



الدرسة الوطنية المتعددة الفتيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Ecole Nationale Polytechnique

*Département de Génie de L'environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de L'environnement*

Thèse

*En vue de l'obtention du diplôme de magister
en Génie de L'Environnement
Option : Génie de L'Environnement*

*Contribution à l'étude de la pollution
de l'air par les aérosols acides
véhiculés par les particules
inhalables et respirables à Alger*

Présenté par: M^{lle} ROUMECHHOUR Fatima

- | | | | |
|------------|---|-------------------|------------------------------------|
| Président | : | Mme Hefial A. | Professeur ENP |
| Rapporteur | : | Mr Kerbachi R. | Professeur ENP |
| Examineurs | : | Mr Hachemi M. | Professeur U. Boumerdes |
| | : | Mr Launici H. | Maître de conférence U. Tizi Ouzou |
| | : | Mr Boughedaoui M. | Chargé de cours U. Blida |

- Année universitaire 2003/2004 -

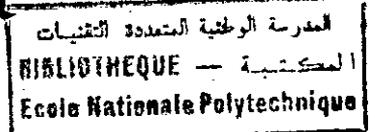
المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Dédicace

*Je dédie ce travail à tous
ceux qui me sont chers*

Fatima

Remerciement



Tout d'abord louange à dieu qui nous a donné toutes les capacités physiques et morales pour la réalisation du présent travail.

Nous le remercions également, car il nous a permis de rencontrer tout au long de notre labeur, un grand nombre de personnes douées d'intelligence et de gentillesse.

Nous adressons de même nos vifs remerciements à toutes les personnes qui ont contribué moralement et matériellement à la réalisation de ce travail, nous citerons parmi eux :

- ◆ *Le Prof. KERBACHI R.* pour ces précieux conseils et son aimable aide.
- ◆ *Mme Hellal A.*, professeur à *l'ENP* pour nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.
- ◆ *Mr Lounici H.*, *Mr Hachemi M.* et *Mr Boughedaoui M.* pour leur bien vaillante attention quant à l'examination de ce travail.
- ◆ *Mr HAFIDHS.* et *Mr ATAMNA* du laboratoire d'analyse au *CRD* Boumerdes.
- ◆ Sans oublier l'équipe de pollution atmosphérique et autres équipes de recherche à *l'ENP*.

A tous merci

Résumé

L'étude présente l'évaluation de l'aérosol acide véhiculé par les particules inhalables (PM-10) et respirables (PM-3), à Algèr.

Le prélèvement des particules est effectué en un site de proximité dans la banlieue sud-est d'Alger, par un échantillonneur à fort débit HVS-PM-10, doté d'un cascadeur pour le fractionnement granulométrique.

Dans les PM-10, les teneurs moyennes en composés acides, sulfates et nitrates particuliers, s'élèvent respectivement à $5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et à $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dans les PM-3, les niveaux respectifs atteints sont de $4,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et de $2,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'aérosol acide contribue à environ 21 % de la fraction respirable et à environ 17 % de la fraction inhalable. La majeure partie des sulfates et nitrates véhiculés par les particules se trouve dans la fraction alvéolaire (80 % pour les sulfates et 60 % pour les nitrates).

Des corrélations significatives entre ces espèces ioniques et les particules fines ont été établies.

L'étude des chlorures atmosphériques a permis de discuter l'influence de l'aérosol marin sur la composition de l'aérosol acide.

Abstract

The study presents the levels of aerosol acid associated with inhalable and alveolar particles (PM-10 and PM-3) in Algiers.

The taking away of the particles is carried out in a site of proximity in the south-eastern suburbs of Algiers, by a sampler with strong flow HVS-PM-10 equipped with a system for granulometric fractionation.

In the PM-10, the average contents of acid compounds, particulate sulphates and nitrates, rise respectively with $5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In the PM-3, the respective levels reached are of $4,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $2,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

The acid component contributes to approximately 21 % of the alveolar fraction and 17 % of the coarse fraction. The major part of sulfates and nitrates transported by the particles are in the alveolar fraction (80 % for sulfates and 60 % for nitrates).

Significant correlations between these ionic species and the fine particles were established.

The study of atmospheric chlorides made it possible to discuss the influence of the marine aerosol on the composition of the aerosol acid.

المخلص

مضمون هذه الأطروحة يتمثل في دراسة مستوى تلوث الهواء بالمركبات الحمضية المتعلقة بالجزيئات PM-3 و PM-10. التقاط الجزيئات تم بمنطقة حضرية قريبة من حركة المرور تقع جنوب شرق مدينة الجزائر العاصمة بواسطة جهاز أخذ العينات ذو تدفق قوي HVS-PM-10 مزود بجهاز التجزئة حسب الأقطار.

في ال PM-10 التراكيز المتوسطة للمركبات الحمضية (الكبريتات و النترات) تصل الى $5,0 \mu\text{g}$ و $3,6 \mu\text{g}$ على الترتيب. في ال PM-3 تصل مستويات التركيز الى $4,4 \mu\text{g}$ و $2,6 \mu\text{g}$ على الترتيب.

التركيبية الحمضية تمثل تقريبا 21% من الجزيئات الدقيقة (ذات قطر أقل من $2,5 \mu$) و 17% من الجزيئات ذات قطر أقل من 10μ . إن الجزء الأكبر للكبريتات و النترات متواجدة في الجزيئات الدقيقة ذات قطر أقل من $2,5 \mu$ (80 % بالنسبة للكبريتات و 60 % بالنسبة للنترات).

لوحضت بعض العلاقات الخطية بين هذه الجزيئات الشاردية و الدقائق الحرة.

دراسة مستوى الكلور الجوي (Cl -) سمح لنا بمناقشة العلاقة بين المركبات البحرية و المركبات الحمضية.

Mots-clef: Pollution de l'air, aérosol acide, particules fines, Alger.

Keys-words: Air pollution, acid aerosol, fine particles, Algiers.

الكلمات- المفتاح: تلوث الهواء، التركيبية الحمضية، الجزيئات الدقيقة، الجزائر.

SOMMAIRE



Page

Introduction	1
Chapitre I: La pollution de l'air	3
I.1- L'atmosphère	3
I.1.1- La troposphère.....	3
I.1.2- La stratosphère.....	3
I.1.3- La mésosphère.....	4
I.1.4- La thermosphère.....	4
I.2- Les principaux polluants.....	5
I.3- La pollution atmosphérique et la météorologie.....	6
I.3.1- La dispersion des polluants.....	7
I.3.1.1-La pression atmosphérique.....	7
I.3.1.2- Le vent.....	7
I.3.1.3- La température.....	8
I.3.2- La transformation des polluants.....	9
I.3.3- Les retombées des polluants.....	9
I.3.4- La pollution transfrontière.....	10
Chapitre II: Généralités sur l'aérosol atmosphérique	11
II.1- Définition de l'aérosol atmosphérique.....	11
II.2 - Dimension des particules.....	11
II.3 – Sources des particules.....	13
II.4- Composition des particules.....	18
II.5- Lien entre les particules et d'autres paramètres associés à la qualité de l'air.....	20
II.6- Aérosols acides.....	21
II.7- Interaction entre l'aérosol acide et l'aérosol marin.....	22
Chapitre III : Effets nocifs de l'aérosol acide	24
III.1- Effets des sulfates et des nitrates sur la santé humaine.....	24
III.1.1- Une taille fine mauvaise pour la santé.....	24
III.1.2- Effets de l'aérosol acide sur la santé humaine	24
III.1.3- Absence de seuil sécuritaire.....	28
III.1.4- Effets à long terme d'une exposition au PM-10, au SO ₂ et à l'aérosol acide.....	29

III.2-Effets des sulfates et des nitrates sur l'environnement.....	30
III.2.1- Effet sur la visibilité.....	30
III.2.2- Effets des particules sur les matériaux et la végétation.....	31
III.2.3-Effets des aérosols sur le climat.....	32

Chapitre IV: Formation des sulfates et nitrates dans l'atmosphère à partir des gaz précurseurs.....33

IV.1- Formation des sulfates à partir du SO ₂	33
IV.2- Formation des nitrates à partir des NO _x	35

Chapitre V: Prélèvement et analyse des particules – Techniques usuellement utilisées.....38

V.1- Echantillonnage.....	38
V.1.1- Le prélèvement sans coupure granulométrique spécifique.....	39
V.1.2- Prélèvement avec coupure granulométrique: mesure des PM-10.....	40
V.1.3- Les prélèvements avec fractionnement granulométrique.....	42
V.2- Les filtres et membranes de rétention.....	42
V.2.1- Les filtres en fibre de verre.....	42
V.2.2- Les filtres membranes.....	43
V.3- Les artéfacts observés dans le prélèvement des sulfates et nitrates atmosphérique.....	43
V.4- Extraction et analyse de l'aérosol acide.....	44

Chapitre VI: Méthodologie expérimentale.....46

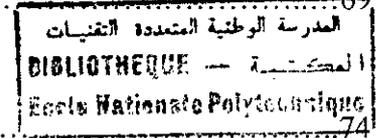
VI.1- Site de prélèvement.....	46
VI.2- Mode de prélèvement.....	46
VI.3- Méthode d'extraction et d'analyse.....	49

Chapitre VII: Résultats et interprétations.....50

VII.1- Analyse par chromatographie ionique de la fraction soluble des particules atmosphériques.....	50
VII.2- Evaluation de l'aérosol acide.....	52
VII.2.1- Evaluation des teneurs atmosphériques en sulfates véhiculés par les PM-10 et PM-3.....	52
VII.2.2- Evaluation des teneurs atmosphériques en nitrates associés aux PM-10 et PM-3.....	58

VII.2.3- Composition de l'aérosol acide.....64

VII.2.4- Corrélation entre les composés acides et les
particules qui les véhiculent.....69



VII.3-Etude des chlorures atmosphériques.....74

VII.3.1-Evaluation des teneurs atmosphériques en chlorures
véhiculés par les PM-10 et PM-3.....74

VII.3.2-Comparaison des teneurs en chlorures mesurées
dans d'autres villes.....79

Conclusion:80

Bibliographie:82

Liste des figures

Figure 01	: Structure verticale de l'atmosphère.....	04
Figure 02	: Composition des particules selon leur taille, avec sommaire des gaz précurseurs contribuant à la formation des particules PM-2.5.....	12
Figure 03	: Les sources primaires et secondaires de l'aérosol acide.....	17
Figure 04	: Composition relative des particules PM-2.5 à Abbotsford (Colombie-britannique) et à St. Andrews (Nouveau-Brunswick).....	19
Figure 05	: Liens entre les problèmes de qualité de l'air, les émissions et les particules.....	21
Figure 06	: Appareil respiratoire et pénétration des particules.....	25
Figure 07	: Hospitalisation pour troubles respiratoires.....	29
Figure 08	: Schéma du principe de collecte des PM-10 par l'échantillonneur HVS-PM-10.....	47
Figure 09	: Etages du cascadeur d'Andersen et classes granulométriques recueillies.....	48
Figure 10	: Exemple de chromatographe obtenu sur l'analyse des PM-10 prélevés à l'ENP, Alger le 15-02-00.....	51
Figure 11	: Exemple de chromatographe obtenu sur l'analyse des PM-3 prélevés à L'ENP, Alger le 17-05-02.....	51
Figure 12	: Evolution temporelle des teneurs atmosphériques en sulfates associés aux PM-10.....	53
Figure 13	: Evolution temporelle des fractions massiques des sulfates associés aux PM-10.....	54
Figure 14	: Evolution temporelle des teneurs en sulfates mesurés dans les PM-10 et PM-3 prélevés simultanément.....	55
Figure 15	: Evolution temporelle des fractions massiques des sulfates associés aux PM-10 et PM-3.....	55
Figure 16	: Distribution des sulfates sur les fractions alvéolaire (PM-3) et thoracique PM-(3-10).....	58
Figure 17	: Evolution temporelle des teneurs atmosphériques en nitrates associés aux PM-10.....	59
Figure 18	: Evolution temporelle des fractions massiques des nitrates associés aux PM-10.....	60
Figure 19	: Evolution temporelle des teneurs en nitrates mesurés dans les PM-10 et PM-3 prélevés simultanément.....	61
Figure 20	: Evolution temporelle des fractions massiques des nitrates associés aux PM-10 et PM-3.....	61
Figure 21	: Distribution des nitrates sur les deux fractions granulométriques PM-3 et PM-(3-10).....	63
Figure 22	: Composition de l'aérosol acide dans les PM-3 et PM-10.....	65
Figure 23	: Corrélation entre les teneurs en sulfates dans les PM-10 et les PM-10.....	70
Figure 24	: Corrélation entre les teneurs en sulfates dans les PM-3 et les teneurs en PM-3.....	70
Figure 25	: Corrélation entre les teneurs en nitrates dans les PM-10 et les PM-10.....	71
Figure 26	: Corrélation entre les teneurs en nitrates dans les PM-3 et les PM-3.....	71
Figure 27	: Corrélation SO_4^{2-} (PM-10) et NO_3^- (PM-10).....	72
Figure 28	: Corrélation SO_4^{2-} (PM-3) et NO_3^- (PM-3).....	72
Figure 29	: Evolution temporelle des teneurs atmosphériques en chlorures associés aux PM-10.....	76
Figure 30	: Evolution temporelle des fractions massiques des chlorures associés aux PM-10.....	76
Figure 31	: Evolution temporelle des teneurs en chlorures mesurés dans les PM-10 et PM-3 prélevés simultanément.....	77
Figure 32	: Evolution temporelle des fractions massiques des chlorures associés aux PM-10 et PM-3.....	77
Figure 33	: Distribution des chlorures sur les fractions alvéolaires (PM-3) et thoracique PM-(3-10).....	78

Liste des tableaux

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Tableau 01	: sources naturelles et anthropiques des particules.....	16
Tableau 02	: Flux d'émission des aérosols atmosphériques.....	18
Tableau 03	: Taux d'hospitalisation quotidienne par millions de population correspondant aux niveaux choisis de sulfates 1983-1988 à l'Ontario et à Canada.....	28
Tableau 04	: Teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des PM-10, du sulfate et ses fractions massiques.....	56
Tableau 05	: Teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des PM-3, du sulfate et fractions massiques du sulfate.....	56
Tableau 06	: Teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des PM-10, nitrates et ses fractions massiques.....	62
Tableau 07	: Teneurs atmosphérique moyenne et extrêmes des PM-3, du nitrates et fractions massiques du sulfate.....	62
Tableau 08	: teneurs en sulfates et nitrates mesurées dans certaines villes.....	68
Tableau 09	: Coefficients de corrélation.....	73
Tableau 10	: Teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des PM-10, du chlorure et ses fractions massiques.....	75
Tableau 11	: Teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des PM-3, du chlorure et ses fractions massiques du chlorure.....	75
Tableau 12	: Teneurs en chlorures dans certaines villes dans le monde.....	79

Introduction

المدرسة الوطنية المتعددة الفنون
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

La pollution de l'air par les particules fines et les composés chimiques qu'elles véhiculent fait ces dernières années l'objet d'une attention particulière. Plusieurs travaux effectués en Europe et aux USA ont montré que sur le plan sanitaire, cette forme de pollution représente un indicateur majeur de la qualité de l'air [1, 2, 3].

De nombreuses et cohérentes études attribuent en effet aux aérosols particuliers en général et aux aérosols acides en particulier, une forte responsabilité dans l'apparition d'une large gamme d'effets biologiques et sanitaires [4, 5].

En vertu du cheminement des particules en suspension dans le système respiratoire et de leur rétention dans le corps humain, on incrimine surtout les particules inhalables de diamètre inférieur à $10 \mu\text{m}$ (Les PM-10) qui ne sont pas arrêtées par le système nasopharyngien et les particules fines respirables ou fraction alvéolaire de diamètre inférieur à $2,5$ ou à $3 \mu\text{m}$ (PM-2,5 et PM-3) qui aboutissent dans les voies respiratoires terminales, les alvéoles.

En plus du carbone organique et minéral, des éléments minéraux liés à l'érosion des sols et de certains métaux lourds, ces particules inhalables et alvéolaires véhiculent des particules acides issues en partie de la conversion gaz/particules dans l'atmosphère. C'est cet aérosol acide ou pollution acide composé de sulfates et de nitrates particuliers qui intensifie le potentiel nuisance des PM-10 et PM-3 [6].

Les particules acides de sulfates et de nitrates qui sont généralement de faible granulométrie, peuvent entraîner divers effets néfastes sur les voies respiratoires. Certaines études ont mis en évidence des corrélations entre les teneurs en sulfate particulaire qui est un indicateur de l'aérosol acide et les taux de mortalité dus à des problèmes respiratoires et le taux de mortalité totale [7]. Les sulfates en suspension dans l'air peuvent également jouer un rôle important dans la réduction de la visibilité, l'acidification des précipitations et, à un degré encore inconnu, la dégradation des matériaux [8].

Les nitrates contribuent également à l'acidité des précipitations et comme le nitrate sous forme de particules a juste la taille voulue pour diffuser la lumière, il pourrait donc dans certaines conditions nuire à la visibilité [8].

Toutes ces indications font que de nos jours, l'étude des particules fines et de l'aérosol acide qui leur est associé constitue un axe important dans l'évaluation globale de la pollution de l'air.

Aussi et en continuité des travaux de recherche menés au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement, nous nous sommes proposés d'évaluer pour la première fois en Algérie l'ampleur de la pollution acide à l'est d'Alger en un site urbain exposé aux émissions du trafic routier.

Afin de déterminer la répartition granulométriques des particules acides (particules de SO_4^- et de NO_3^-), nous avons évalué cet aérosol aussi bien dans les particules inhalables, les PM-10 que dans la fraction respiratoire, les PM-3.

Chapitre I

La pollution de l'air

Chapitre I

LA POLLUTION DE L'AIR

I.1- L'Atmosphère

L'atmosphère – du grec *atmos* (vapeur) et *sphaira* (sphère) – est, selon le petit Robert, la couche d'air qui entoure le globe terrestre. L'atmosphère est composée de plusieurs couches distinctes qui diffèrent surtout par leur composition et leur température.

Lorsque l'on s'élève verticalement, la courbe des températures varie et s'infléchit trois fois.

L'altitude de ces points d'inflexion indique les limites des couches de l'atmosphère.

On admet que la limite supérieure de l'atmosphère se trouve à une altitude d'environ 1000 Km, limite floue due à la très faible densité des gaz présents.

L'air que nous respirons occupe la partie basse de l'atmosphère. L'air sec est composé principalement d'azote (78%) et d'oxygène (21%), le reste, soit 1%, est constitué d'argon (0,9 %), de gaz carbonique (0,035%) et d'autres gaz en quantité infime comme l'ozone, le méthane, les gaz rares, etc. [6,9].

La vapeur d'eau est présente en proportions variables.

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

I.1.1-La troposphère

Elle s'étend de la surface terrestre à une altitude moyenne de 15 Km et sa température décroît pour atteindre environ -60°C à 15 Km. C'est dans cette couche qu'ont lieu la plupart des phénomènes météorologiques. Elle contient les neuf dixièmes de la totalité de la masse d'air et pratiquement toute la vapeur d'eau, donc les nuages. C'est dans la basse couche de la troposphère ou couche limite planétaire, entre 0 et 3 Km d'altitude, que s'effectue principalement la dispersion des polluants.

I.1.2-La stratosphère

A partir de 15 Km, la température augmente pour atteindre 0°C à 50 Km d'altitude. C'est dans cette couche, entre 25 et 30 Km d'altitude, que se trouve la concentration maximale

d'ozone. Les réactions de photolyse de l'ozone libèrent des énergies importantes qui contribuent à l'augmentation de la température dans cette couche.

I.1.3-La mésosphère

Elle se situe entre 50 et 85 Km d'altitude environ. A partir de 50 Km, la température décroît à nouveau pour atteindre -100°C à 85 Km.

I.1.4-La thermosphère

A partir de 85 Km d'altitude, la courbe de température croît en permanence pour atteindre 1400°C vers 1000 Km d'altitude.

La figure 1 illustre la structure verticale de l'atmosphère

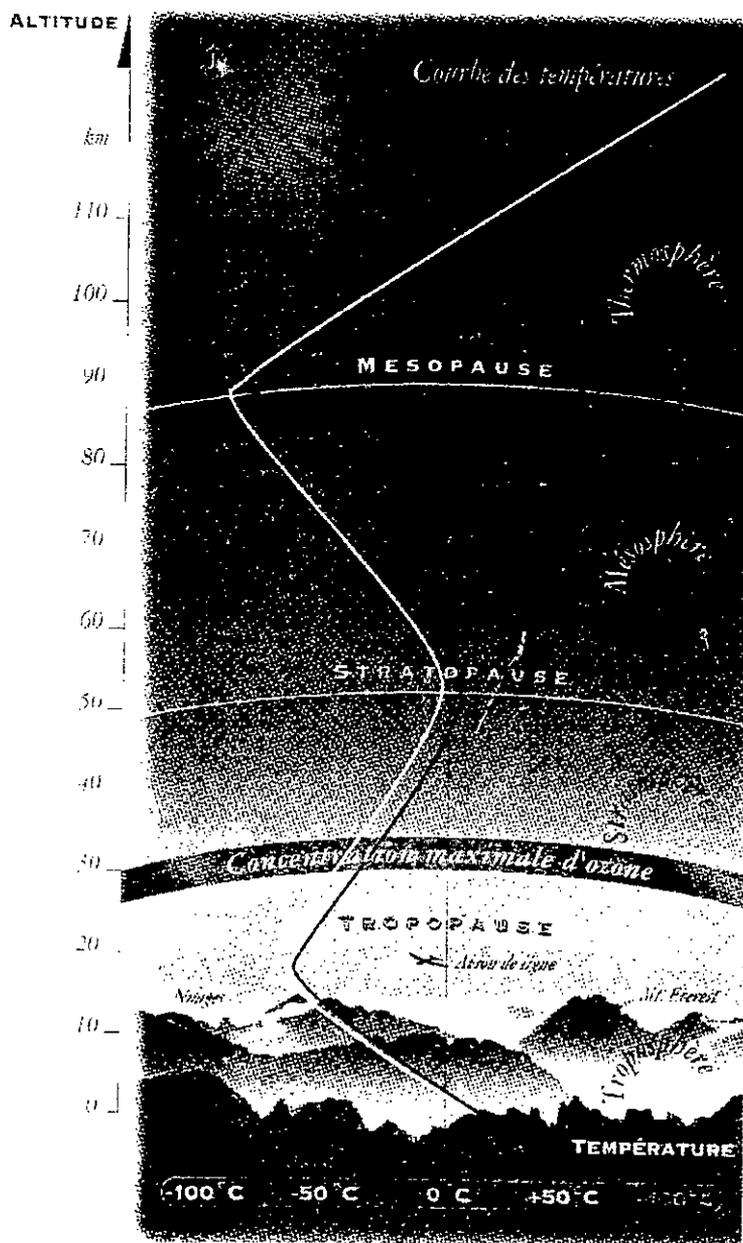


Figure 1 : Structure verticale de l'atmosphère [9].

I.2-Les principaux polluants

L'air que nous respirons peut contenir des centaines de polluants gazeux, liquides ou solides. Seuls quelques uns, indicateurs courants de pollution, qui sont en relation avec le thème traité, l'aérosol acide, sont présentés ici.

