamed Redha. visited'entreprise "CRAPC". Rapport de stage : Génie des procédés. Alger : Ecole Nationale Polytechnique, 2017, 29p.
- [38] Dr. ADOUANI, I., Maitre-assistant en analyses pharmaceutiques. La spectroscopie atomique (SA). [en ligne]. Université Ferhat Abbas Sétif-1, Cours de chimie analytique, 3 ème année docteur en pharmacie 2020. [Consulté le 30/05/2020]. Disponible à l'adresse :https://fmedecine.univ-
- setif.dz/ProgrammeCours/La%20spectroscopie%20atomique%20Cours%20de%20Chimie%20analytique%203eme%20ann%C3%A9e%20pharmacie%20Dr%20ADOUANI.pdf
- [39] RIGAUX, Virginie. Analyse des matériaux par spectrométrie de fluorescence X [en ligne]. [Consulté le 09/04/2020]. Disponible à l'adresse :https://metalblog.ctif.com/2017/07/27/analyse-des-materiaux-par-spectrometrie-de-fluorescence-x/
- [40] PERRAUT, Stéphanie. Les ultrasons, une alternative verte pour l'extraction [en ligne] [Consulté le 09/04/2020]. disponiblea l'adresse : https://www.processalimentaire.com/procedes/les-ultrasons-une-alternative-verte-pour-lextraction-23431?sso=1592326792

- [41] BENDICHO, C.; LAVILLA, I. Pré-traitement échantillon avancé assisté par ultrasons pour trace : Analyse élémentaire par techniques spectrométriques atomiques. Thèse de doctorat : chimie analytique. Vigo : Faculté de chimie Département de chimie analytique et alimentaire, 2012, p1448,
- [42] LATAPIE, Laure; DUSTOU, Brigitte. Chromatographie Ionique [en ligne]. [Consulté le 12/04/2020]. Disponible a l'adresse : https://lgc.cnrs.fr/wp-content/uploads/2019/05/Chromato-ionique-def.pdf
- [43] EAG Laboratories Services. Spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-OES/MS), analyse ICP [en ligne]. [Consulté le 21/06/2020]. Disponible à l'adresse : https://www.eaglabs.fr/cm/icp-oes-ms.html
- [44] Mahato, S., Pal, S., Ghosh, K.G., 2020. Effect of lockdown amid COVID-19 pandemic on air quality of the megacity Delhi , India. Sci. Total Environ. 730, 139086. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139086
- [45] Anne STEIINEMANN, Neda NEMATOLLAHI, Behzad RISMANCHI, Nigel GOODMAN, D SPAS, and KOLEV. Pandemic products and volatile chemical emissions. Springer, Juillet 2020.
- [46] TALBI, A., KERCHICH, Y., KERBACHI, R. Assessment of annual air pollution levels with PM1, PM2.5, PM10 and associated heavy metals in Algiers, Algeria. Environ. Pollut. 2018. 232, 252–263. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.041
- [47] ELEFTHRIADIS, Kanstantinos. Atmospheric aerosol and gaseous species in Athens. Grees, Atmos Environ, 1998Vol..320 N°12, pp 2183-2191.
- [48] HUGES, L.S., Evolution of atmospheric particles along trajectorie crossing the Los Angeles Basin. Technol, 2000, vol. 34, N°15.
- [49] PIO, Casimiro; MAIRA, Ramos and DUARI, Armando C. Tmospheric aerosol and soilin of external surfaces in an urban environment, Atmos. Environ, 1998, vol. 32, N° 11 pp. 1979-1989.
- [50] MBENGUE, S., ALLEMAN, L.Y., FLAMENT, P. Size-distributed metallic elements in submicronic and ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas in northern France. Atmos, 2014, Res. 135-136, 35-47.

Annexes

Annexe 1



HD2063

Technical Data Sheet

Air Filtration/Cleanroom



Hi-Perm Plus APAC

H&V offers a full range of sub-HEPA, HEPA, and ULPA media for absolute clean air and analytical applications. High performance single phase media composed of borosilicate microfibers with acrylic resin binder. Designed to process in minipleat and deep pleat applications.

		Target	Range	Test Method
BASIS WEIGHT:	(g/m²)	78	73-83	BS EN ISO 536
	(lb/3,000ft ²)	48	45-51	
THICKNESS: (2 kPa / 0.29 psi)	(mm)	0.41		2kPa pressure
	(in)	0.016		
Penetration	(96)	3.0	5.0 Max	TSI 3160 MPPS, 5.33 cm/s (10.5fpm) face velocity
AIRFLOW RESISTANCE:	(Pa)	157	176 Max	TSI 3160 MPPS, 5.3 cm/s (10.5fpm) face velocity
	(mm H2O)	16.0	18.0 Max	
TENSILE STRENGTH - MD:	(kN/m)	1.58		Internal
	(lbs/inch)	9.0		
TENSILE STRENGTH - CD:	(kN/m)	0.70		Internal
	(lbs/inch)	4.0		l l
GURLEY STIFFNESS - MD:	(gu)	1300		TAPPI T543
IGINITION LOSS:	(96)	7.0	9.0 Max	550 degrees 10 mins
WATER REPELLENCY:	(kPa)	6.3	3.8 Min	BS EN 20811:1992.1kPa/min
	(Inches of H ₂ 0)	25	15 min	



ISION
All product data and statements are indicative of typical properties and characteristics obtainable. This data sheet is to be used as a guide and not as a specification sheet. H&V makes no representation or warranty except as otherwise agreed to in writing between the parties.