◆ Le dioxyde de soufre (SO₂)

C'est le principal composant de la pollution " acide " le SO₂ provient à plus de 85% de l'utilisation des combustibles fossiles soufrés (charbon, lignite, coke de pétrole, fuel lourd, fuel domestique, gazole). Tous les utilisateurs de ces combustibles sont concernés. Quelques procédés industriels émettent également des oxydes de soufre (production de H₂SO₄, production de pâte à papier, raffinage du pétrole, etc.). Même la nature émet des produits soufrés (volcans).

Les plus gros émetteurs sont généralement les centrales thermiques, les raffineries, les grandes installations de combustion, etc. Le gaz naturel, le GPL, le bois sont des combustibles pas ou très peu soufrés [9, 10].

Pour l'année 1990, les émissions mondiales anthropiques de SO₂ ont été évaluées à 208000 KT [9].

◆ Les oxydes d'azote (NO_x)

Les NO_x comprennent essentiellement le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). Ils résultent de la combinaison de l'azote et de l'oxygène de l'air à haute température. Environ 95% de ces oxydes sont la conséquence de l'utilisation de combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel). Le trafic routier (59 %) en est la source principale. Ils participent à la formation des retombées acides. Sous l'action de la lumière ils contribuent à la formation d'ozone au niveau du sol (ozone troposphérique).

Les émissions mondiales anthropiques de NO_x ont été évaluées à 66000 KT [9].

◆ Les particules

Les particules ou poussières constituent en partie la fraction la plus visible de la pollution atmosphérique (fumées) Elle ont pour origine les différentes combustions, le trafic routier et les industries. Elle sont de nature très diverses et peuvent véhiculer d'autres polluants comme des métaux lourds ou des hydrocarbures lourds. De diamètre moyen inférieur à 10

μm elles restent plutôt en suspension dans l'air. Supérieur à $10 \mu\text{m}$, elles se déposent, plus ou moins vite, au voisinage de leurs sources d'émission. On peut citer également les poussières issues des carrières et des cimenteries ainsi que les poussières issues de l'usure du revêtement des routes et des pneus, et enfin de l'érosion [9,11]

Les PM-10 peuvent affecter les voies respiratoires et le système cardio-vasculaire, et augmentent en outre le risque de cancer.

Les émissions de PM-10 proviennent surtout des moteurs diesel. Les gaz d'échappement des moteurs essence à injection directe contiennent aussi considérablement plus de PM-10 que ceux des moteurs à essence conventionnels. Ces particules fines peuvent être éliminées efficacement au moyen de filtres à particules, ou par d'autres mesures techniques. Le groupe français PSA (Peugeot, Citroën) a été le premier constructeur mondial à installer des filtres à particules sur ses voitures à moteur diesel de grosse cylindrée [11]

Dans les pays développés, les émissions de ces polluants tendent globalement vers une diminution due principalement à :

- la modification des sources d'énergies consommées avec, notamment, l'utilisation accrue du gaz naturel ;
- la réduction de la teneur en soufre des fuels ;
- le développement d'équipements de dépollution par les secteurs industriels ;
- les mutations industrielles et la réduction des industries lourdes ;
- la mise en service obligatoire du pot catalytique depuis 1993 sur les nouveaux véhicules particuliers à essence, et depuis 1997 sur les diesels ;
- la diminution de l'utilisation de combustibles fossiles au profit de l'énergie nucléaire pour la production d'électricité ;
- la diminution de la consommation d'énergie fossile par les particuliers et le secteur tertiaire au profit de l'électricité et du gaz.

I.3- la pollution atmosphérique et la météorologie.

La pollution atmosphérique ne connaît pas de frontières. Les émissions polluantes sont transportées à des distances variables par les mouvements des masses d'air et les nuages. Pendant leur transport, les substances polluantes sont transformées, l'atmosphère fonctionnant comme une véritable usine chimique. Si la météorologie agit sur la dispersion

et la transformation de la pollution, inversement, la pollution agit sur la météorologie, notamment au – dessus des grands centres urbains et industriels [9].

I.3.1-La dispersion des polluants

La dispersion des polluants émis dépend de phénomènes de basses couches localisés essentiellement dans la couche limite planétaire (entre 0 et 3 Km d'altitude). Les polluants issus, par exemple, d'une cheminée d'usine auront d'abord tendance à s'élever car ils sont généralement plus chauds que l'air environnant. Ces polluants sont formés pour partie de particules plus lourdes que l'air et auront ensuite tendance à retomber rapidement au sol et, notamment, sur les lieux d'habitation proches. La concentration des polluants dans les basses couches de l'atmosphère dépend avant tout de la pression atmosphérique mais aussi du vent et de la température [9].

I.3.1.1-La pression atmosphérique

Les situations dépressionnaires (basses pressions) correspondent généralement à une turbulence de l'air assez forte et donc de bonnes conditions de dispersion. En revanche, des situations anticycloniques (hautes pressions) ou la stabilité de l'air ne permet pas la dispersion des polluants entraînent des épisodes de pollution [9].

I.3.1.2-Le vent

C'est un facteur essentiel expliquant la dispersion des émissions polluantes. Le vent intervient tant par sa direction pour orienter les panaches de fumées que par sa vitesse pour diluer et entraîner les émissions.

La dispersion des polluants augmente avec la vitesse et la turbulence du vent. En revanche, lorsque les vents sont faibles, le poids de l'influence du relief local est fort et des brises apparaissent au gré des contrastes thermiques [9].

Les brises côtières

Les brises marines sont générées par le contraste thermique existant entre la terre et la mer. La nuit et tôt le matin, la terre se refroidit plus vite que la mer : il se forme alors une brise de terre soufflant de la terre vers la mer, les masses d'air se déplaçant toujours du froid vers le chaud.

L'après midi et en fin de journée, sous l'effet du rayonnement solaire, la terre se réchauffe plus vite que la mer : une brise de mer est ainsi créée soufflant de la mer vers la terre, pouvant rabattre vers la terre tout polluant émis en mer. C'est par ce phénomène que l'aérosol marin est aussi transporté sur le continent à l'intérieur des zones côtières [12].

1.3.1.3-La température

Elle agit sur la chimie des polluants : le froid diminue la volatilité de certains gaz tandis que la chaleur estivale est nécessaire à la formation photochimique de l'ozone et à la conversion gaz/particules (photo oxydation du SO_2 et NO_2 respectivement en SO_4^{2-} et NO_3).

◆ Le gradient thermique vertical de la température de l'air

Normalement, l'air immobile de l'atmosphère se refroidit avec l'altitude selon un gradient de $0,65\text{ }^\circ\text{C}$ par 100 m. Lorsque ce gradient est plus élevé en raison de la chaleur du sol ou de la présence d'air froid en altitude, on dit que l'atmosphère est instable. L'instabilité favorise les mouvements ascendants et donc la dispersion des fumées rapidement entraînées vers le haut. A l'inverse, lorsque le gradient thermique vertical est plus faible que la normale en raison du refroidissement du sol ou de la présence d'air chaud en altitude, on dit que l'air est stable. La stabilité de l'air s'oppose à une bonne diffusion des polluants.

◆ Les inversions de température

Ce sont des cas particuliers où la stabilité de l'air est particulièrement importante puisque l'atmosphère, au lieu de se refroidir avec l'altitude se réchauffe jusqu'à un certain niveau appelé niveau d'inversion. Ce niveau représente une discontinuité thermique qui bloque toute possibilité d'échange vertical. En cas d'inversion thermique, les polluants sont bloqués dans les basses couches de l'atmosphère. Les inversions de température sont caractérisées par le niveau auquel se situent l'inversion et la différence de température existant de part et d'autre du niveau d'inversion. Plus cette amplitude est élevée, plus le niveau d'inversion fonctionne comme un "couvercle" efficace. Plus l'inversion est basse, plus les polluants se concentrent dans les basses couches de l'atmosphère.

Les situations anticycloniques sont toujours accompagnées d'une inversion de température et ce niveau d'inversion peut être élevé (entre 1500 et 2500 m d'altitude).

Les inversions de rayonnement correspondent au refroidissement nocturne du sol. Elles peuvent être observées tout au long de l'année par des nuits dites radiatives, c'est à dire sans nuages avec un effet de serre limité. En hiver, le réchauffement diurne n'est pas toujours suffisant pour faire disparaître cette inversion de basse couche qui a tendance à s'affirmer au fil des jours au cours de la persistance de longs épisodes froids [9].

I.3.2-La transformation des polluants

Dès leur émission, les polluants subissent de nombreuses transformations. Les réactions chimiques sont nombreuses dans l'atmosphère qui, en outre, n'est pas immobile et peut entraîner les polluants loin de leur source d'émission.

Les polluants émis, dits primaires, séjournent dans la couche limite planétaire et subissent une série de transformations chimiques, soit par l'action de l'humidité, soit par l'action des radiations du soleil ou par leur adsorption sur des particules, se transformant en polluants secondaires [9]. C'est ainsi que :

◆ Sous l'action de l'humidité

De l'acide sulfurique (H_2SO_4) se forme à partir du dioxyde de soufre (SO_2) ;

De l'acide nitrique (HNO_3) se forme à partir des oxydes d'azote (NO_x).

H_2SO_4 et HNO_3 sont des polluants secondaires, SO_2 et NO_x des polluants primaires.

Ce type de polluants a été particulièrement important à Londres dans les années 1950.

◆ Sous l'action du rayonnement solaire

L'ozone et de nombreux dérivés oxygénés se forment à partir de précurseurs naturels ou anthropiques tels que les hydrocarbures, les oxydes d'azote et le monoxyde de carbone. Cette pollution, dite photochimique, se forme en été lors de forts ensoleillements.

I.3.3-Les retombées des polluants

Appelées aussi déposition atmosphérique, elles correspondent au transfert des polluants primaires ou secondaires de l'air au sol [9].

Le dépôt des particules

Les particules les plus lourdes, dont la taille est en général supérieure à $10 \mu m$, se déposent par gravité. Ces dépôts sont observés à proximité immédiate des panaches de fumées. Ils

sont susceptibles de perturber la vie quotidienne en salissant le linge et les maisons. Ils pénètrent également dans les sols et peuvent avoir des répercussions sur la santé humaine à travers la chaîne alimentaire.

Les particules les plus fines restent en suspension dans l'atmosphère et peuvent pénétrer dans l'appareil respiratoire. Ces particules fines participent à la formation d'aérosols dans l'air et augmentent le trouble de l'atmosphère. En ville, ces aérosols, absorbent une partie du rayonnement solaire et diminuent la visibilité.

◆ **Le dépôt sec**

Il correspond à une déposition d'aérosol ou de gaz sur la surface du sol et sur son couvert végétal.

◆ **Le dépôt humide**

Il consiste en un apport de gaz et d'aérosol par les pluies, le brouillard ou la rosée.

La pluie entraîne sur son passage des substances solubles ou insolubles en suspension dans l'atmosphère [9].

1.3.4-La pollution transfrontière

Si la plupart des polluants émis se déposent près du sol, le reste s'échappe dans l'atmosphère. Lorsque, à la faveur de mouvements ascendants, les polluants ont pu être entraînés suffisamment haut dans l'atmosphère, ils sont susceptibles de parcourir des distances allant jusqu'à plusieurs milliers de kilomètres : on parle de pollution transfrontière. Avec le phénomène des pluies acides, le monde entier a pris conscience que la pollution n'a pas de frontières et que, par exemple, le Canada reçoit les pollutions émises par les Etats-Unis.

Si les phénomènes météorologiques participent à la pollution transfrontière en dispersant les polluants émis de façons routinières, ils dispersent de la même manière la pollution accidentelle, comme on a pu l'observer au moment de la catastrophe de Tchernobyl en 1986.

Les émissions de polluants doivent être régies par des accords internationaux. C'est au niveau de la planète que des éléments de régulation et de prévention doivent être mis en place. Ainsi, le 13 novembre 1979, a été signée la convention de Genève sur la pollution transfrontière [9].

Chapitre II
*Généralités sur l'aérosol
atmosphérique*

Chapitre II

GENERALITES SUR LES AEROSOLS PARTICULAIRES

II.1- Définition de l'aérosol atmosphérique

Le terme " particules" désigne toutes les particules liquides et solides qui sont en suspension dans l'air, à l'exception de l'eau pure, et qui sont de taille microscopique. Les particules grossières (diamètre de 2,5 à 10 μm) et les particules fines (diamètre de moins de 2,5 μm) sont les plus préoccupantes pour la santé humaine et peuvent aussi réduire la visibilité. Les particules grossières se composent surtout de matières issues de l'écorce terrestre (sol, minéraux, etc.), tandis que les particules fines, généralement produites par les activités humaines, renferment des sulfates, des nitrates, de l'ammonium, du carbone élémentaire, des métaux et des centaines de composés organiques lourds.

Les caractéristiques physiques et chimiques des particules sont complexes. Il est apparu utile de classer les particules selon trois grands critères : leur taille, leur source et leur composition [6, 13].

II.2- Dimension des particules

Le diamètre des particules peut varier de 0,005 μm à 100 μm environ. À des fins de comparaison, précisons que le cheveu humain a une épaisseur d'environ 70 μm . Les plus grosses particules, étant suffisamment lourdes pour se déposer rapidement, les chercheurs se préoccupent davantage des particules de diamètre inférieur à environ 40 μm , qui restent en suspension dans l'air ambiant. Ces particules, appelées particules en suspension totales (PST), présentent une répartition de masse caractéristique qui permet d'en distinguer deux types : les particules grossières (diamètre de 2,5 à 10 μm) et les particules fines (diamètre de moins de 2,5 μm). La figure 2 résume la composition des particules de chaque type.

Dans la terminologie courante, on appelle PM-10 l'ensemble des particules de diamètre inférieur à 10 μm et PM-2,5 l'ensemble des particules de diamètre inférieur à 2,5 μm .

Au fur et mesure que les chercheurs approfondissaient la question des effets des particules sur la santé, leur attention s'est tournée vers des particules de plus en plus petites. Les particules les plus petites peuvent rester en suspension dans l'air pendant des jours, voir des semaines, et peuvent aussi pénétrer beaucoup plus profondément dans les voies respiratoires. C'est ce qui explique le grand intérêt que suscitent actuellement les particules de moins de 10 μm de diamètre.

Dernièrement, les recherches ont aussi porté sur les particules très fines, mesurant moins de 1 μm de diamètre [13].

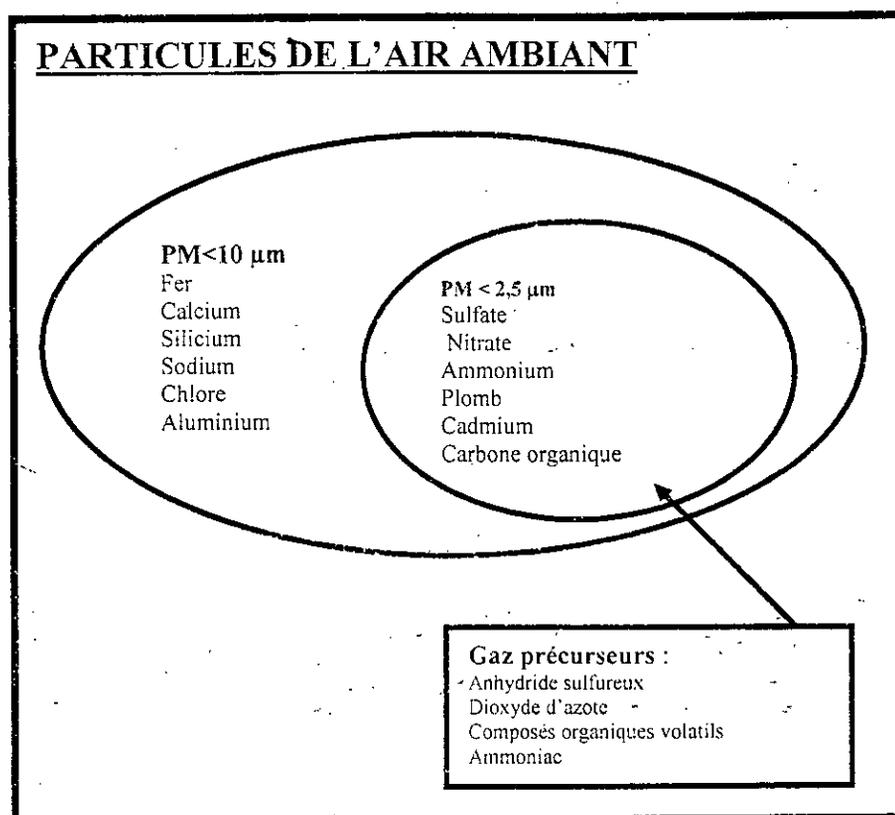


Figure 2 : Composition des particules selon leur taille, avec sommaire des gaz précurseurs contribuant à la formation des particules PM-2,5 [13].

Une grande partie du soufre émis dans l'atmosphère, soit sous forme d'aérosol primaire, soit à la suite d'une réaction de transformation de gaz en particules, finit par constituer cet aérosol stable de dimension inférieure au micron. Friendlander a étudié l'accumulation des sulfates secondaires dans le mode des petites particules sur des bases théoriques étayées par des mesures réalisées dans des chambres à smog et dans l'atmosphère de Los Angeles [14].

Whitby examina les données expérimentales actuelles concernant la nature de l'ensemble de l'aérosol, la taille et la distribution pondérale des sulfates ainsi que la concentration des sulfates et son rapport avec l'ensemble de l'aérosol atmosphérique. Il découle de cette étude que jusqu'à 95 % de la masse des sulfates se trouve dans le mode des petites particules.

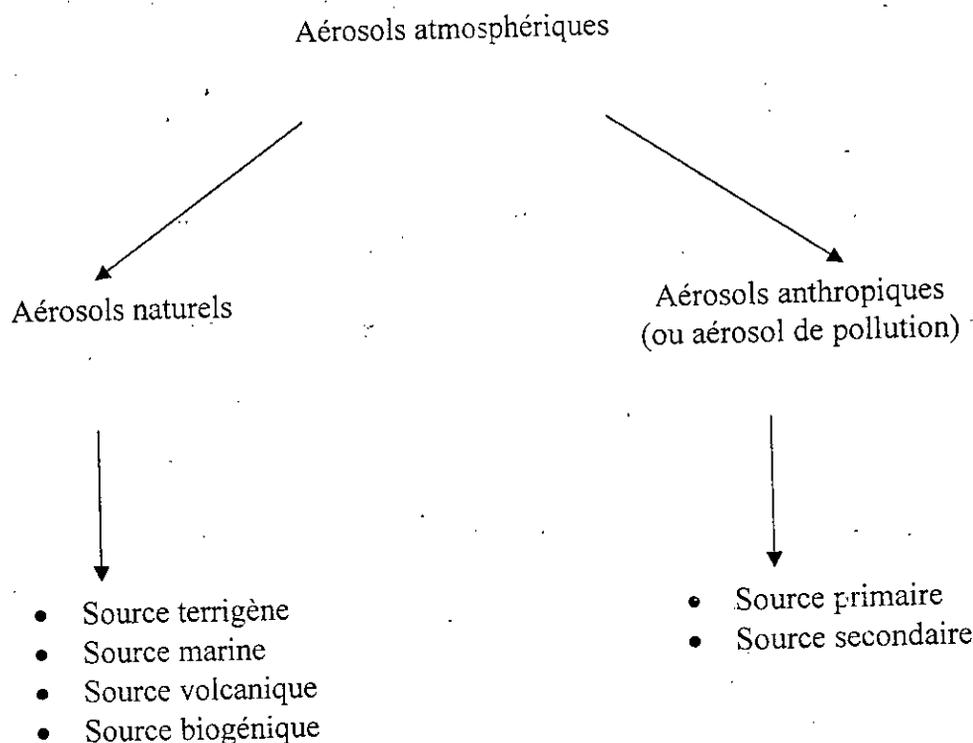
La teneur moyenne de l'atmosphère en sulfate varie de $1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans un air contaminé jusqu'à $31,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans le bassin de Los Angeles [14].

II.3-Sources des particules

Les particules sont des polluants omniprésents, étant donné que leurs sources sont à la fois naturelles et anthropiques. Les particules naturelles comprennent les poussières du sol et les particules minérales soulevées par le vent, la poussière volcanique, les embruns salins et les matières biologiques comme le pollen, les spores, les bactéries et les débris provenant des feux de forêt. En général, les sources naturelles produisent des particules grossières mais, sous l'effet de températures très élevées – dans le cas de feux de forêt, par exemple- certaines d'entre elles produisent des particules fines. Les sources anthropiques produisent à la fois des particules fines et des particules grossières. Les sols agricoles soufflés par le vent et les poussières des routes et chantiers de construction produisent surtout des particules grossières, qu'on peut qualifier d'anthropiques. Les particules plus petites, de composition chimique plus complexe, sont produites par l'utilisation des combustibles fossiles (centrales thermiques, automobiles, chaudières industrielles, chauffage résidentiel, etc.).

Autre distinction importante, certaines particules sont rejetées directement dans l'atmosphère (particules primaires), tandis que d'autres se forment dans l'atmosphère à partir d'émissions gazeuses (particules secondaires) [13].

Les sources d'aérosols particuliers peuvent être ainsi décrites par le schéma suivant :



Dans l'aérosol naturel, la source marine est largement dominante, la composition chimique de cet aérosol marin est proche de celle de l'eau de mer. On retrouve donc essentiellement du chlorure et du sodium, mais aussi des quantités importantes de nitrates et de sulfates. Ce sulfate est formé de l'oxydation du SO_2 qui provient lui-même de l'oxydation du dimethylsulfure émis par les algues. Il est appelé "sea sulfate" [15].

L'aérosol primaire anthropique est émis directement sous forme solide. Il représente de 20 à 30% de l'aérosol anthropique.

L'aérosol secondaire anthropique (70 à 80 %) est produit par condensation des gaz émis. Cette transformation physique s'accompagne le plus souvent d'une oxydation photochimique. Les vapeurs gazeuses se condensent lorsque la pression de vapeur excède le point de saturation. Il se forme de très fines particules, qui grossissent par coagulation ou fixation de la vapeur d'eau. C'est ce type d'aérosol qui véhicule les sulfates et nitrates [15].

Les particules primaires sont le résultat de procédés ou forces physiques comme le concassage, le meulage et l'érosion, qui provoquent la fragmentation de grosses particules en particules plus petites. Comme on peut s'y attendre, les particules ainsi produites sont surtout des particules grossières. D'autres particules primaires sont émises directement dans l'atmosphère par les sources de combustion, comme par exemple les particules de carbone élémentaire, de carbone organique, et les sulfates et nitrates issues du trafic

routier. C'est ainsi qu'on estime que les facteurs moyens d'émission des véhicules s'élève à 3.27 mg/ véh. Km pour les NO_3^- et 1.77 mg/ véh. Km pour les sulfates. Ces taux d'émission constituent respectivement 6 et 3 % en fraction massique des $\text{PM}_{2.5}$ émis [16].

Les particules secondaires sont, comme cité auparavant, le résultat de réactions chimiques faisant intervenir des gaz et des particules déjà présentes dans l'atmosphère. Les particules ainsi formées sont des particules fines (moins de 2,5 μm). Les gaz précurseurs les plus souvent associés à ces réactions sont les oxydes d'azote (NO_x), l'anhydride sulfureux (SO_2), les composés organiques volatils COV et l'ammoniac (NH_3), qui produisent des particules de nitrate et de sulfate (souvent sous forme de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium) ainsi que de nombreux composés organiques (figure 1). Tous les gaz précurseurs sont produits par la combustion de combustibles fossiles ou par d'autres procédés industriels, très nombreux.

Les concentrations ambiantes de ces particules secondaires ne sont pas toujours proportionnelles aux teneurs des précurseurs en raison de la différence du taux de conversion gaz/particules [13].

Le tableau 1 illustre les sources naturelles et anthropiques des particules

La figure N° 3 illustre les sources primaires et secondaires de l'aérosol acide

Tableau 1-Sources naturelles et anthropiques des particules [13].

	Naturelles		Anthropiques	
	Primaires	Secondaires	Primaires	Secondaires
PM-2,5	<ul style="list-style-type: none"> • feux de forêt 	<ul style="list-style-type: none"> • COV Biosynthétiques • Nitrates provenant d'émissions naturelles de NO_x (principalement des processus pédologiques) <ul style="list-style-type: none"> • Sea sulfates * 	<ul style="list-style-type: none"> • utilisation de combustibles fossiles (industrielle, résidentielle, automobile) <ul style="list-style-type: none"> • route et chantier de construction (usure des freins et pneus, poussières) • fusion des métaux 	<ul style="list-style-type: none"> • COV anthropiques (automobiles, procédés industriels, solvants) • sulfates et nitrates d'origine provenant de sources anthropiques de SO₂ de NO_x et de NH₃ (véhicules, centrales électriques, etc.)
PM-10	<ul style="list-style-type: none"> • Poussières soulevées par le vent • embruns salins • pollen, spores 		<ul style="list-style-type: none"> • poussières minérales issues de travaux miniers • poussières provenant des sols agricoles • poussières provenant des routes et des chantiers 	

* Le sea sulfate n'est pas mentionné par l'auteur de la référence indiquée. Nous l'avons introduit en vertu d'autres données bibliographiques telle que la référence [15].

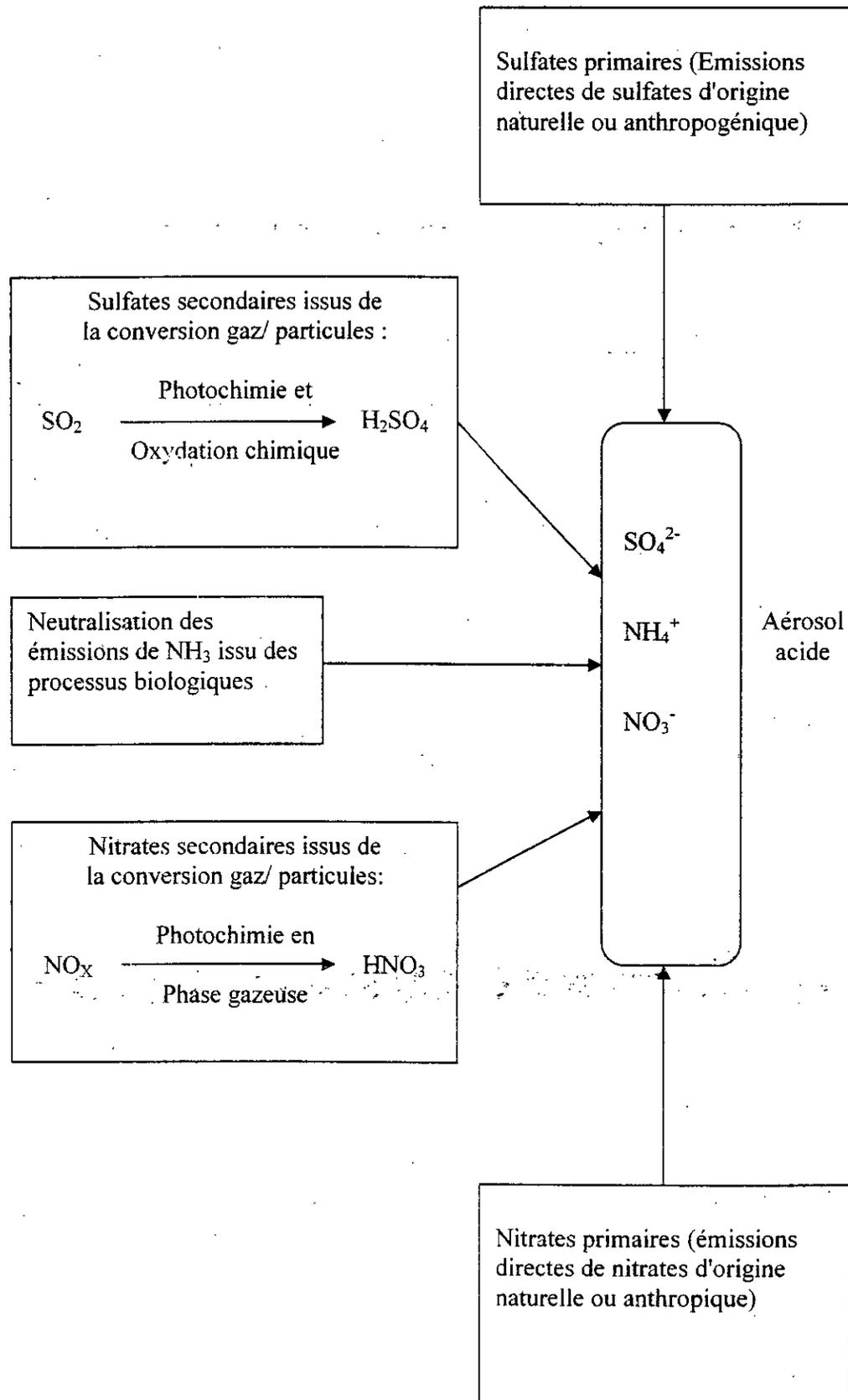


Figure 3 : Les sources primaires et secondaires de l'aérosol acide [17].

L'étude du bilan global des émissions d'aérosols dans le monde (tableau N° 2) montre que l'aérosol marin constitue la fraction la plus importante [15]. La masse totale d'aérosols atmosphériques est de 2370 Tg/ an. Seuls 410 Tg/ an sont anthropiques. Cette fraction de pollution est néanmoins la plus intéressante car elle est suffisante pour perturber l'environnement. De plus, elle est localisée dans les régions habitées et c'est évidemment la seule potentiellement toxique.

Tableau 2 - Flux d'émission des aérosols atmosphériques [15]

Nature de l'aérosol	Flux global (Tg/an)
Sel de mer	1000
Erosion des sols	500
Volcans	25
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

$$1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g} = 10^6 \text{ tonnes}$$

On estime par ailleurs que les sulfates et nitrates anthropiques issus de la conversion des gaz SO_2 et NO_2 constituent respectivement environ 50 % et 10 % de la globalité des particules anthropiques. Les particules issues des polluants gazeux forment ainsi une fraction importante (environ 60 %) des émissions de sources anthropiques de particules atmosphériques [6]

II.4- composition des particules

Les particules grossières et les particules fines présentent des propriétés physiques et chimiques nettement différentes, traduisant les matières et les mécanismes qui sont à

l'origine de chacun de ces types de particules. Les particules grossières proviennent principalement de l'écorce terrestre et sont donc riches en oxydes de fer, de calcium, de silicium et d'aluminium (figure 2). Dans les régions côtières, les embruns marins constituent une source importante de particules grossières généralement enrichies de chlorure de sodium. Les particules fines se composent surtout de sulfate, de nitrate, d'ammonium, de composés carbonés minéraux et organiques ainsi que de métaux lourds comme le plomb et le cadmium. Toutes ces substances sont indicatrices d'activités humaines. Le sulfate (SO_4^{2-}) a été reconnu à mainte reprise comme étant la substance la plus abondante dans les particules fines [13].

La composition des particules PM-2,5 présente des variations marquées selon les régions étudiées, et ces variations traduisent la répartition des principales sources d'émissions. Dans la figure 4 qui présente l'exemple d'une étude effectuée au Canada, on remarquera qu'à Abbotsford, dans la vallée du Bas-Fraser (Colombie Britannique), les nitrates et les sulfates contribuent à hauteur sensiblement égale aux particules PM-2,5, qui renferment en outre beaucoup de carbone organique, alors qu'à St. Andrews (Nouveau-Brunswick), sur la côte est, les nitrates contribuent beaucoup moins que les sulfates à la masse globale de ces particules, qui renferment par ailleurs beaucoup moins de composés carbonés qu'en Colombie-Britannique [13].

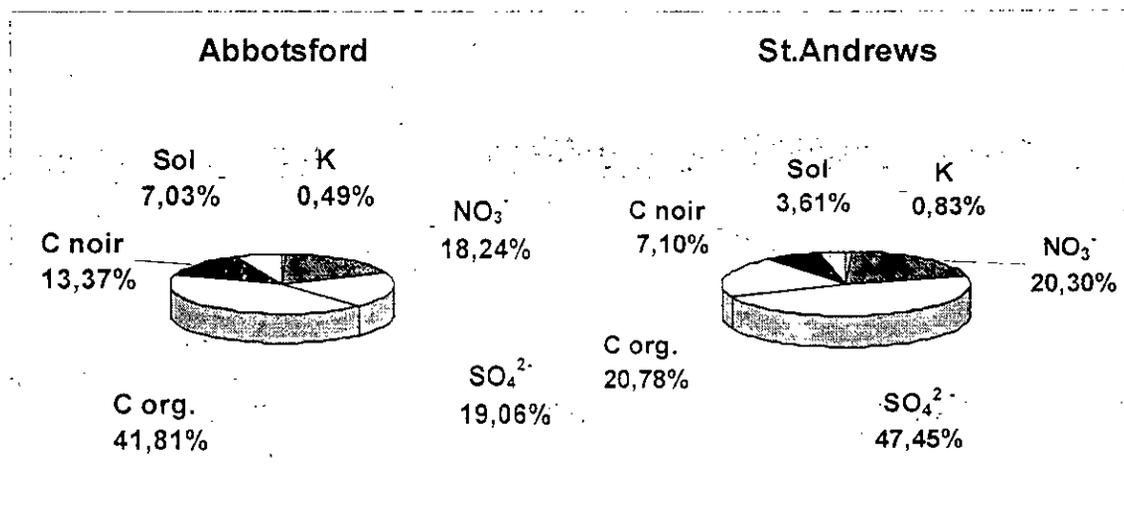


Figure 4: Composition relative des particules PM-2.5 à Abbotsford (Colombie-britannique) et à St. Andrews (Nouveau-Brunswick) [13].

Ces différences chimiques entraînent en même temps des différences dans les propriétés physiques. Ainsi, la nature "hygroscopique" (la capacité d'absorber l'eau) des particules est fonction de leur composition chimique, laquelle influe grandement sur leur taille, leur forme, leur pH (acidité), leur réactivité, etc. De plus, la composition chimique plus complexe des particules secondaires se traduit par une structure physique également plus complexe, comportant notamment une surface irrégulière. Or, ces deux facteurs augmentent la réactivité des particules et rendent les particules fines plus toxiques que les particules grossières [13].

II.5-Lien entre les particules et d'autres paramètres associés à la qualité de l'air

L'examen du processus de formation des particules secondaires et du rôle des gaz précurseurs révèle l'existence de liens directs entre le problème des particules dans l'air ambiant et un certain nombre d'autres questions environnementales préoccupantes (figure 5). Les émissions de SO_2 et de NO_x , principaux polluants associés à la formation des pluies acides, établissent un lien entre les particules et le problème des retombées acides. Par ailleurs, la présence d'ozone troposphérique, principal composant du brouillard photochimique, est liée aux particules par les NO_x et les COV, gaz précurseurs communs aux deux phénomènes. Les particules sont aussi associées aux polluants atmosphériques dangereux (PAD) – étant donné la présence dans les particules de carbone organique et de métaux, dont plusieurs métaux toxiques [13]. Les particules peuvent aussi transporter d'autres contaminants toxiques, comme des pesticides. L'étude de ces rapports permet de mieux comprendre les processus atmosphériques impliqués dans la pollution et d'élaborer des stratégies de lutte ciblant plusieurs problèmes simultanément.

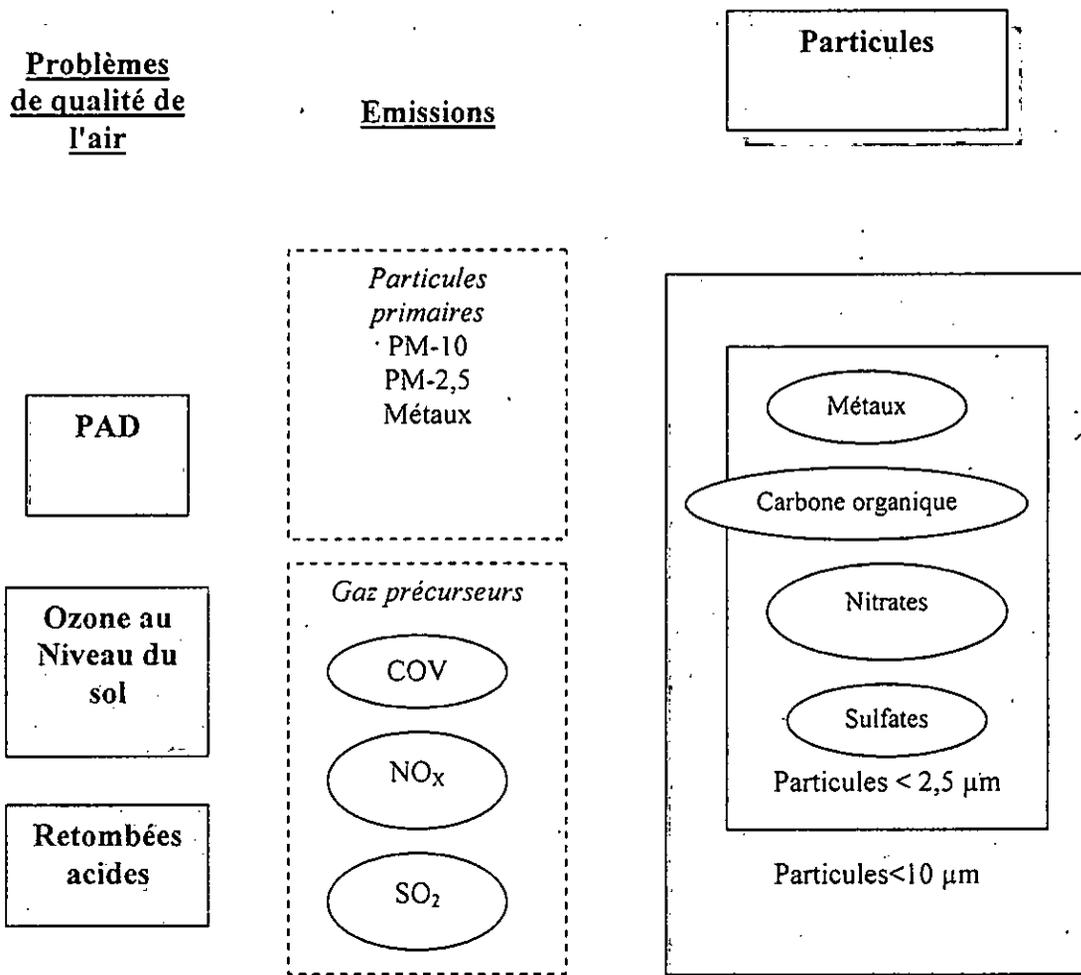


Figure 5 : Liens entre les problèmes de qualité de l'air, les émissions et les particules

[13].

II.6-Aérosols acides

Les aérosols acides sont des particules très fines, habituellement constituées de composés de sulfate et de nitrate. En raison de leur petite taille, ils pénètrent facilement dans les poumons où ils peuvent entraîner divers effets néfastes sur les voies respiratoires. Il y a formation d'aérosols acides lorsque les émissions de dioxyde de soufre et d'oxydes d'azote, provenant principalement de l'industrie et des véhicules motorisés, se transforment en acides sulfurique et nitrique à la suite d'une réaction chimique. Les concentrations d'aérosols acides ont tendance à être plus élevées durant les chaudes journées d'été en raison des processus photochimiques qui sont plus intenses [7].

Des mesures effectuées en Californie sur les variations journalières des composantes de l'aérosol acide ont montré que les sulfates et nitrates se trouvent principalement sous forme de sels d'ammonium [18]

Lorsque l'ammoniac est suffisamment présent dans l'air, le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ est généralement la forme dominante des sulfates dans les particules fines. D'autres formes de sulfates tel que l'acide sulfurique H_2SO_4 et le bisulfate d'ammonium NH_4HSO_4 s'y trouvent rarement. Si l'on suppose que tout le sulfate est sous forme de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ce composé constitue 35 à 48 % des PM-2,5 [19].

Une étude sur les risques de santé respiratoire menée dans les communautés nord-américaines, montre que l'examen du rapport d'équilibre ionique $[\text{H}^+ + \text{NH}_4^+]/[2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ indique également que les sulfates et nitrates particuliers sont en grande partie présents sous forme de sel d'ammonium. Dans cette étude, les sulfates et nitrates d'ammonium constituent plus que 50 % de la masse des PM-2,5 dans 14 communautés et plus que 60 % dans 6 communautés [20].

II.7- Interaction entre l'aérosol acide et l'aérosol marin

En zone côtière, l'aérosol marin occupe une place importante dans l'aérosol atmosphérique global. Le sel NaCl est le composé principal de cet aérosol marin. On le retrouve en général dans la fraction grossière des particules (diamètre $> 2,5\mu\text{m}$). Le rapport Cl^-/Na^+ est dans l'atmosphère de l'ordre de 1,2, alors qu'en eau de mer il s'élève à 1,8 [21].

Plusieurs études [22 -26] ont montré que le sel NaCl réagit dans certaines conditions avec les composants de l'aérosol acide, en particulier avec l'acide HNO_3 issue de la transformation des NO_x



Les particules de nitrates de sodium NaNO_3 ainsi formés se retrouvent dans la fraction grossière des particules ($2,5 < d < 10 \mu\text{m}$).

Cette réaction a deux conséquences :

a) Le HNO_3 ne réagit pas uniquement, comme dans le cas de H_2SO_4 , avec NH_3 pour donner NH_4NO_3 (particules de diamètre inférieur à $2,5 \mu\text{m}$) mais se transforme en partie en particules grossières de NaNO_3 .

b) Il y a perte de Cl^- dans l'aérosol particulaire. Les particules collectées sont moins riches en Cl^- car une partie est transformée en gaz HCl et le rapport Cl^-/Na^+ qui était de l'ordre de 1,18 diminue pour atteindre des valeurs inférieures à 1.

Chapitre III

Effets nocifs de l'aérosol acide

Chapitre III

EFFETS NOCIFS DE L'AEROSOL ACIDE

III.1-Effets des sulfates et nitrates sur la santé humaine

III.1.1-Une taille fine mauvaise pour la santé

Les effets nocifs de l'exposition aux particules sont strictement associés à l'appareil cardiorespiratoire.

Plus les particules sont petites, plus elles peuvent pénétrer profondément dans les voies respiratoires, ce qui augmente les risques sanitaires [1, 13].

Les particules de diamètre supérieur à 10 μm n'ont qu'un faible impact sur la santé, car soit elles se déposent très rapidement sur le sol, soit elles sont arrêtées au niveau du nez et ne pénètrent pas dans l'organisme. Les particules grossières de diamètre compris entre 10 et 2,5 μm sont inhalées et provoquent des pathologies respiratoires. Cependant elles sont arrêtées dans leur progression dans l'organisme par les défenses naturelles des voies respiratoires supérieures et moyennes. Il n'en est pas de même pour les particules fines (diamètre inférieur à 2,5 μm) qui pénètrent au plus profond des voies respiratoires et atteignent la partie la plus vulnérable de l'arbre respiratoire : Les alvéoles pulmonaires (figure 6) [27].

Plusieurs auteurs [28-35] ont étudié la relation entre les niveaux des particules et les admissions à l'hôpital pour des causes respiratoires et cardiaques.

III.1.2-Effets de l'aérosol acide sur la santé humaine

Selon les études sur les épisodes de pollution dans les communautés nord-américaines, il existe des relations importantes entre les concentrations de sulfate (un indicateur brut d'aérosol acide) et les taux de mortalité due à des problèmes respiratoires et le taux de mortalité totale [20]. Les admissions à l'hôpital ont aussi démontré une corrélation similaire [7].

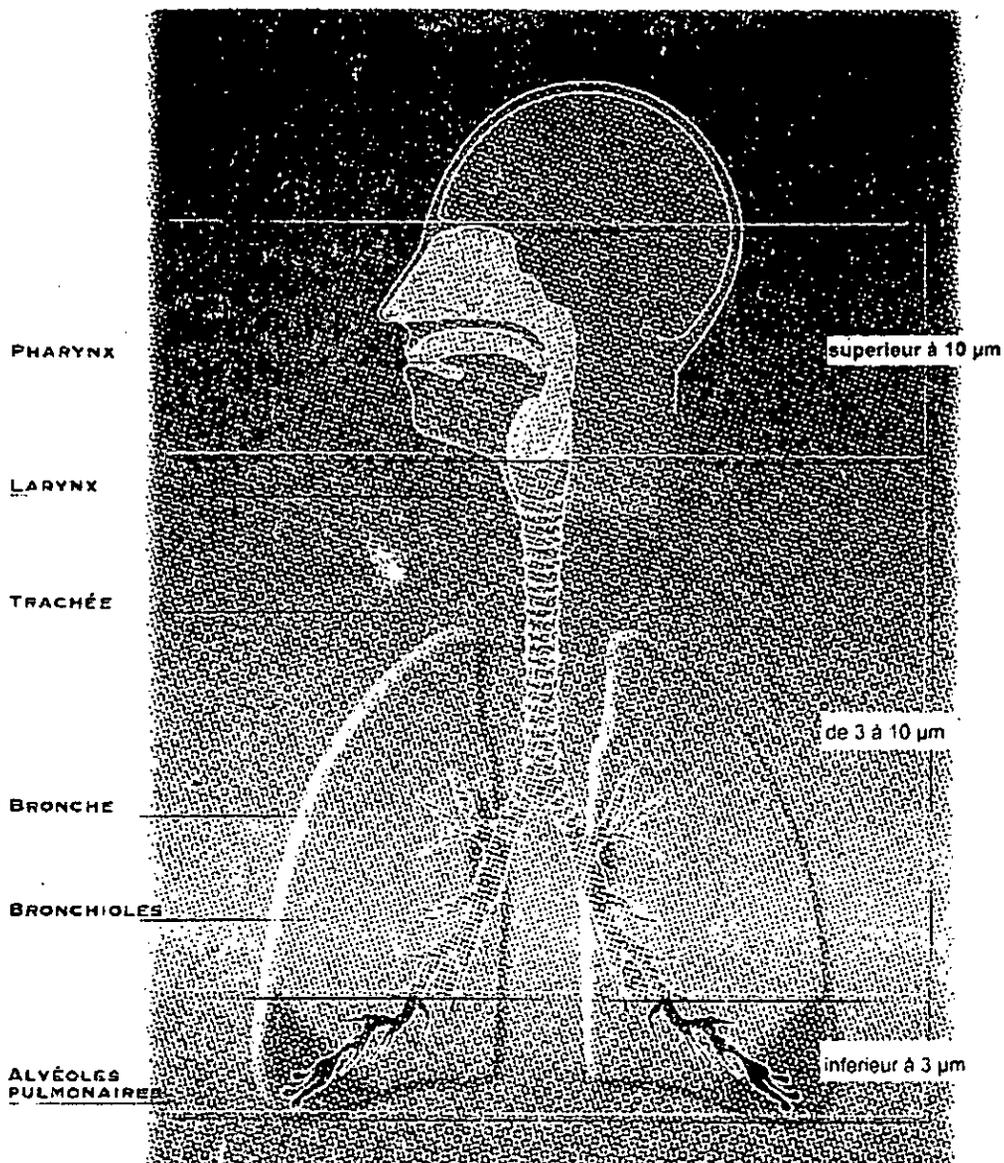


Figure 6 : Appareil respiratoire et pénétration des particules [27]

Les études effectuées sur l'exposition contrôlée des humains et des animaux ont prouvé la présence de réactions aiguës et chroniques aux aérosols acides. Lors d'une exposition précise, les sujets humains ont présenté un rétrécissement des voies aériennes, en particulier chez les personnes plus sensibles souffrant d'asthme ou dont la sensibilité des voies aériennes est plus prononcée. D'autres données indiquent qu'une exposition chronique peut contribuer au développement des bronchites chroniques [7].