Hollingsworth & Vose Company
Established 1843 info@hovo.com
www.hollingsworth-vose.com

112 Washington Street East Walpole, MA 02032-1008 Americas +1-508-850-2000 Europe, Middle East & Africa+49-6101-98167-0 Asia & Pacific +86-512-6767-8600

Annexe 2

Durant notre stage chez SEAAL et afin de procéder à l'analyse des ions nitrate sulfates et chlorures par chromatographie ionique, une étape d'extraction des filtres étudiéesest effectuée Des morceaux de filtres ont été coupés, pesés puis découpés une deuxième fois en petits morceaux pour augmenter la surface de contact avec la solution. Ces morceaux sont introduits dans trente millilitres (30ml) d'eau déionisée dans des tubes en polyéthylènes et placés dans un bac à ultrason pondant une heure (1h).



Figure 1 : filtres PM-10 et PM-1 découper en morceaux dans des tubes en polyéthylène.



Figure2: Tubes en polyéthylènes avant sonification.



Figure 3 : Appareil ultrason utilisé à SEAAL.

Après la sonification, les tubes sont soumis à une agitation magnétique d'une heure (1h) à 200 rotations par minute.



Figure 4 : Agitation magnétique des filtres.

Annexes

Une fois l'agitation magnétique terminée la solution résultante est filtrée à l'aide de filtre seringue en nylon de 0.45 µm de diamètres de pore a pour objectif de clarifier la solution et enlever les composants insolubles tels que les filaments qui auraient pu se détacher et détériorer notre appareille de chromatographie ionique.



Figure 5 : Filtre seringue (0.45μm) avant et âpres filtration.

La solution et ensuite stockée dans des tubes en polyéthylènes et gardée au réfrigérateur à 4°C jusque l'analyse pour éviter la perte des éléments semi volatils.

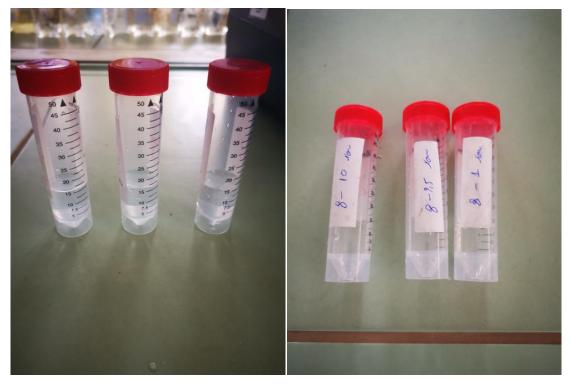


Figure 6 : Tubes en polyéthylènes destinés au stockage dans un réfrigérateur.



Figure 7 : Stockage des échantillons dans le réfrigérateur à $4^{\circ}C$.

Annexe 3

Afin de procéder à l'analyse des métaux présents dans nos échantillons par ICP-MS chromatographie à plasma inductif, une étape d'extraction a été réalisée.

Un morceau de filtre a été prélevé et coupé, puis introduit dans des tubes en polyéthylènes dans quinze millilitres (15mL) d'acide nitrique cinq fois dilué. L'acide nitrique et utilisé car les métaux ne sont pas soluble dans l'eau.

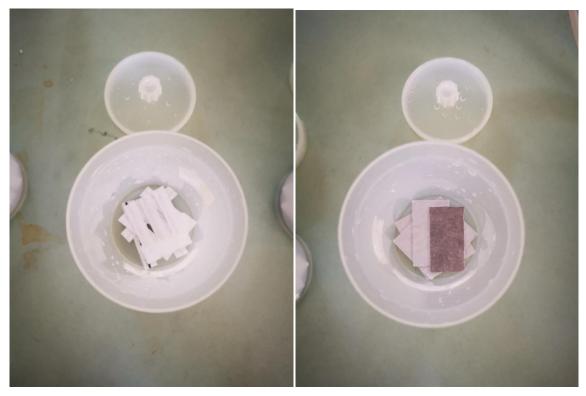


Figure8: Filtre PM-10 et PM-1 découper en morceaux dans des tubes en polyéthylène.

Ces tubes sont soumis à une sonification de deux fois trente minutes (2X30min).

Une fois la sonification terminée, la solution résultante est filtrée à l'aide de filtre seringue en nylon de 0.45 µm de diamètres de pore afin de clarifier la solution et enlever les composants insolubles tel que les filaments qui auraient pu se détacher et déteriorer notre appareille. La filtration a été effectuée dans des tubes de quinze millilitres et envoyée directement à l'analyse.

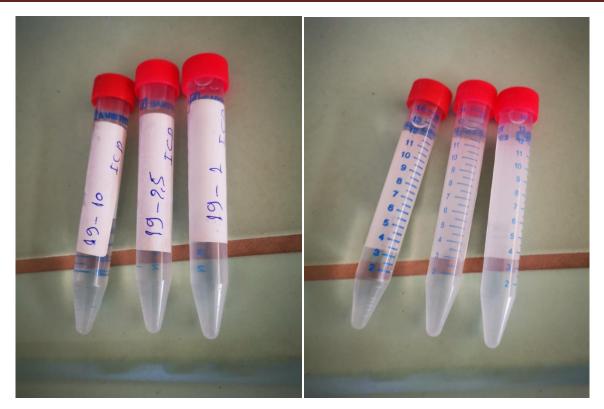


Figure 9 : Tubes dédier a l'analyse des métaux.

Des échantillons ont été stockés au congélateur en prévention d'éventuelles analyses ultérieures.



Figure 10 : Echantillon stockés au congélateur.