Chapitre III: Effets nocifs de l'aérosol acide

Les enfants, les asthmatiques et les personnes ayant des voies aériennes extrêmement sensibles sont les plus prédisposés. On dénote une augmentation des symptômes respiratoires ainsi qu'une diminution plus importante des fonctions pulmonaires chez ces personnes lorsqu'elles sont exposées à des concentrations élevées d'aérosols acides ambiants. On en connaît peu sur les risques encourus par les personnes souffrant de maladie chronique d'obstruction des voies aériennes [7].

Un exercice vigoureux fait conjointement avec la pollution acide peut être un autre facteur aggravant dû en grande partie à l'augmentation de la ventilation, donc à l'augmentation de la dose d'irritant véhiculé à la surface des membranes des voies aériennes. Le risque est probablement plus grand pour ceux qui travaillent ou font énormément d'exercice dehors [7].

Les gens qui souffrent de problèmes respiratoires, plus particulièrement les asthmatiques, ont une fonction pulmonaire modifiée lorsqu'ils sont exposés à des concentrations relativement faibles d'aérosols acides - des concentrations qui se situent autour de 60 à 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [7].

Ensemble, les aérosols acides et l'ozone entraînent des changements mesurables dans les poumons, ils diminuent principalement leur capacité de se débarrasser eux-mêmes des toxines et des autres irritants. Ces polluants diminuent également la résistance des poumons aux infections, ce qui pourrait augmenter les risques de contracter des infections respiratoires courantes telles que des rhumes et des pneumonies [7].

Les aérosols acides les plus fréquents correspondent aux ions sulfates (SO_4^{2-}) et bisulfates (HSO_4^-). Le potentiel irritant des sulfates repose sur l'acidité de l'aérosol, c'est-à-dire sa concentration en ions H^+ . Il va donc en décroissant, de l'acide sulfurique (H_2SO_4) qui a un pH de 1,8, au sulfate acide d'ammonium (NH_4HSO_4) et au sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) issus de la neutralisation par les traces d'ammoniac présentes dans l'atmosphère ou dans le tractus respiratoire. H_2SO_4 et ces sels, qui ont un diamètre aérodynamique généralement inférieur à $1\mu\text{m}$, constituent une fraction majeure des particules respirables trouvées dans l'air ambiant.

Le rôle de l'aérosol acide sur les réponses des voies aériennes n'est pas encore établi.

Toutefois, l'inhalation des sulfates les plus acides, H_2SO_4 (pH = 1,8) et NH_4HSO_4

Chapitre III: Effets nocifs de l'aérosol acide

(pH= 2,2) induit une bronchoconstriction significative tandis que les sulfates les moins acides ne provoquent aucun changement significatif de la fonction pulmonaire. L'oxyde de zinc majore le caractère irritant de H₂SO₄. L'inhalation de particules sub-microniques d'acide sulfurique à moins de 100 µg/m³ n'engendre aucun effet sur la fonction pulmonaire de sujets sains, au repos ou soumis à un exercice intermittent pendant 4 heures [36].

Des symptômes (toux, irritation de la gorge) peuvent apparaître après combinaison d'un exercice intermittent et d'une exposition à des concentrations plus élevées de H₂SO₄, 500 voir 1000 µg/m³. Toutefois, d'autres essais menés avec une concentration de 1000 µg/m³ d'H₂SO₄ n'ont trouvé aucune altération significative de la fonction pulmonaire. Plusieurs études évoquent la possibilité de réponses retardées, survenant 12 à 24 heures après une exposition aux aérosols acides. Les chutes de la fonction pulmonaire enregistrées 3 heures après l'exposition à 1000 µg/m³ d'H₂SO₄ sont plus importantes qu'immédiatement après l'exposition. Des scores accrus de gravité des symptômes sont relevés une semaine après l'exposition [36].

Une étude a été menée au Canada et à l'Ontario pour établir les liens entre les niveaux de sulfates atmosphériques et les admissions à l'hôpital pour des maladies cardiaques et respiratoires au cours de la période de six ans (1983 à 1988).

Il a été constaté une augmentation du taux d'hospitalisation pour maladies respiratoires et cardiaques avec la concentration croissante des sulfates. Le tableau N°3 résume les taux moyens d'hospitalisations journalières pour des niveaux choisis de sulfates correspondant aux niveaux moyens observés dans les quatre groupes comportant 50 %, 25 %, 15 % et 10 % de tout le nombre d'observations.

Tableau 3- Taux d'hospitalisation quotidienne par millions de population correspondant aux niveaux choisis de sulfates 1983-1988 à l'Ontario et au Canada [37].

Sulfates ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	% d'échantillons	Taux d'hospitalisation	
		Causes respiratoires	Causes cardiaques
1,55	50	15,88	14,20
4,13	25	16,08	14,42
6,04	15	16,15	14,50
15,04	10	16,57	14,59

III.1.3- Absence de seuil sécuritaire

Les recherches effectuées jusqu'à maintenant n'ont pas permis de déterminer une concentration seuil au dessous de laquelle les particules n'affectent pas la santé cardiorespiratoire. Des effets sur la santé ont été observés en présence de concentrations très faibles de particules, et ces effets augmentent constamment à mesure qu'augmente la concentration. Il est donc impossible d'établir un seuil sécuritaire auquel la population cesse d'être exposée au risque de troubles respiratoires dus aux particules. L'absence d'un tel seuil en matière de santé humaine et de qualité de l'air a aussi été constatée pour d'autres polluants atmosphériques, comme le benzène. L'exemple suivant, tiré d'une étude de Santé Canada sur l'effet des particules de sulfate (et, indirectement, sur l'effet des particules (PM-2,5), montre que l'effet sur la population est observable jusqu'aux concentrations les plus faibles [13].

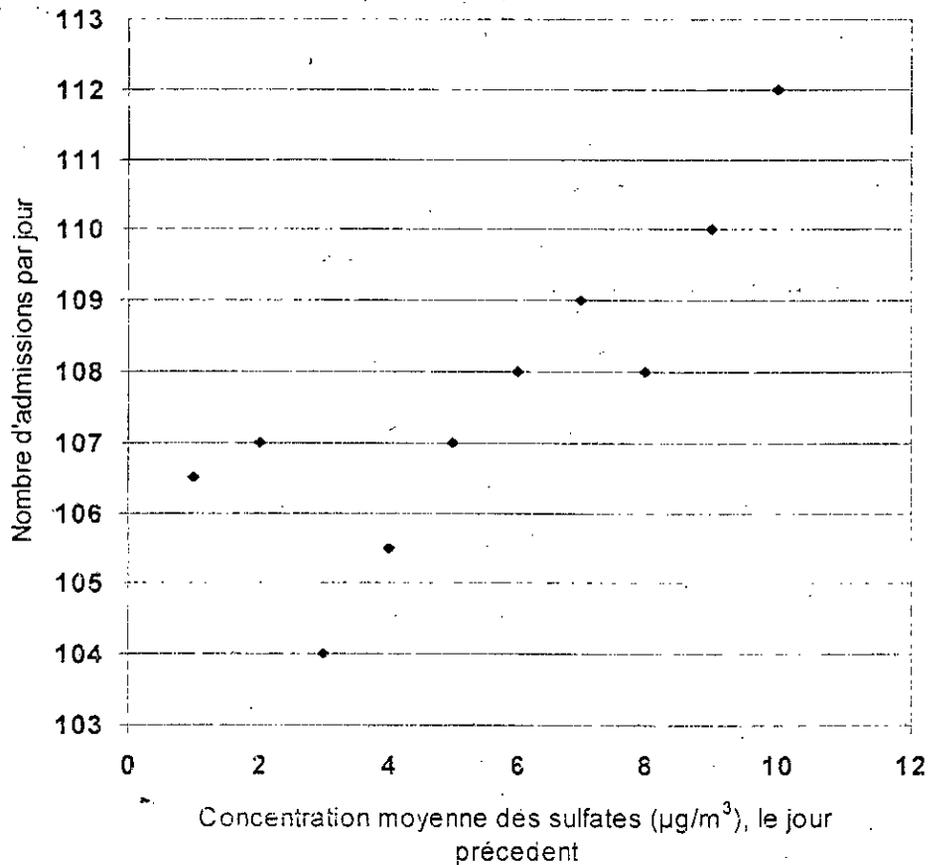


Figure 7 : Hospitalisation pour troubles respiratoires [13].

III.1.4- Effets à long terme d'une exposition au PM-10, au SO_2 et à l'aérosol acide.

Les données sont ici beaucoup moins nombreuses. Néanmoins, quelques études suggèrent un impact sanitaire à moyen ou à long terme d'une exposition chronique, sur plusieurs années, à des niveaux élevés de pollution atmosphérique, sans toutefois que l'on puisse clairement isoler les rôles respectifs du SO_2 , des particules ou de l'aérosol acide. En Suisse, l'étude SAPALDIA (Swiss Study on air pollution and lung diseases in adults) portant sur 10000 adultes de 8 zones, montre une augmentation de la prévalence de dyspnée et des symptômes de bronchite chronique, ainsi qu'une baisse des performances ventilatoires en relation avec une augmentation de la moyenne annuelle de SO_2 et des PM-10; l'effet le plus important étant à relier aux PM-10 [36, 38].

L'association entre morbidité et concentrations élevées d'aérosols acides a été suggérée dans l'étude dite "des six villes". Dans ces agglomérations de l'Est des Etats-Unis, il a été mis en évidence un lien statistiquement significatif entre les niveaux ambiants de pollution

particulaire auxquels les 8000 enfants étudiés étaient soumis et la prévalence de symptômes respiratoires, bronchite et toux chronique [36].

Cette relation est beaucoup plus forte avec les concentrations d'aérosol acide qu'avec celles des particules.

En ce qui concerne la mortalité, l'analyse de la survie sur 14 à 16 ans des 8111 adultes participant à l'étude indique une augmentation de 26 % de l'ensemble des décès et de 37% des décès par cause cardio-pulmonaire, entre la ville la moins polluée et la plus polluée, notamment au regard des sulfates particulaires [36].

III.2- Effets des sulfates et des nitrates sur l'environnement

III.2.1- Effets sur la visibilité

La baisse de visibilité est un des effets les plus sensibles de l'extinction de la lumière par les polluants atmosphériques. Elle entraîne une perte esthétique et peut gêner la circulation aérienne. L'observation psychophysique par des observateurs humains et les mesures électrooptiques permettent de décrire de manière satisfaisante la visibilité et ses variations [14].

La visibilité ou plus précisément la portée visuelle, peut être définie comme la distance maximale au-delà de laquelle les objets ne sont plus discernables de leur environnement. La portée visuelle dépend de plusieurs paramètres: acuité visuelle, brillance, contraste apparent des objets etc. ... lesquelles sont fonction de l'atténuation progressive des radiations lumineuses du fait de l'absorption et de la diffusion par les gaz et les aérosols. La portée visuelle s'étend habituellement de la dizaine à la centaine de kilomètres et peut dépasser 300 kilomètres dans les conditions très favorables [14].

De très nombreuses études ont été menées, en particulier aux Etats-Unis, pour établir les liens entre la transparence de l'air et les caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol en milieu urbain ou naturel. Ces études montrent que les variations de visibilité sont généralement bien corrélées à la masse totale d'aérosol dans l'air, les aérosols étant les principaux responsables des baisses de visibilité dans l'atmosphère, notamment dans les villes ou leur part de responsabilité peut dépasser 70 %. Les baisses de visibilité dues aux particules affectent principalement les agglomérations du fait de la densité des activités humaines, mais elles peuvent aussi toucher des zones éloignées de sources de pollution en

Chapitre III: Effets nocifs de l'aérosol acide

raison du transport à longue distance des effluents et des aérosols générés par conversion gaz /particules [14].

Parmi les aérosols, les sulfates sont habituellement les principaux composés qui interviennent dans les baisses de visibilité, ceux-ci étant majoritaires dans un domaine granulométrique qui est optiquement très actif. Les nitrates, les composés organiques et les particules de carbone interviennent aussi dans l'extinction de la lumière, mais généralement moins fortement. Dans le bassin de Los Angeles par exemple, il a été calculé que les sulfates interviennent pour 40 % dans les baisses de visibilité par les aérosols, la plus part des nitrates et d'autres composés étant de l'ordre de 30 %. Ces proportions varient dans le temps et dans l'espace en fonction des conditions de dispersion, de la composition chimique et surtout de l'humidité qui influe sur la taille des particules et leurs propriétés optiques.

Dans de nombreux cas, il est apparu que la mesure de la transparence de l'atmosphère constituait un moyen simple et élégant permettant de déterminer le contenu de l'air en poussière, voir sa composition chimique en sulfates et nitrates [39].

Dans les aérosols continentaux d'une concentration moyenne de $35 \mu\text{g m}^{-3}$, on trouve environ 15 à 30 pour cent de sulfates. Alors qu'un aérosol marin moyen à $1 \mu\text{g m}^{-3}$ contient 30 à 60 pour cent de sulfates. Cette proportion de sulfates est suffisante pour rendre l'aérosol hygroscopique aux taux courants d'humidité relative, ce qui entraîne assez souvent la formation d'un aérosol optiquement actif [14, 40, 41].

III.2.2-Effets des particules sur les matériaux et la végétation

Les effets des particules sur les matériaux ont été sommairement étudiés dans le cas des métaux, du bois, de la pierre, des surfaces peintes, du matériel électronique et des tissus. Le dépôt de particules sur ces éléments peut causer une salissure et une décoloration et réduire, par conséquent, leur attrait esthétique. L'exposition aux particules peut également causer une dégradation physique et chimique des matériaux ; c'est notamment le cas des particules acides.

L'effet le plus évident des retombées de particules sur la végétation est l'étouffement physique de la surface foliaire. La plante reçoit ainsi moins de lumière, ce qui entraîne une diminution de la photosynthèse. Les stomates (orifices microscopiques à la surface des feuilles) peuvent également être obstrués par les particules. Par ailleurs, la composition chimique des particules peut également avoir son importance, en agissant sur la plante directement ou par l'intermédiaire du sol. Enfin, l'accumulation de particules à la surface des feuilles peut accroître la sensibilité de la plante aux maladies [13].

III.2.3- Effet des aérosols sur le climat

Les aérosols influent sur le bilan radiatif planétaire. Les radiations du soleil sont déviées par les aérosols et il y a perte de l'intensité de la lumière incidente qui arrive au sol.

L'effet radiatif des aérosols n'est pas encore bien connu. Actuellement, on considère que l'effet de l'aérosol sur le climat est << négatif >>. Il tend à compenser partiellement l'effet de serre dû aux gaz à effet de serre, dont notamment le CO₂, et donc à abaisser la température de l'atmosphère. Son effet serait de 10 à 30 % et de signe opposé à celui du CO₂ [15].

Chapitre IV

*Formation des sulfates et des nitrates dans
l'atmosphère à partir des gaz précurseurs*

Chapitre IV

FORMATION DES SULFATES ET NITRATES DANS L'ATMOSPHERE A PARTIR DES GAZ PRECURSEURS

Comme cité au paragraphe II.3, une bonne partie de l'aérosol acide provient de la conversion gaz/particules dans l'atmosphère. Les gaz précurseurs SO₂ et NO₂ subissent des transformations physico-chimiques qui conduisent aux particules de sulfates et de nitrates.

IV.1-Formation des sulfates à partir de SO₂

Le SO₂ émis dans l'air n'y demeure pas adifinitum. Il va y subir diverses transformations, qui font partie du cycle normal du soufre dans la biosphère.

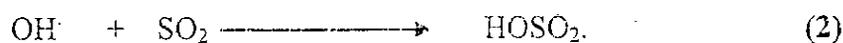
La conversion du SO₂ en SO₄²⁻ peut se faire :

- En phase gazeuse par voie photochimique
- En phase liquide hétérogène.

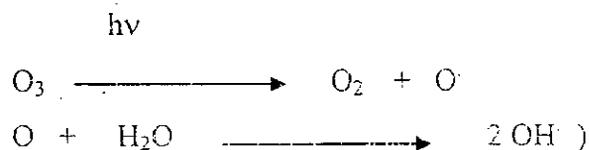
a) formation photochimique des sulfates

On distingue quatre étapes de réaction lors de la formation de SO₄²⁻.

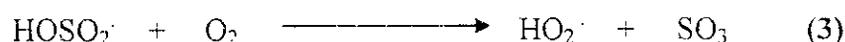
1- Oxydation de SO₂ gazeux par le radical OH[•] [42].



(Les radicaux OH[•] se forment dans la troposphère par voie photochimique:



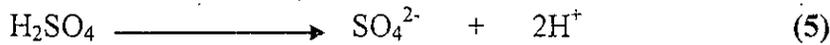
2- Oxydation du radical formé par O₂



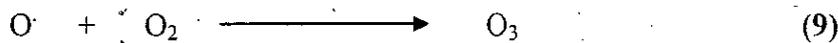
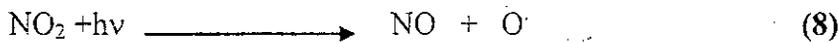
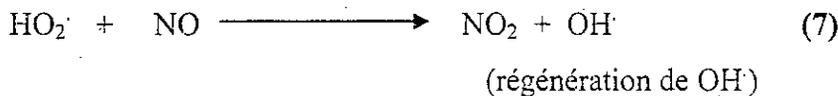
3- Dissolution du SO₃ gazeux et formation de H₂SO₄ liquide



4- cristallisation du sulfate, le plus souvent sous forme de sulfate d'ammonium



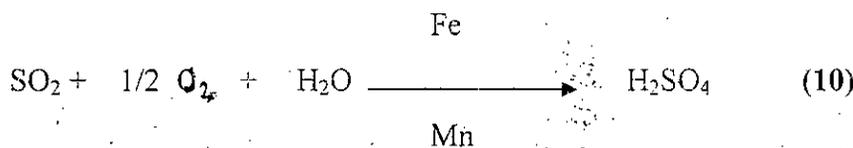
La réaction (3) permet de régénérer le radical OH. En milieu pollué, en présence de NO, il se forme du NO₂ qui se photolyse en ozone.



Ainsi d'après ce mécanisme réactionnel, la photochimie des aérosols est directement liée à celle des gaz.

b). Oxydation du SO₂ en phase liquide

La principale réaction mise en jeu est :



L'oxydation directe du SO₂ en SO₃ est en réalité une réaction très lente. Elle est toutefois catalysée dans les atmosphères polluées par les poussières contenant les métaux fer et manganèse. C'est dans le film d'eau entourant les particules que l'oxydation a lieu, d'où l'appellation de réaction catalytique hétérogène.

L'acide sulfurique formé, très hygroscopique, forme des brouillards toxiques.

Cet acide réagit avec l'ammoniac présent dans l'air. Il se forme des sulfates solides, souvent solubles, qui sont ramenés au sol par les précipitations [43].

On admet de nos jours que c'est l'oxydation en phase liquide catalysée qui est prépondérante dans la conversion du SO_2 en SO_4^{2-} . La voie photochimique étant plus lente.

IV.2- Formation des nitrates à partir des NO_x

Les oxydes d'azote sont émis dans la troposphère essentiellement sous forme de monoxyde (NO) et de protoxyde (N_2O).

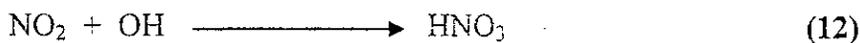
N_2O est chimiquement peu réactif, son temps de séjour dans la troposphère est très long et il ne pourra être oxydé qu'après passage dans la stratosphère à 30-40 Km d'altitude.

Au contraire le NO est très rapidement oxydé en NO_2 par réaction avec l'ozone.



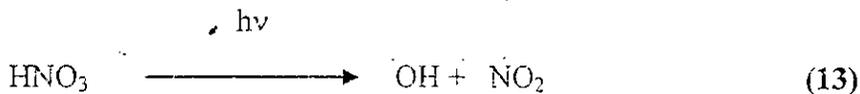
La réaction d'oxydation directe $2 \text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$ est très lente et ne joue pas un rôle important dans l'atmosphère [43]

En phase gazeuse, de jour, le NO_2 donne naissance à l'acide nitrique par réaction avec le radical OH produit photo chimiquement dans l'atmosphère.



HNO_3 est ensuite éliminé de l'atmosphère par dépôt sec ou humide et contribue à l'acidification des retombées.

L'élimination de l'acide nitrique par photolyse, selon

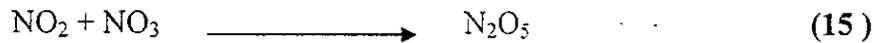


est négligeable par rapport au processus de neutralisation-déposition [44, 45]

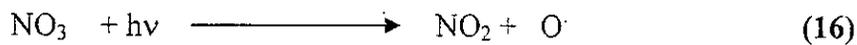
A la tombé du jour et de nuit, lorsque les deux précurseurs NO_2 et O_3 sont en concentration élevée, le NO_2 réagit avec l'ozone pour former le radical NO_3 .



L'espèce chimique NO_3 qui n'est stable que pendant la nuit réagit ensuite avec le NO_2 pour donner l'hémipétoxyde d'azote (N_2O_5).



Le jour la réaction (15) est négligeable car le NO_3 est aisément photolysable:



Au contact avec la vapeur d'eau contenue dans l'air, le N_2O_5 se transforme en acide nitrique [44, 45].



En résumé, la photooxydation du NO_2 en HNO_3 se fait par deux voies:

- Oxydation du NO_2 par les radicaux $\text{OH} \cdot$ le jour
- Oxydation du NO_2 par les radicaux libres NO_3 la nuit.

L'acide nitrique ainsi formé, de jour comme de nuit, est converti principalement en sel NO_3NH_4 au contact de l'ammoniac atmosphérique.

En période estivale, lorsque les températures sont supérieures à 20°C , certains auteurs suggèrent que les sels de nitrates coexistent avec le gaz HNO_3 en raison du déplacement vers la droite de l'équilibre suivant [25]:



En zone côtière, et comme mentionné au paragraphe II.7, les nitrates existent aussi sous forme de sel de sodium NaNO_3 .

L'ensemble des nitrates ainsi formés par réaction de l'acide nitrique avec les divers cations présents dans l'air se rencontre dans les aérosols atmosphériques. Ils sont ensuite ramenés au sol au moment des précipitations. Ceci permet d'expliquer un phénomène connu depuis longtemps de façon empirique par les cultivateurs: celui du pouvoir

fertilisant de la neige. En effet, au moment de sa chute, les flocons effectuent une filtration de l'atmosphère. Ils entraînent ainsi à la surface des champs des nitrates, présents dans les aérosols qui sont restitués à la terre, lorsque la neige fond, au printemps. Elle apporte alors aux plantes des éléments nutritifs à une époque de l'année où leurs besoins en nitrates sont particulièrement élevés [46].

Chapitre V

Prélèvement et analyse des particules

-Techniques usuellement utilisées

Chapitre V

PRELEVEMENT ET ANALYSE DES PARTICULES

La caractérisation de l'aérosol acide dans l'air exige le passage par les étapes suivantes :

- ◆ L'échantillonnage et le prélèvement des particules sur filtres appropriés.
- ◆ La mesure de la teneur atmosphérique en particules.
- ◆ L'analyse de l'aérosol acide associé aux particules en suspension

V.1- Echantillonnage

La filtration sur membrane ou filtre est sans aucun doute la méthode la plus largement répandue pour l'échantillonnage des particules en suspension dans l'air [47, 48]

Le prélèvement de ces aérosols comprend en général deux aspects :

- ◆ L'analyse pondérale qui permet d'accéder à la masse des particules par unité de volume d'air.
- ◆ L'analyse granulométrique en nombre ou en masse qui donnent des informations quand à l'origine des particules et des informations relatives aux risques d'inhalation par les êtres humains.

Le rendement granulométrique d'un prélèvement des particules (diamètre inférieur à 100 μm) n'est égale à 100 % que pour les tailles approximativement inférieures à 3 μm . 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.

Ainsi, la géométrie de la tête de prélèvement et le débit d'air échantillonné conditionnent à la fois le diamètre des particules recueillis sur filtre et le degré d'influence du vent sur l'efficacité de l'échantillonnage.

Par ailleurs, les techniques de mesure peuvent déboucher sur des résultats de concentration notablement différents selon que le filtre est pesé par simple gravimétrie, examiné par réflectométrie ou analysé par méthode automatique (absorption par rayonnement bêta ou micro balance oscillante).

Généralement, l'échantillonnage se fait avec ou sans fractionnement granulométrique, ce qui donne lieu à trois catégories de prélèvement.

- ◆ Les prélèvements sans coupure granulométrique spécifique.
- ◆ Les prélèvements avec coupure granulométrique.
- ◆ Les prélèvements avec fractionnement granulométrique [47].

V.1.1- Les prélèvements sans coupure granulométrique spécifique [47].

Il s'agit de capter toute les poussières en suspension, allant jusqu'à 30 μm ou plus. Selon le débit d'aspiration choisi, on enrichi ou non avec les particules de diamètre supérieurs à 10 μm .

On distingue dans cette catégorie selon la taille et la nature des particules trois modes de prélèvement :

a) méthode des fumées noires (F.N.)

Cette méthode est utilisée en principe, pour la collecte des particules de faible diamètre ($d < 10\mu\text{m}$).

Les particules de taille inférieure à 5 μm 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 réflectométrie. Celle-ci consiste à mesurer le degré de noircissement du filtre collecteur par référence à une échelle de gris étalon.

Une courbe de calibration fournit une correspondance entre la noirceur du dépôt et la masse des particules déposées. Cette méthode est généralement de 24 heures. L'indice de fumée noire est donné en $\mu\text{g} / \text{m}^3$. Cette technique longtemps utilisée en Europe, tend à être remplacée par celle des PM-10.

b) Méthode de prélèvement sur filtre ouvert à débit moyen :

Dans ce cas, les prélèvements sont effectués par aspiration de l'air et rétention des particules sur un filtre ouvert de 47 mm de diamètre. Le débit d'aspiration est de l'ordre de $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$. La durée d'échantillonnage est de 24 heures ou plus.

La méthode donne la teneur des particules totales en suspension (TSP) qui est, en général, supérieure à celle des fumées noires. Par cette méthode, les particules collectées sur filtre peuvent faire l'objet de toute sorte d'analyse au laboratoire.

c) Méthode de prélèvement à fort débit :

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 m^3/h .

Ces appareils portent le nom de High Volume Sampler, HVS. Comme la méthode précédente, ils donnent les TSP et peuvent avoir une efficacité de collecte des particules de diamètre supérieur à 10 μm qui atteint jusqu'à 25 % pour les grosses particules de 30 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.

Les modes de prélèvement à débit moyen et par HVS sont largement utilisés de nos jours.

V.1.2- Prélèvement avec coupure granulométrique : Mesure des PM-10 [48-50].

Il s'agit d'un équipement doté d'une tête, qui par sa conception, ne capte que les particules dont le diamètre est inférieur à une valeur fixe. En pratique, les têtes commercialisées sont conçues pour capter les particules de diamètre inférieures à 10 μm . Il s'agit ici de collecter uniquement les particules en suspension inhalables, c'est à dire la fraction trachéobronchite et alvéolaire.

L'appareil le plus connu de nos jours est qui est accepté comme référence, est le HVS-PM-10 de la firme américaine Andersen. C'est un HVS équipé d'une entrée sélective pour la collecte des particules $< 10 \mu\text{m}$.

En principe, tout appareil destiné à la mesure des TSP peut également être utilisé pour les analyses des PM-10, si toute fois la tête de prélèvement TSP est remplacée par une tête certifiée PM-10. Toute fois et pour permettre des études comparatives, les méthodes de prélèvement ont été perfectionnées et surtout standardisées.

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

a) Méthode par radiométrie bêta.

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

Le filtre après prélèvement est placé entre un émetteur de rayonnement bêta et un détecteur qui compte le nombre d'électrons qui ont traversé un filtre. La masse des particules déposées sur le filtre est d'autant plus grande que le nombre d'électrons qui traversent le filtre est faible.

La mesure consiste à calculer la variation d'absorption entre le filtre vierge et celui chargé du dépôt de particules. L'absorption du rayonnement bêta est indépendante de la nature des particules déposées sur le filtre. Par cette méthode les particules collectées ne peuvent pas faire d'objet d'analyse au laboratoire [49].

b) Méthode TEOM ou microbalance oscillante.

La méthode Taperez Element Oscillating Microbalance, TEOM (micro balance à élément conique oscillant) est basé sur le principe de la microbalance à quartz. Elle mesure l'accumulation, en masse, des particules sur filtre fixé sur un quartz oscillant. La variation de fréquence du quartz est utilisée pour mesurer en continu et en direct la masse des particules accumulées.

Selon la tête de prélèvement installée, cette méthode permet de mesurer les PM-10 et PM-2,5.

V.1.3-Les prélèvements avec fractionnement granulométrique [3, 48, 51].

Ce sont des méthodes qui permettent une séparation plus fine des particules inspirables. La sélection des particules en classes granulométriques se fait par impaction d'où le nom d'impacteur.

Les impacteurs virtuels ou dichotomes travaillent à débit moyen ($1.7 \text{ m}^3/\text{h}$) et permettent d'avoir deux classes granulométriques : la fraction alvéolaire ($d < 2,5 \mu\text{m}$) et la fraction trachéobronchite ($2,5 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$).

Les impacteurs à cascade sont équipés de 5 à 7 niveaux d'impaction et permettent d'avoir 5 à 7 fractions granulométriques (de 0 à $1 \mu\text{m}$, de 1 à $2,5 \mu\text{m}$ etc.) Ces cascadeurs travaillent à débit fort (30 à $60 \text{ m}^3/\text{h}$).

L'appareil le plus connu est le HVS – PM10 équipé d'un impacteur d'Anderson. Il est considéré comme référence par l'agence américaine E.P.A.

V.2-Les filtres et membranes de rétention [51].

Les filtres utilisés dans la collection des particules en suspension doivent remplir trois conditions :

- ◆ Une efficacité de collecte d'au moins 99 % pour les particules de diamètre égal à $0.3 \mu\text{m}$ et plus.
- ◆ Une hygroscopicité faible
- ◆ Un taux d'impuretés aussi faible que possible pour éviter les interférences dans l'analyse quantitative des composés métalliques que véhiculent les poussières

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

V.2.1-Les filtres en fibre de verre

Il ont une efficacité de collection de 99.9 % pour les particules de diamètre supérieur à $3 \mu\text{m}$. Cette efficacité est mesurée sur les particules d'aérosol du dioctyl-phtalate. L'hygroscopicité de ces filtres est faible.

L'inconvénient majeur de ces filtres provient du fait qu'ils contiennent divers éléments métalliques à des teneurs variables. Dans ce contexte l'élément le plus gênant est le zinc qu'on retrouve lors de la minéralisation des filtres à des teneurs élevées. Les filtres Gelman type A et Whatman GF-A par exemple contiennent plus de $50 \mu\text{g Zn/cm}^2$ [51].

V.2.2- Les filtres membranes :

Ce sont des filtres nitro-cellulose (Sartorius et Milipore) ou acétate et ester de cellulose (Gelman GA-3) qui sont solubles dans les éthers et alcools. On peut ainsi dissoudre les filtres dans l'acétone et récupérer totalement les particules après évaporation du solvant organique. L'étape de minéralisation est ainsi facilitée.

Les filtres membranes les plus utilisés pour la collecte des particules ont une porosité de l'ordre de $0.45 \mu\text{m}$. Ces fibres sont plus hygroscopiques que les filtres en fibre 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.

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

V.3- Les artefacts observés dans le prélèvement des sulfates et nitrates atmosphériques

Le prélèvement des particules en vue de l'étude des sulfates et nitrates n'est pas une opération simple car plusieurs études ont mentionné l'existence d'artefacts c'est-à-dire la formation accidentelle ou artificielle de sulfates et de nitrates sur le média filtrant de façon que la teneur mesurée ne correspond pas à la teneur réelle existant dans l'atmosphère [8].

a) Cas des sulfates

Lors du prélèvement sur filtre en fibre de verre, il y a au contact du filtre transformation du gaz SO_2 en SO_4^{2-} . Ce sulfate formé accidentellement augmente proportionnellement avec la concentration de SO_2 dans l'air et l'humidité relative. Par ailleurs, la capacité d'un filtre à

convertir le SO_2 en SO_4^{2-} est limitée généralement à la première heure d'échantillonnage est donc indirectement proportionnelle au volume d'air échantillonné.

Les filtres usuellement utilisés engendrent en générale un artefact ou erreur positive qui peut s'élever à 30% et plus. L'utilisation de filtres en fibres de quartz lavés à l'acide concentré élimine toutefois complètement le SO_4^{2-} formé accidentellement. Ces filtres sont cependant onéreux, délicats et exigent une manutention spéciale; ils ne sont pas appropriés pour les déterminations en grand nombre de sulfates.

b) Cas des nitrates

Les données sur les particules de nitrates en suspension dans l'air obtenues avec la combinaison très répandue d'un échantillonneur à grand débit et d'un filtre à fibre de verre entraînent des interférences ou artefacts positifs et négatifs.

L'interférence positive est formée par l'absorption de HNO_3 de l'air échantillonné par le milieu filtrant et à un degré beaucoup moindre par l'oxydation du NO_2 en NO_3^- par le milieu filtrant.

L'interférence négative sur le NO_3^- est causée vraisemblablement par la réaction du H_2SO_4 recueilli dans l'échantillon avec les particules de NO_3^- pour dégager du HNO_3 ainsi que par la volatilisation d'une certaine quantité de NH_4NO_3 recueilli dans l'échantillon [8, 24, 25, 52].

Il y a ainsi, au cours de l'échantillonnage, absorption de HNO_3 sur le filtre et parallèlement perte de HNO_3 par volatilisation. Il est par conséquent très difficile, étant donné la nature concurrentielle des processus mentionnés, d'évaluer l'importance de ces artefacts. Les interférences positives et négatives pourraient éventuellement se compenser.

V.4-Extraction et analyse de l'aérosol acide

L'extraction des filtres chargés en particules se fait à l'eau bidistillée par agitation mécanique pendant 1h à 1h30, l'extrait est ensuite filtré à travers un filtre membrane ($0.45\mu\text{m}$) et le filtrat est conservé à 4°C jusqu'à l'analyse. L'agitation mécanique peut être remplacée par l'extraction ultrasonique [21, 53-55].

La technique d'analyse la plus utilisée est la chromatographie ionique couplée à un détecteur conductimétrique. Comme phase mobile, on utilise très souvent un mélange de $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$, certaines méthodes utilisent aussi la phase mobile NaOH [21, 55-62].

Comme autres techniques d'analyse de sulfates et nitrates: la spectrophotométrie UV-VIS, l'électrophorèse capillaire [50], la méthode néphélométrie pour les sulfates [63]...etc.

Chapitre VI
Méthodologie expérimentale

Chapitre VI

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

VI.1-Site de prélèvement

Le site retenu pour l'étude de l'aérosol acide est localisé à l'Ecole Nationale Polytechnique à environ 10 Km à l'est d'Alger et à proximité d'un important axe routier, la route nationale N°5 (RN5). Cette route fait l'objet d'un intense trafic routier. En ce site, le poste de prélèvement est implanté sur la terrasse des salles de cours du département génie chimique à 4 m d'altitude et à environ 9 m du bord de la route. Ce site, qui se caractérise par l'absence d'obstacles, fait l'objet d'une bonne ventilation naturelle. On note par ailleurs aussi l'absence d'installations industrielles émettrices de particules à proximité de ce site.

VI.2- Mode de prélèvement

L'évaluation de l'ampleur de la pollution acide dans les particules fines et grossières et le suivi de l'évolution temporelle des teneurs atmosphériques en ses composants sulfates et nitrates nécessitent au préalable un prélèvement par classe granulométrique des particules en suspension dans l'air [64]. Pour cette étude, les prélèvements ou collectes des particules atmosphériques ont été effectués à l'aide d'un échantillonneur à fort débit, le HVS-PM-10 (high volume sampler) de marque Andersen. Cet échantillonneur et son fonctionnement sont largement décrits dans des travaux antérieurs [65]. Rappelons que cet appareil à seuil de coupure de 10 μm est doté d'un système de fractionnement granulométrique à plusieurs étages (le cascadeur d'andersen à quatre étages).

Le HVS-PM-10 équipé du cascadeur permet de collecter sur des filtres en fibre de verre les fractions granulométriques suivantes :

$7 < d < 10 \mu\text{m}$, $3 < d < 7 \mu\text{m}$, $1,5 < d < 3 \mu\text{m}$, $1 < d < 1,5 \mu\text{m}$ et $d < 1 \mu\text{m}$.

Les figures 8 et 9 représentent respectivement le schéma de l'échantillonneur HVS-PM-10 et les étages du cascadeur d'Andersen.

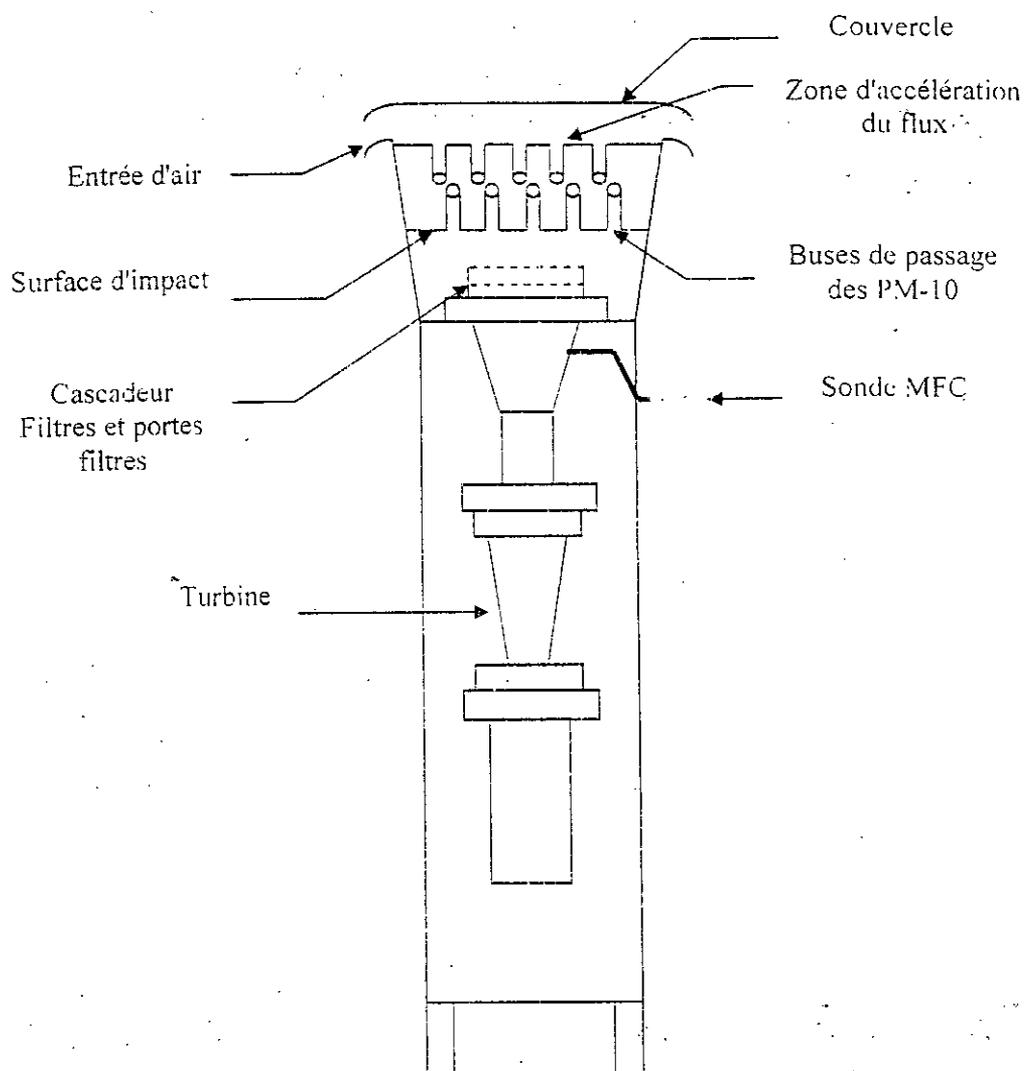


Figure 8 : Schéma du principe de collecte des PM-10 par l'échantillonneur HVS-PM-10

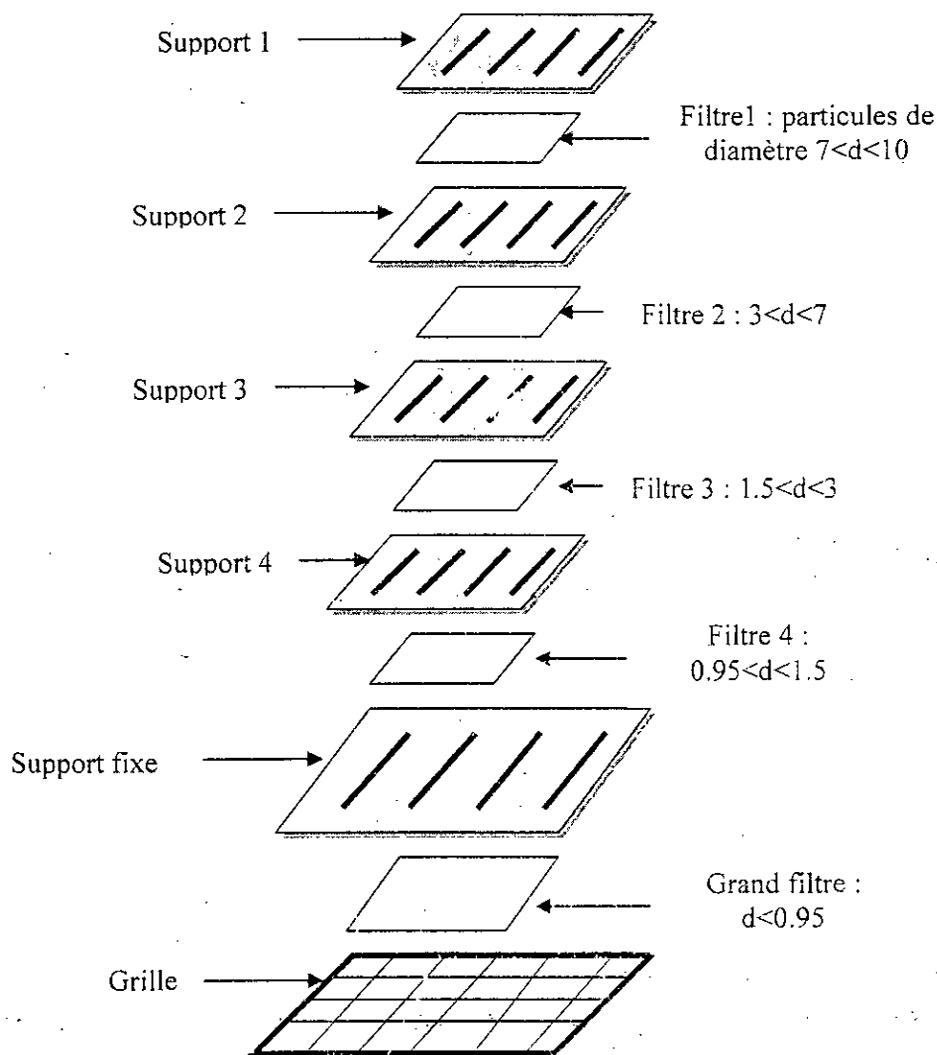


Figure 9- Etages du cascadeur d'Andersen et classes granulométriques recueillies

Les substrats de collecte utilisés sont en fibre de verre, ce qui peut selon la théorie (paragraphe V.3) engendrer une production accidentelle de SO_4^{2-} issue du gaz SO_2 .

Toutefois dans le cas de notre étude, le fort débit pratiqué ($1\text{m}^3/\text{mn}$), la longue durée d'échantillonnage de 24h, le caractère hydrophobe du filtre et les faibles teneurs en SO_2 généralement rencontrés à Alger, font que cette interférence ne prend pas des proportions importantes.

Dans le cas des nitrates, des interférences positives et négatives peuvent avoir lieu, mais il est fort possible qu'elles vont se neutraliser mutuellement.

VI.3- Méthode d'extraction et d'analyse

Après échantillonnage, les filtres chargés en particules de classes granulométriques PM-10, PM-3 et PM-1 sont coupés en deux moitiés. L'une des moitiés subit après division en petits morceaux, une extraction à l'eau bi distillée sous agitation magnétique pendant une durée d'une heure et demi à température ambiante. Dans ces conditions, les sulfates et nitrates sont d'après la littérature entièrement extraits.

L'extrait est filtré à travers un filtre membrane de porosité 0,45 μm puis stocké à 4 °C jusqu'à l'analyse chimique. Le stockage à basse température est nécessaire pour prévenir la perte des espèces semi volatiles comme le nitrate d'ammonium [55, 64, 66]

Les anions sulfates et nitrates ainsi extraits sont ensuite analysés par chromatographie ionique au Centre de Recherche et de Développement de la Sonatrach à Boumerdes sur un appareil de type dionex dx 10¹ détecteur conductimétrique, anion micromembrane suppressor-11. Un filtre vierge subit le même traitement pour servir de blanc.

Les conditions expérimentales sont:

- 1) Volume de la boucle de l'échantillon: 50 μl .
- 2) Colonne analytique: Ion pac As 9-5C
- 3) Eluent: 1,0 Mm NaHCO₃/ 3,5 Mm Na₂CO₃
- 4) Débit de l'éluant 2,0 ml/mn

Chapitre VII

Résultats et interprétations

Chapitre VII

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Les prélèvements des fractions de particules atmosphériques PM-10, PM-3 et PM-1 et le suivi des teneurs atmosphériques des espèces ioniques constituant l'aérosol acide (les sulfates et nitrates) ont été effectués lors de trois campagnes de mesure durant les périodes de novembre 99 à mars 2000, mai à juin 2001 et février à juin 2002.

Les échantillons des PM-10 de la première campagne de mesure ont été collectés dans le cadre d'un autre travail de recherche [65] et mis à notre disposition pour l'étude des sulfates et nitrates qui leur sont associés.

L'aérosol acide a été ainsi étudié dans 50 échantillons de PM-10 et 10 fractions de PM-3. L'analyse des fractions des PM-1 que nous avons prélevés à cet effet, n'a pas donné des résultats exploitables, l'appareil ayant montré des problèmes techniques au niveau du système de détection.

VII.1 Analyse par chromatographie ionique de la fraction soluble des particules atmosphériques.

L'analyse par chromatographie ionique de la fraction soluble des particules en suspension a permis de déceler non seulement les anions SO_4^- et NO_3^- caractérisant l'aérosol acide, mais aussi d'autres espèces inorganiques comme les chlorures Cl^- présents dans tout les échantillons et provenant en partie de l'aérosol marin, les ions hydrogénophosphates HPO_4^- et les fluorures F^- .

Nous représentons en figures 10 et 11 des exemples de chromatogrammes obtenus sur l'analyse des PM-10 et PM-3 prélevés à l'ENP, Alger respectivement le 15-02-00 et le 17-05-02.

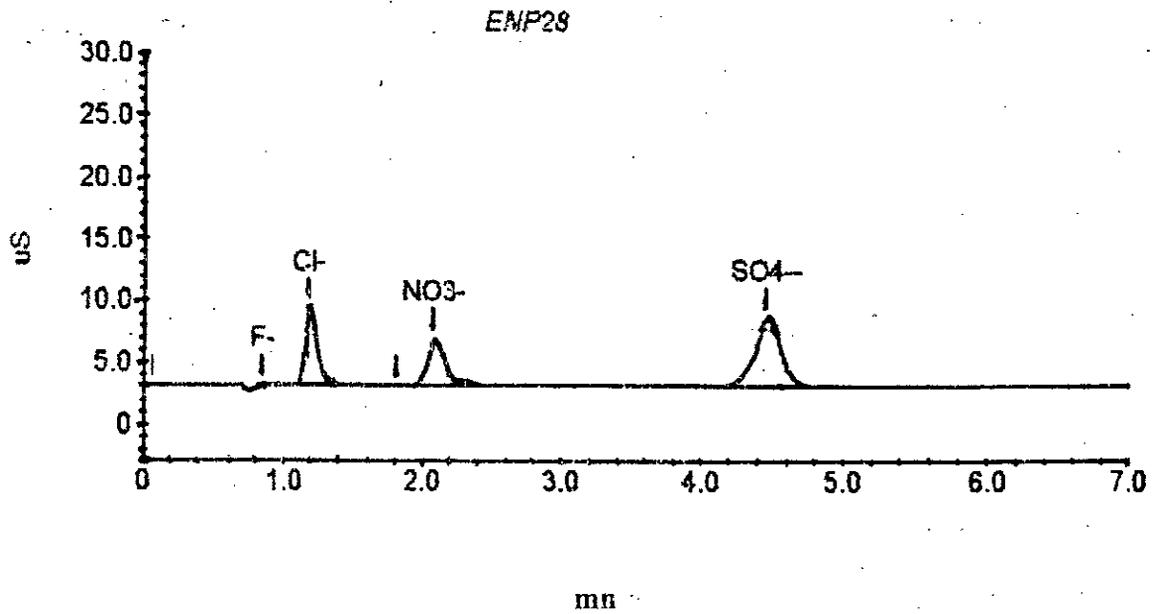


Figure 10 : Exemple de chromatographe obtenu sur l'analyse des PM-10 prélevés à l'ENP, Alger le 15-02-00

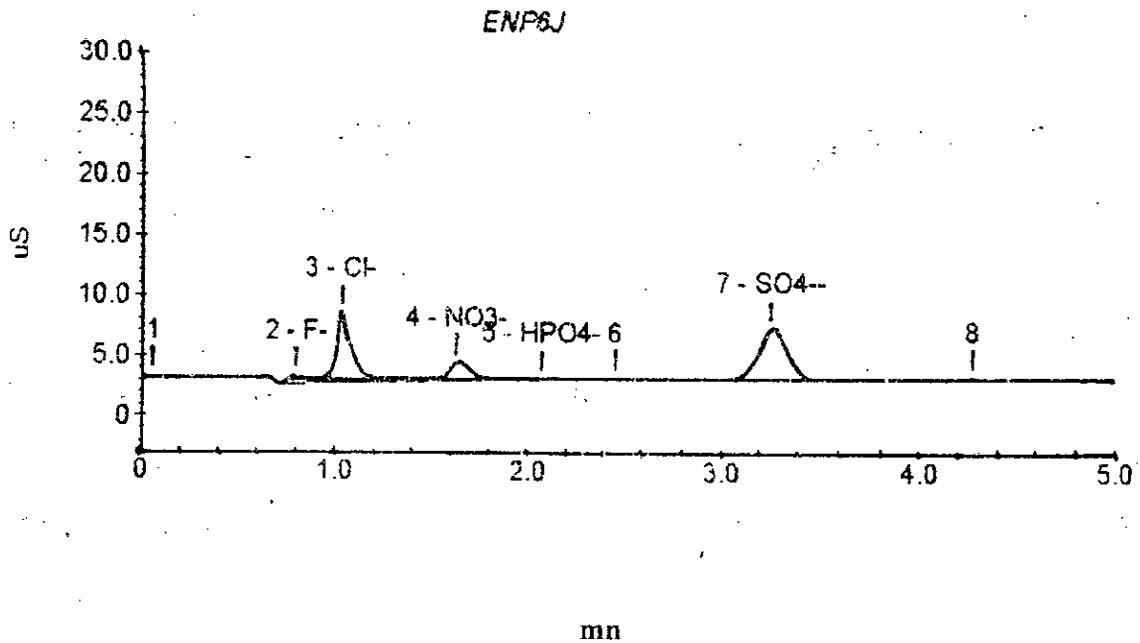


Figure 11 : Exemple de chromatographe obtenu sur l'analyse des PM-3 prélevés à L'ENP, Alger le 17-05-02.

VII.2- Evaluation de l'aérosol acide

L'évaluation de l'aérosol acide consiste à déterminer les teneurs en sulfates et nitrates particulaires, leur fractions massiques et leur distribution sur les classes granulométriques.

VII.2.1- Evaluation des teneurs atmosphériques en sulfates véhiculés par les PM-10 et PM-3.

La figure N° 12 illustre l'évolution temporelle des teneurs atmosphériques en sulfates associés aux PM-10.

Les fractions massiques correspondant à ces teneurs sont présentées en figure N° 13

Les résultats de l'analyse des sulfates dans les deux classes granulométriques PM-10 et PM-3 qui ont été prélevées simultanément sont illustrés en figure N° 14. Les fractions massiques correspondantes sont présentées en figure N° 15.

Le tableau N° 4 résume les teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des PM-10, du sulfate qui leur est associé ainsi que sa fraction massique. Le sulfate des PM-3 et sa fraction massique sont résumés en tableau N° 5.

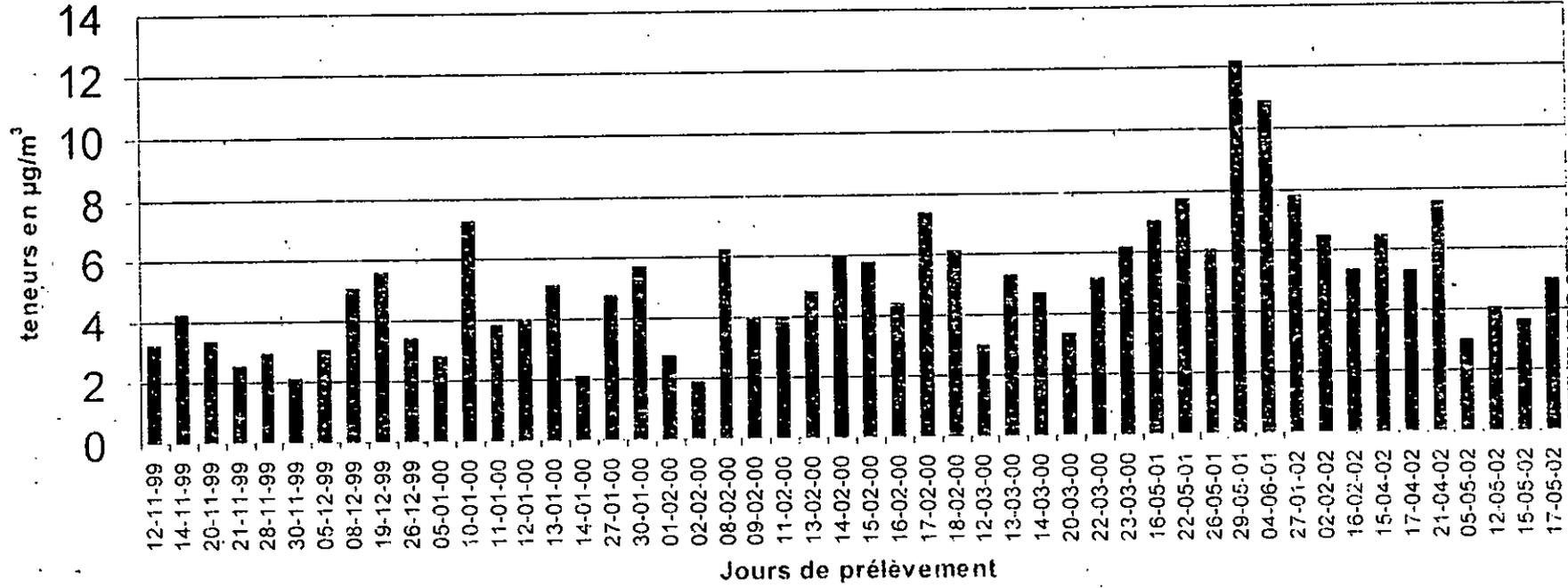


Figure 12 : Evolution temporelle des teneurs atmosphériques en sulfates associés aux PM-10

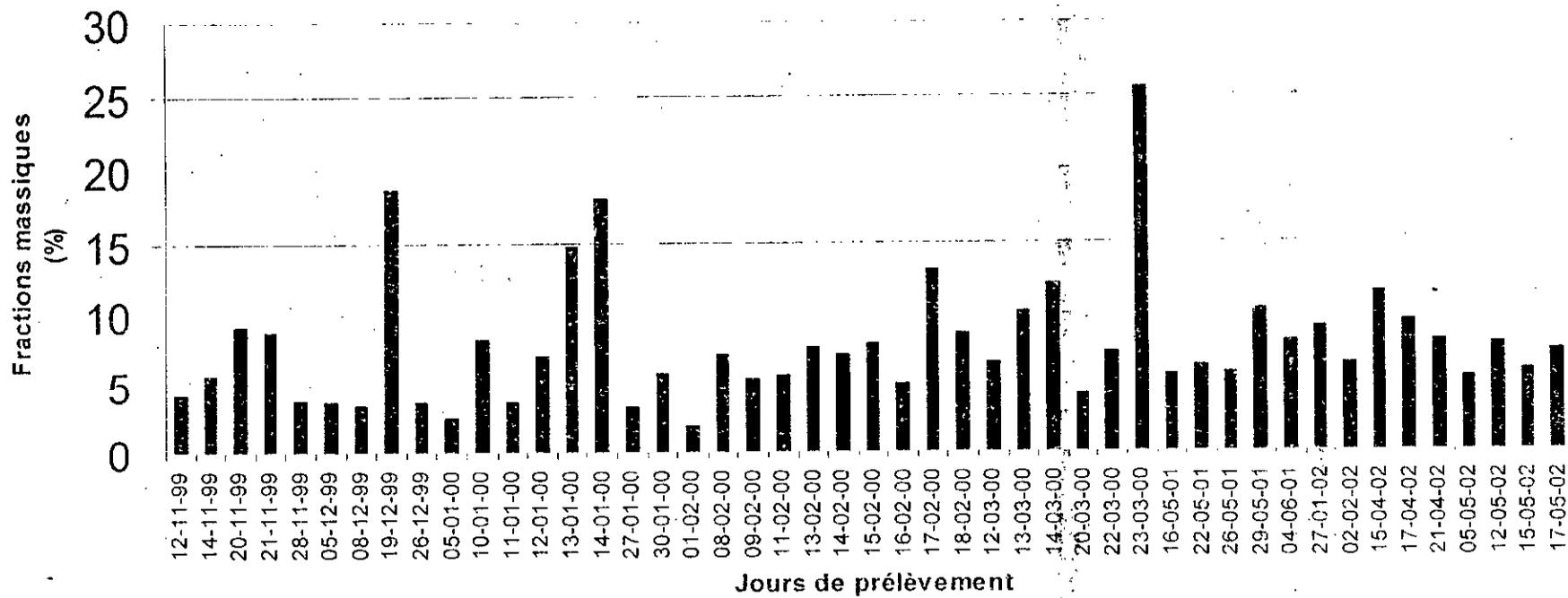


Figure 13 : Evolution temporelle des fractions massiques des sulfates associés aux PM-10

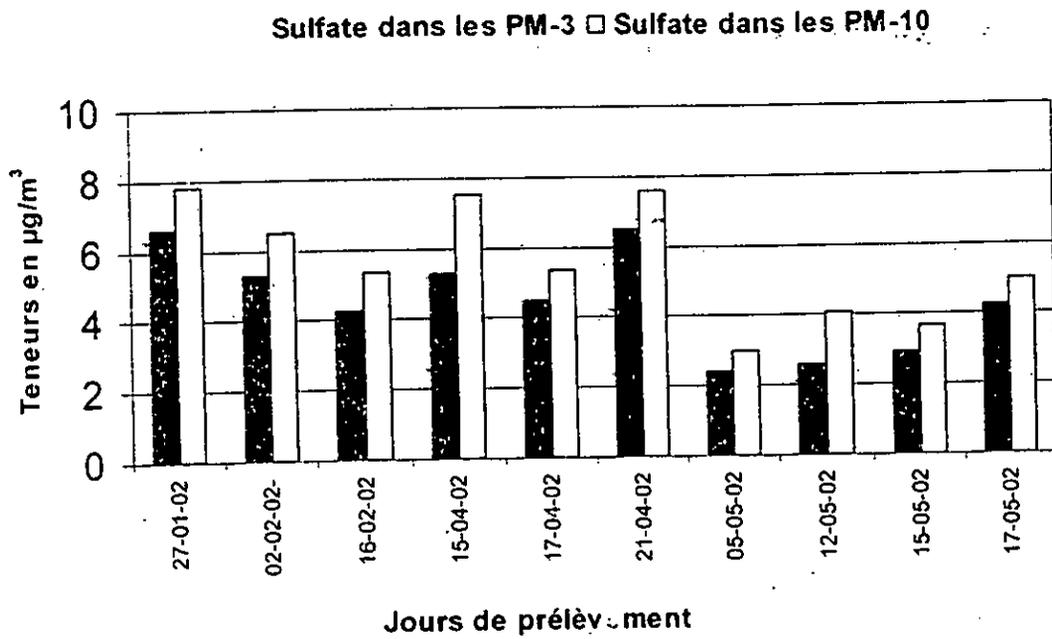


Figure 14 : Evolution temporelle des teneurs en sulfates mesurés dans les PM-10 et PM-3 prélevés simultanément

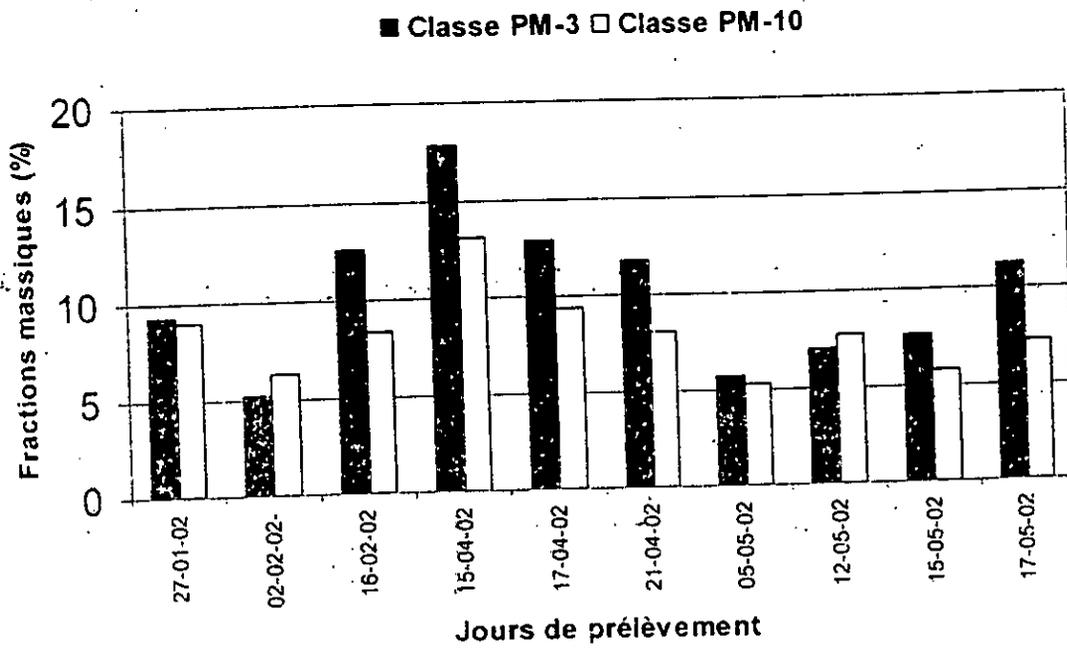


Figure 15 : Evolution temporelle des fractions massiques des sulfates associés aux PM-10 et PM-3

Tableau 4 : Teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des PM-10, du sulfate et ses fractions massiques

Paramètres	PM-10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Sulfates ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fraction massique du sulfate (%)
Maximum	151,7	12,1	25,5
Moyenne	78,8	5,0	7,7
Minimum	12	1,9	1,9
Ecart-type	33,3	2,1	4,4

Tableau 5 : Teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des PM-3, du sulfate et fractions massiques du sulfate

Paramètres	PM-3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Sulfates ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fraction massique du sulfate (%)
Maximum	71,5	6,6	14,1
Moyenne	45,2	4,4	10
Minimum	33,9	2,4	5,7
Ecart-type	13,5	1,5	2,9

Ces résultats montrent qu'il existe, comme c'est souvent le cas en pollution atmosphérique, une importante fluctuation temporelle. Dans les PM-10, les teneurs atmosphériques en sulfates varient de 1,9 à 12,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La teneur moyenne calculée sur l'ensemble des observations s'élève à 5,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Dans la fraction fine (particules PM-3), les sulfates accusent une teneur légèrement plus faible, le maximum atteint 6,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et la teneur moyenne est de 4,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'importance de la fourchette de variation des teneurs en sulfates particulières est certainement due aux variations dans l'intensité du trafic routier et à l'influence des facteurs météorologiques (vitesse et direction du vent, précipitation et l'intensité de l'ensoleillement). La vitesse du vent est un paramètre important car elle est en relation avec la turbulence de l'atmosphère et donc avec la dispersion des particules. Les précipitations contribuent à la réduction des matières particulières par lessivage de l'atmosphère et diminution du phénomène de resuspension.

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 SO_2 et NO_2 en composés particuliers de SO_4^- et NO_3^- [15,42]. C'est ainsi qu'en été les teneurs en ces ions augmentent en général [66].

Comme les données météorologiques de l'Office National de la Météo de Dar-El- Beida ne sont plus cédées gratuitement, nous n'avons malheureusement pas pu étudié leur influence sur les teneurs des polluants étudiés.

L'examen des fractions massiques données en tableau N° 4 et N° 5 montre que les sulfates sont plus abondants dans la fraction fine des particules, les PM-3. Dans cette classe granulométrique, la fraction massique des sulfates s'élève à 10,0 % contre seulement 7,7 % dans les PM-10.

Pour étudier la distribution granulométrique des sulfates sur les deux classes de particules, nous calculons le rapport des concentrations $SO_4^{2-} (PM-3) / SO_4^{2-} (PM-10)$. Ce rapport qui s'élève à 0.8 montre que 80 % des sulfates sont présents dans la fraction fine des particules (figure 16). Ils ont un diamètre inférieur à 3 μm et peuvent pénétrer profondément dans les voies respiratoires.

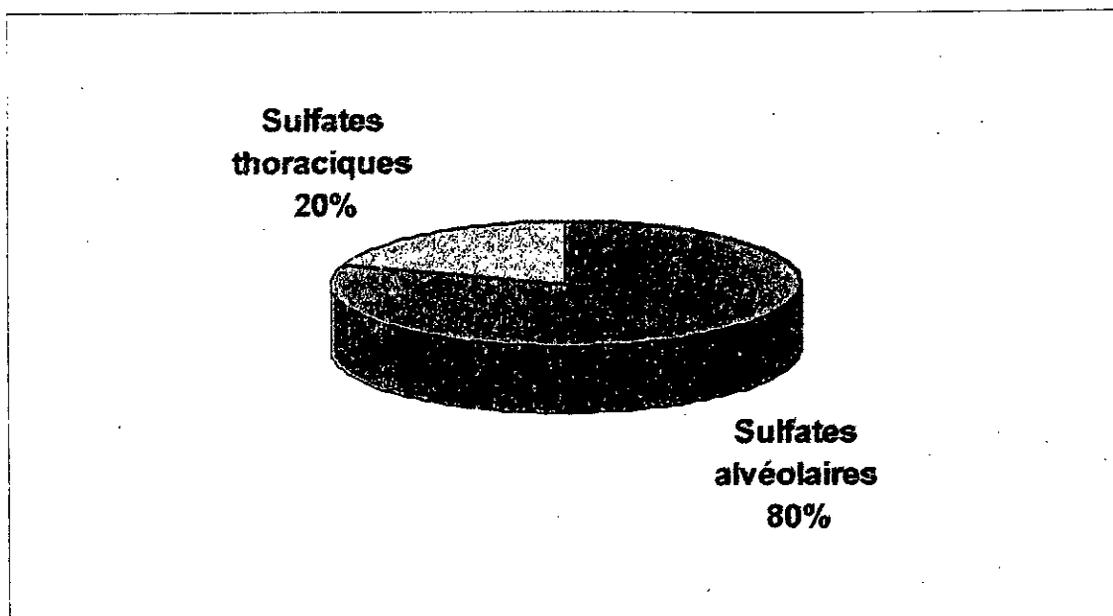


Figure 16 : Distribution des sulfates sur les fractions alvéolaire (PM-3) et thoracique PM-(3-10).

VII.2.2 Evaluation des teneurs atmosphériques en nitrates associés aux PM-10 et PM-3

L'évolution temporelle des teneurs en nitrates dans les PM-10 et celle de leurs fractions massiques correspondantes sont illustrées respectivement en figure 17 et figure 18. Celle des nitrates collectés dans les PM-10 et PM-3 simultanément est présentée en figure 19 et figure 20.

Les teneurs atmosphériques moyennes, les teneurs extrêmes et les fractions moyennes sont retracées en tableau N° 6 et 7.

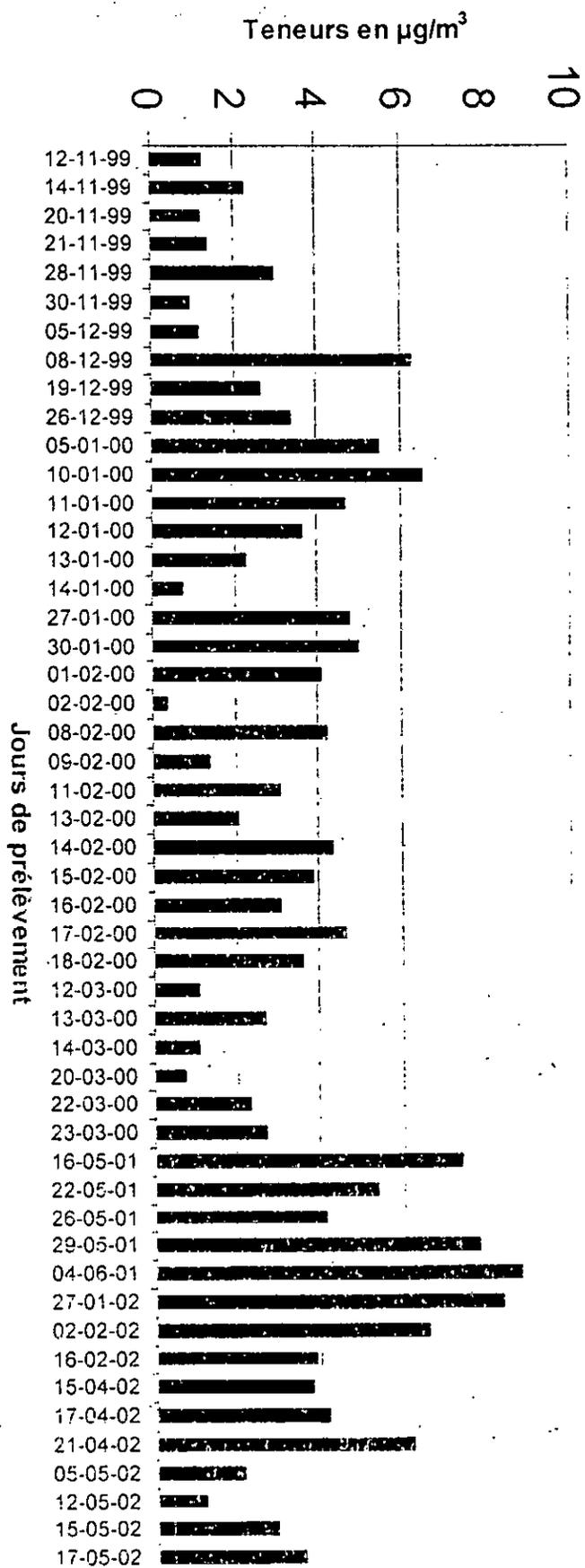


Figure 17 : Evolution temporelle des teneurs atmosphériques en nitrates associés aux PM-10

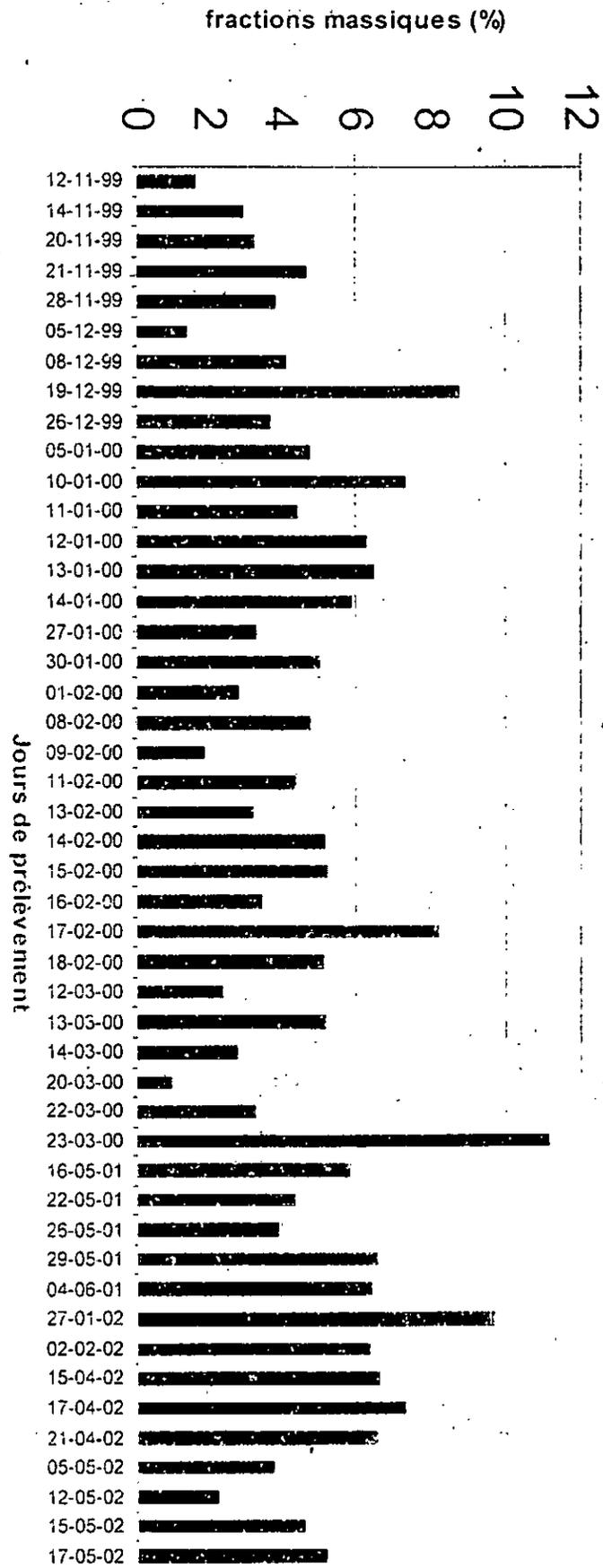


Figure 18 : Evolution temporelle des fractions massiques des nitrates associés aux PM-10

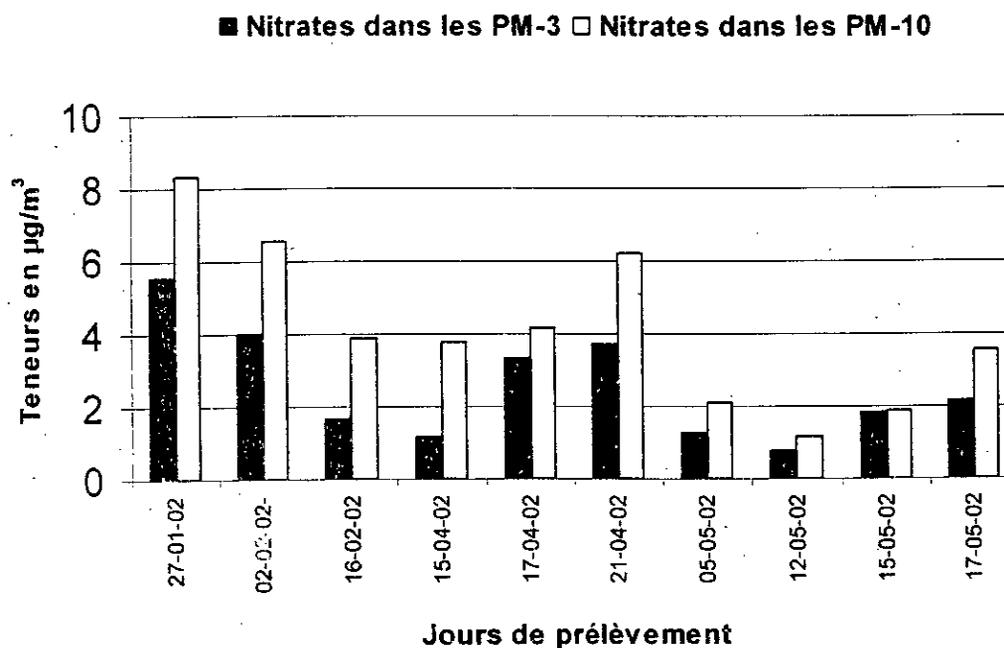


Figure 19 : Evolution temporelle des teneurs en nitrates mesurés dans les PM-10 et PM-3 prélevées simultanément

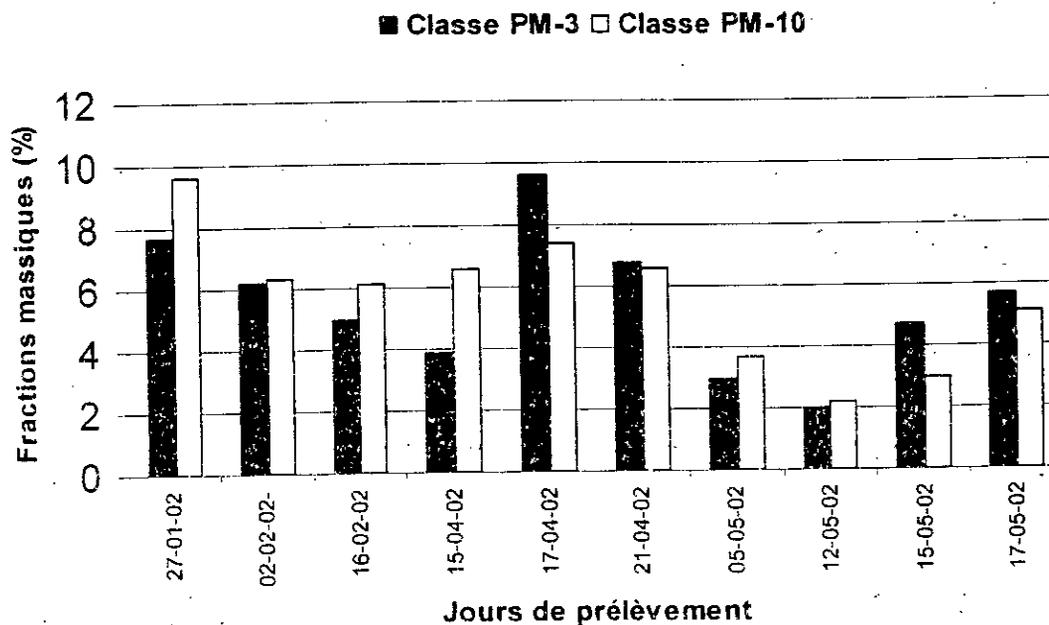


Figure 20 : Evolution temporelle des fractions massiques des nitrates associés aux PM-10 et PM-3

Tableau 6 : Teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des PM-10, nitrates et ses fractions massiques

Paramètres	PM-10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Nitrates ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fraction massique du nitrate (%)
Maximum	151,7	8,8	11,1
Moyenne	78,8	3,6	4,8
Minimum	12	0,3	0,9
Ecart-type	33,3	2,1	2,1

Tableau 7 : Teneurs atmosphériques moyenne et extrêmes des PM-3, du nitrates et fractions massiques du sulfate

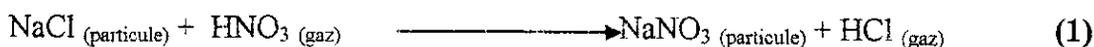
Paramètres	PM-3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	nitrates ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fraction massique du nitrate (%)
Maximum	71,5	5,5	9,6
Moyenne	45,2	2,6	5,4
Minimum	33,9	0,8	2,1
Ecart-type	13,5	1,5	2,3

Les teneurs atmosphériques en nitrates oscillent ainsi entre 0,3 et 8,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans les PM-10 et 0,8 à 5,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans les PM-3. Les teneurs moyennes s'élèvent respectivement à 3,6 et 2,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (tableau 6 et 7).

Comme dans le cas des sulfates on constate ici aussi que les particules respirables (PM-3) sont plus riches en nitrates que les particules inhalables (PM-10). Les fractions massiques s'élèvent en effet à 4,8 % et 5,4 % dans les PM-10 et PM-3 respectivement (tableau 6 et 7). Le rapport des concentrations $\text{NO}_3^-_{(\text{PM-3})}/\text{NO}_3^-_{(\text{PM-10})}$ s'élève à 0,59 indiquant par là qu'environ 60 % du nitrate particulaire est distribué sur les PM-3, fraction fine des particules atmosphériques (figure 21).

La répartition granulométrique des nitrates est ainsi légèrement différente de celle des sulfates, en ce sens que les nitrates se retrouvent en proportion appréciable dans les particules grossières (41 % pour les nitrates et seulement 20% pour les sulfates).

Le site de mesure étant en zone côtière, ce résultat peut être expliqué par l'interaction de l'aérosol marin d'après la réaction (1).



Les particules de NaNO_3 ainsi formés ont une grande granulométrie et viennent enrichir les PM-10 en nitrates [22-25].

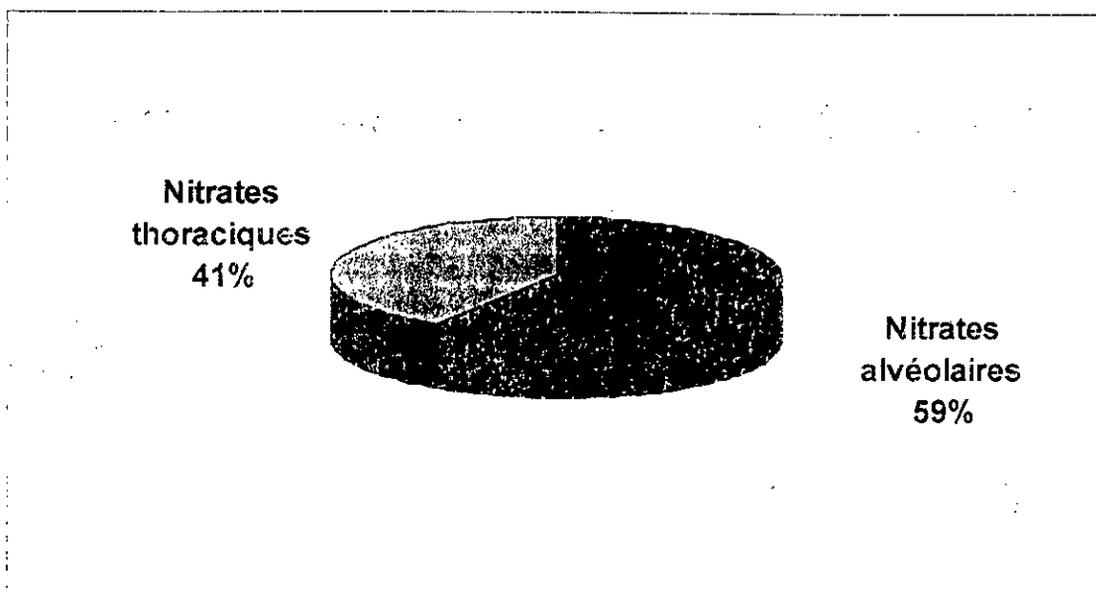


Figure 21 : Distribution des nitrates sur les deux fractions granulométriques PM-3 et PM-10.

Ainsi la composante acide (sulfates et nitrates) des particules atmosphériques mesurée à Alger est répartie majoritairement sur les particules fines de diamètre inférieur à 3 μm . Une telle distribution a été aussi observée dans d'autres études similaires [67, 68]. Ce résultat confirme la faible granulométrie des particules acides urbaines. Elles accentuent de ce fait le pouvoir toxique des PM-3 dont les teneurs atteignent déjà un niveau élevé à Alger.

VII.2.3 Composition de l'aérosol acide

En supposant, comme cela a été formulé par plusieurs auteurs [18, 19, 66, 69, 70] que les sulfates et nitrates se trouvent dans l'aérosol particulaire principalement sous forme de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ (formes préférées des ions SO_4^{2-} et NO_3^-), le calcul stoechiométrique donne pour la teneur atmosphérique en ion ammonium NH_4^+ 3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la fraction inhalable (PM-10) et 2,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la fraction alvéolaire (PM-3). Le calcul est basé sur la relation : $[\text{Ammonium}] = 0.38 [\text{SO}_4^{2-}] + 0.29 [\text{NO}_3^-]$.

L'aérosol acide constitue ainsi une fraction massique de 16,8 % dans les PM-10 et 20,8 % dans les PM-3. La fraction respirable est ainsi plus riche en aérosol acide.

Cette composition en % massique de la fraction acide dans les deux classes de particules PM-10 et PM-3 est illustrée en figure 22. Dans cette figure 22, les composés de la fraction acide désigné par "autres" se rapportent en général au carbone organique et élémentaire, aux minéraux insolubles (Si, Al, etc.) et autres composés solubles tel que le NaCl (Aérosol marin) [13].

L'ampleur de cette fraction acide et son enrichissement dans les PM-3 ont été aussi observées dans d'autres régions comme en Californie par exemple [18].

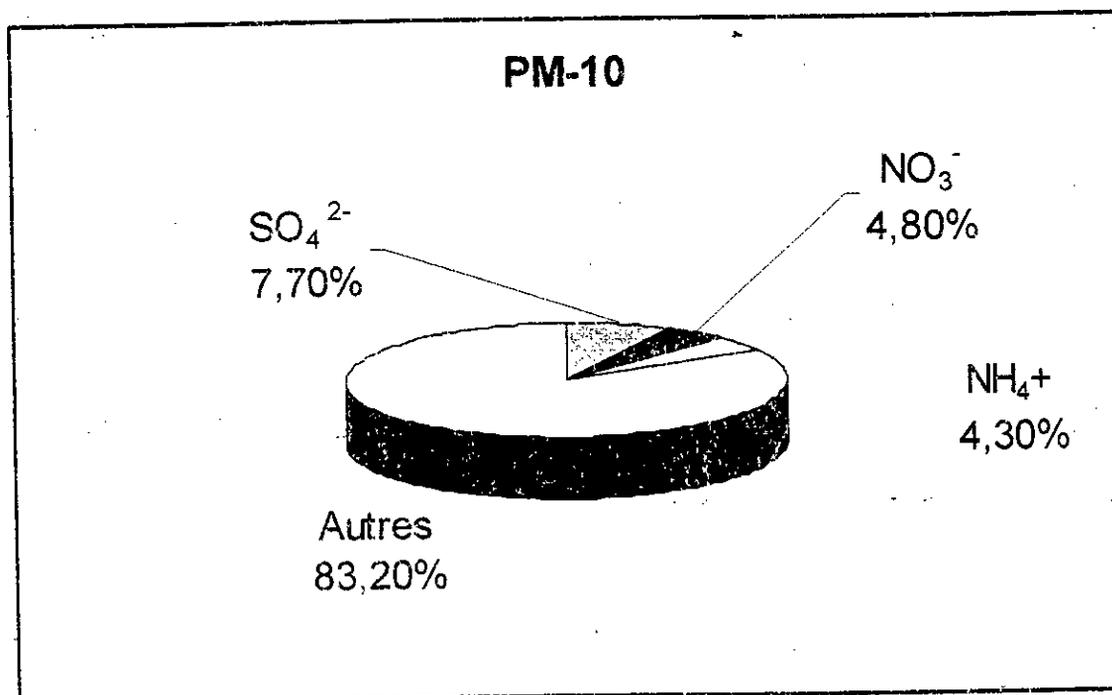
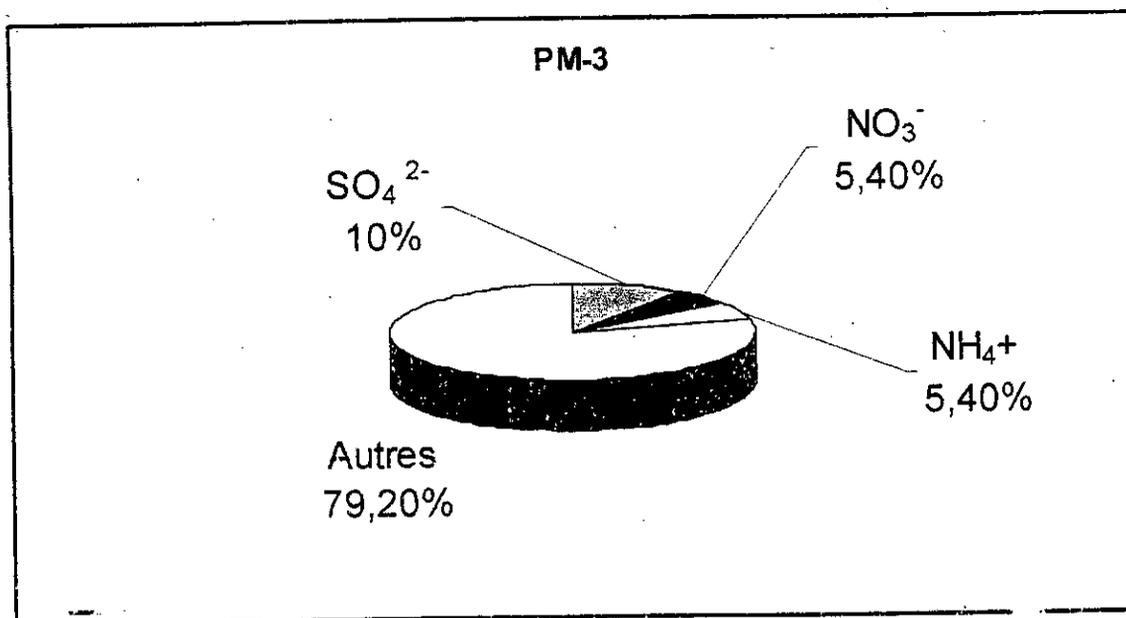


Figure 22 : Composition de l'aérosol acide dans les PM-3 et PM-10

Il faut signaler ici que la fraction ammonium dans la composition de l'aérosol acide dans les PM-10 peut être légèrement différente de celle présentée en figure 22.

En effet certains auteurs qui ont mené des études approfondies sur l'aérosol acide [23-26] suggèrent que dans le cas des PM-10, les particules de nitrates ne se trouvent pas

entièrement sous forme de NH_4NO_3 , mais surtout sous forme de NaNO_3 et ce particulièrement lorsque l'étude est effectuée en zone côtière comme c'est le cas de notre travail.

Ainsi d'après ces études et conformément à la répartition granulométrique de NO_3^- que nous avons déterminée (paragraphe VII.2.2, page 63), les nitrates se trouvent majoritairement sous forme de:

- NH_4NO_3 dans les particules de diamètre inférieur à $3 \mu\text{m}$.

- NaNO_3 dans les particules grossières $3 < d < 10 \mu\text{m}$.

Il en résulte que dans les PM-10, la fraction massique en NH_4^+ sera inférieure à celle mentionnée en figure 22.

Dans le cas extrême où dans la fraction grossière ($3 < d < 10 \mu\text{m}$) tout le nitrate est sous forme de NaNO_3 , l'aérosol acide des PM-10 contiendrait 2,8% de NH_4^+ au lieu des 4,3% calculés sans l'influence du sel marin.

Une comparaison des teneurs atmosphériques des composés de l'aérosol acide montre que les teneurs en sulfates sont, quelque soit la classe granulométrique, généralement supérieures à celles du nitrate.

A Alger, au site étudié, le rapport $[\text{SO}_4^{2-}] \text{PM-10} / [\text{NO}_3^-] \text{PM-10}$ s'élève à 1,8. Dans les PM-3, il est de l'ordre de 2,1. Dans des études effectuées au Canada, ces rapports s'élèvent à 2,4 et 3,2 dans les PM-10 et PM-3 respectivement [67].

Comme en Algérie, les teneurs urbaines en polluant gazeux SO_2 sont généralement faibles (Le charbon n'est pas utilisé comme combustible, le pétrole et gaz naturel algériens ne sont pas riches en soufre), l'apport du sulfate par voie secondaire (transformation photochimique de SO_2 en SO_4^{2-}) ne devrait pas être très important. Il en résulte alors une teneur atmosphérique en sulfate global (primaire et secondaire) qui n'est pas excessivement élevée. ceci explique aussi le fait que le rapport $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{NO}_3^-]$ est relativement faible par rapport à celui rencontré dans d'autres pays [67]. Il faut aussi signaler que dans le cas de notre site qui est proche de la côte, le faible taux de sulfate secondaire serait en partie composé par le sulfate marin. Des études rapportent en effet qu'en site côtier, 25% du sulfate contenu dans la fraction 3 à $10 \mu\text{m}$ est d'origine marine [18].

Pour situer, en terme de pollution acide, le cas d'Alger, une comparaison des teneurs mesurés dans d'autres régions est présentée en tableau 8,

Cette comparaison montre qu'à Alger, les teneurs atmosphériques en SO_4^{2-} et NO_3^- véhiculés aussi bien par les PM-10 que par les PM-3, sont du même ordre de grandeur, voire un peu plus faibles que celles qu'on rencontre habituellement dans les grandes agglomérations urbaines.

Tableau 8 : Teneurs en sulfates et nitrates mesurées dans certaines villes

Année	Région	SO ₄ ⁻ (µg/m ³)		NO ₃ ⁻ (µg/m ³)		Observations	Réf
		PM-10	PM-2,5	PM-10	PM-2,5		
Janv. 82 à Mai 83	Site d'Ivry Paris	6	-	2,2 (40)		Banlieue sud de Paris	[71]
1977- 1981	Centre de Paris	12,3	-	-	-	Site urbain	[72]
1992- 1995	Pays bas	Moy=3,7 P 90=10,3 Max=15,5	-	Moy=2,1 P-90=5,4 Max=7,7	-	Site urbain	[55]
1992- 1995	Pays bas	Moy=3,5 P 90=10,2 Max=17,9	-	Moy=2,2 P 90=5,5 Max=7,2	-	Site non urbain	[47]
Oct 92 à Sept 93	Centre Oporto, Portugal	7,2	PM10 =4,5	3,0		Site urbain	[73]
Août 82 à fév 83	Lewes à côté de la côte atlantique	6,6	6,3	0,7	-	-	[74]
Mars à juil 85	Toulouse	3,1 (1,0-12,0)	-	3,4 (0,6-14,6)	-	Site urbain	[75]
Sept 85 à mars 86		6,7 (0,5-20,5)		5,2 (1,0-24,0)			
1984- 1994	Edmonton (Canada)	1,6 (0,1-12,6) P50=1,3	1,4 (0,01-11,1) P50=1,0	0,7 P50=0,4	0,5 P50=0,2	Site urbain	[67]
1984- 1994	Calgary (Canada)	1,8 (0,1-18,9) P50=1,3	1,5 (0,1-16) P50=1	0,7 P50=0,4	0,5 P50=0,2	Site urbain	
1988- 1991	Site au nord Américain	7	-	2,3	-		[20]
20 Juil à 10 Aout 94	Corée	TSP 12,1	8,4 (1,3-32,5)	TSP 1,8 (0,6-3,6)	0,9 (1,3-3,2)	Site marin teneurs mesurées dans les particules totales en suspension	[57]
1989	Santa BARBARA	3,4		3		Site marin	[18]

Suite tableau 8

Août 90 à fév 92	Tsushima (Japon)	Moy=7,7 Max=38,6		Moy=1,2 Max=15,9		Site marin à 380 de hauteur	[60]
1990- 1992	Kyushu (Japon)	Moy=5,5		Moy=3,0		Site rural	[61]
1990	Mexico		6,1		1,2	Site de proximité	[76]
Présente étude	Alger	Moy=5,0 (1,9 - 12,1)	Moy=4,4 (2,4 - 6,6)	Moy=3,6 (0,3 - 8,8)	Moy=2,6 (0,8 - 5,5)	Site de proximité	

VII.2.4- Corrélation entre les composés acides et les particules qui les véhiculent

Afin de mettre en évidence d'éventuelles relations entre les teneurs atmosphériques des particules et celles des composés de l'aérosol acide, nous avons étudié les corrélations suivantes :

- $SO_4^{2-} (PM-10) / PM-10$
- $NO_3^- (PM-10) / PM-10$
- $SO_4^{2-} (PM-3) / PM-3$
- $NO_3^- (PM-3) / PM-3$
- $SO_4^{2-} (PM-10) / NO_3^- (PM-10)$
- $SO_4^{2-} (PM-3) / NO_3^- (PM-3)$

Les figures 23 à 26 illustrent graphiquement l'évolution des espèces ioniques en fonction des PM-10 et PM-3. Les figures 27 et 28 présentent les corrélations entre les deux espèces ioniques de l'aérosol acide avec les deux classes de particules PM-10 et PM-3.

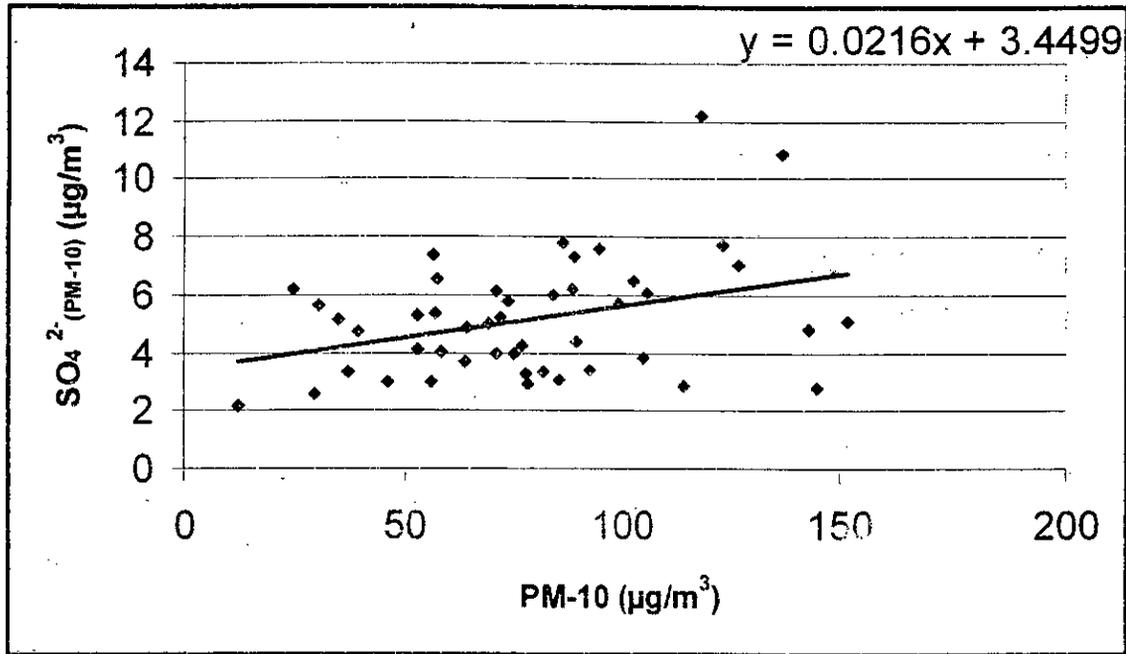


Figure 23 : Corrélation entre les teneurs en sulfates dans les PM-10 et les PM-10

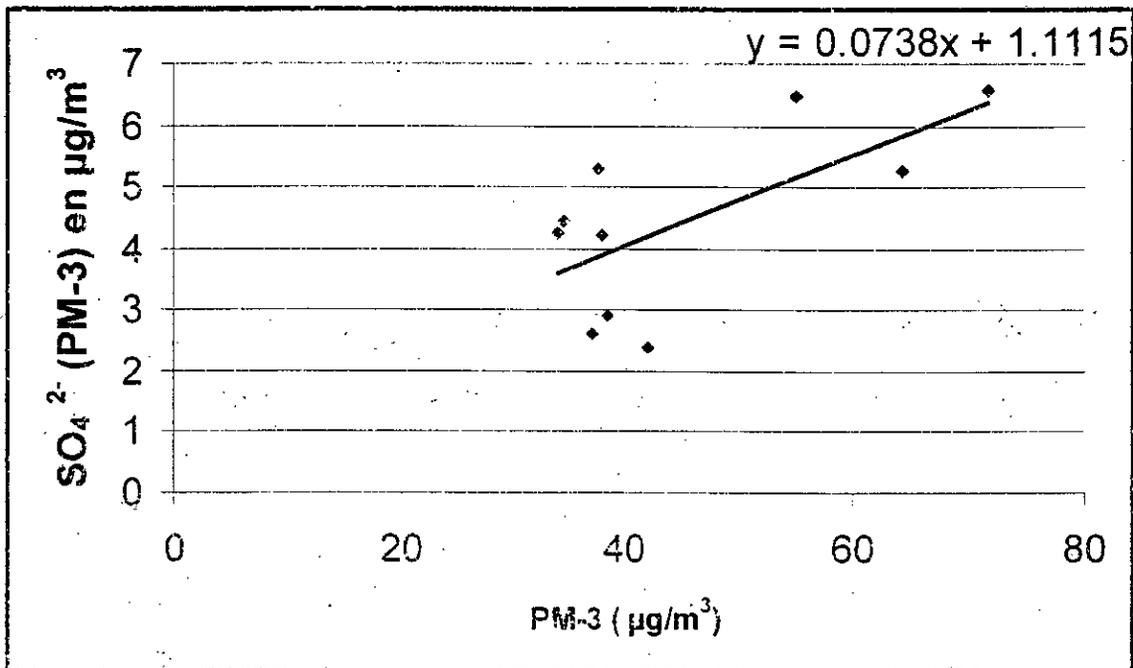


Figure 24 : Corrélation entre les teneurs en sulfates dans les PM-3 et les teneurs en PM-3

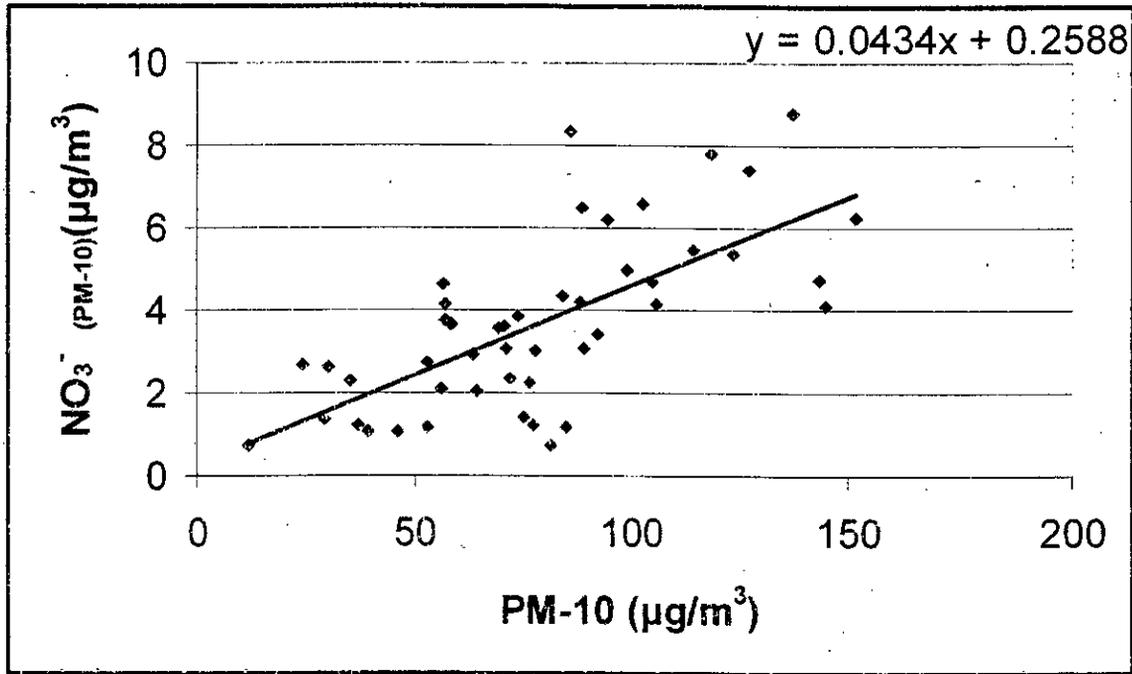


Figure 25 : Corrélation entre les teneurs en nitrates dans les PM-10 et les PM-10

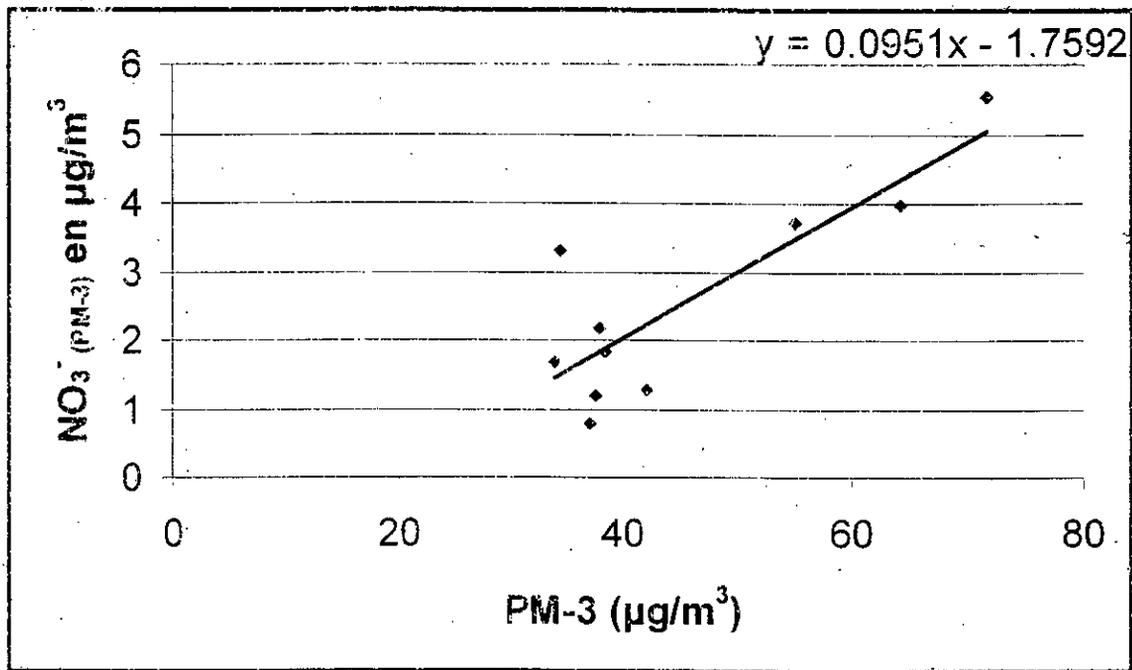


Figure 26 : Corrélation entre les teneurs en nitrates dans les PM-3 et les PM-3

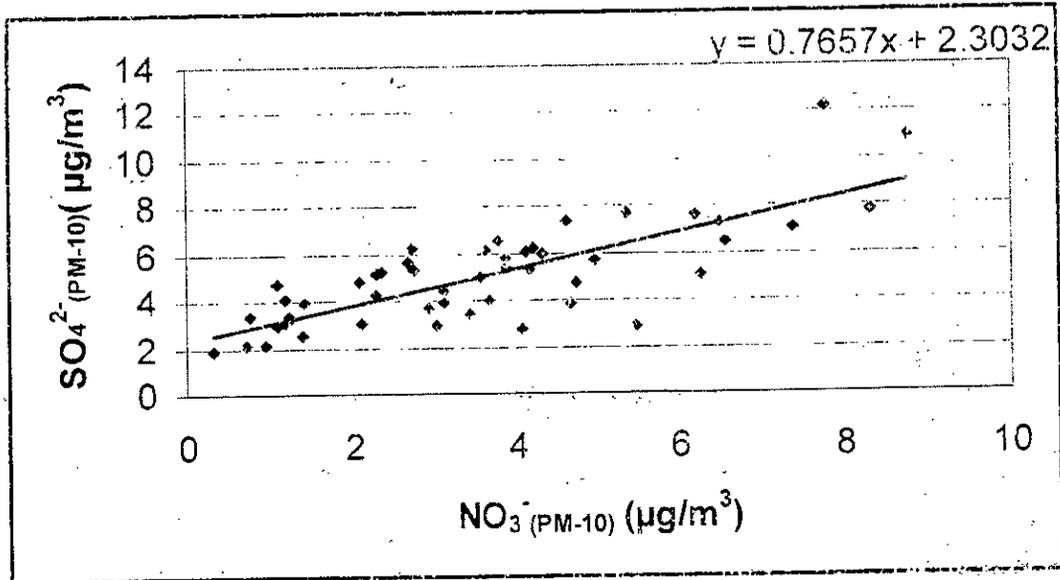


Figure 27 : Corrélation SO_4^{2-} (PM-10) et NO_3^- (PM-10)

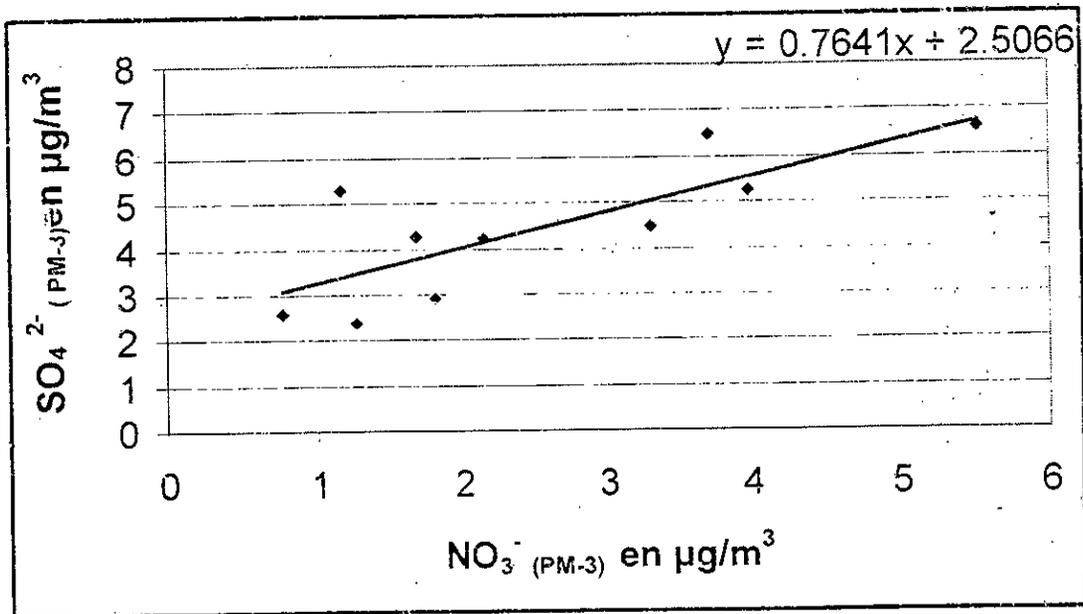


Figure 28 : Corrélation SO_4^{2-} (PM-3) et NO_3^- (PM-3)

Les coefficients de corrélations linéaires ainsi obtenus sont résumés sous forme de matrice en tableau 9.

Tableau 9 : Coefficients de corrélation

	SO ₄ ²⁻ (PM-10)	NO ₃ ⁻ (PM-10)	PM-10	SO ₄ ²⁻ (PM-3)	NO ₃ ⁻ (PM-3)	PM-3
SO ₄ ²⁻ (PM-10)	1	0,78 (50)	0,35(50)			
NO ₃ ⁻ (PM-10)		1	0,69(50)			
PM-10			1			
SO ₄ ²⁻ (PM-3)				1	0,78 (10)	0,67 (10)
NO ₃ ⁻ (PM-3)					1	0,84 (10)
PM-3						1

(50) et (10) représentent le nombre de couples de valeurs.

Ces résultats montrent qu'il existe pour certains couples des corrélations plus ou moins significatives, les meilleures corrélations sont obtenus dans le cas de :

$$\text{NO}_3^- \text{ (PM-3) / PM-3} \quad R= 0,84$$

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ (PM-3) / NO}_3^- \text{ (PM-3)} \quad R= 0,78$$

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ (PM-10) / NO}_3^- \text{ (PM-10)} \quad R= 0,78$$

Il en résulte et conformément à la distribution granulométrique des sulfates et nitrates trouvée précédemment, que l'aérosol acide peut être bien décrit par les particules fines.

On constate par ailleurs, que dans le cas des PM-3 et PM-10 et au site étudié, une teneur élevée en sulfates implique aussi une teneur élevée en nitrate, ces résultats n'étaient pas prévisibles du fait que les deux particules acides n'ont pas la même origine. Les nitrates proviennent majoritairement des NO_x du trafic routier alors que ce n'est généralement pas le cas des sulfates.

VII.3- Etude des chlorures atmosphériques

Il est connu que les chlorures rencontrés dans la basse atmosphère sont liés à l'aérosol marin [25, 73, 77]. Il a été mentionné qu'en zone côtière, comme c'est le cas du site étudié dans ce travail, cet aérosol marin peut influencer sur la composition chimique de l'aérosol acide (paragraphe II.7. page 22). Il y a en effet transformation des particules NaCl en HCl et formation de particules de NaNO_3 d'après la réaction N° 1. Cette réaction de perte de Cl^- dans l'aérosol particulaire est connue dans la littérature anglo-saxonne sous le nom de "Cl⁻ loss réaction" [23-25].

Les nitrates sous forme de sel de sodium formés par cette réaction vont se retrouver dans les PM-10 et non dans les PM-2,5 comme c'est le cas des nitrates sous forme de sel d'ammonium [22]

Aussi et au vu de ces considérations, nous avons jugé utile d'inclure dans ce travail sur l'aérosol acide l'étude des chlorures atmosphériques.

Les chlorures atmosphériques ont été analysés dans la fraction soluble par chromatographie ionique en même temps que les sulfates et nitrates.

VII.3.1- Evaluation des teneurs atmosphériques en chlorures véhiculés par les PM-10 et PM-3

L'analyse des 50 échantillons, collectés pendant les trois campagnes de mesure permet de tracer l'évolution temporelle des teneurs en chlorures dans les PM-10 et celle de leurs fractions massiques correspondantes qui sont illustrées respectivement en figure 29 et 30. Celles des chlorures collectés simultanément dans les PM-10 et PM-3 sont présentées en figure 31 et figure 32.

Le tableau N° 10 résume les teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des PM-10, du chlorure qui leur est associé ainsi que sa fraction massique. Le chlorure des PM-3 et sa fraction massique sont résumés en tableau N° 11.

Tableau 10 : Teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des PM-10, du chlorure et ses fractions massiques

Paramètres	PM-10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Chlorure ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fraction massique du Chlorures (%)
Maximum	151,7	11,8	20,7
Moyenne	78,8	3,2	5,3
Minimum	12	1	1,2
Ecart-type	33,3	1,9	4,2

Tableau 11 : Teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des PM-3, du chlorure et fractions massiques du chlorure

Paramètres	PM-3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Chlorure ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fraction massique du chlorure (%)
Maximum	71,5	4,3	12,4
Moyenne	45,2	3	6,9
Minimum	33,9	2,3	4,3
Ecart-type	13,5	0,7	2,3

Dans les PM-10, les teneurs en chlorures atmosphériques varient de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à $11,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La teneur moyenne s'élève à $3,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Celles des chlorures associés aux PM-3 oscillent entre $2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La valeur moyenne atteint $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Les fractions massiques données en tableaux 10 et 11 indiquent que les chlorures sont plus abondants dans la fraction alvéolaire, les PM-3, ils y contribuent respectivement à 6,9 % des PM-3 et à 5,3 % des PM-10.

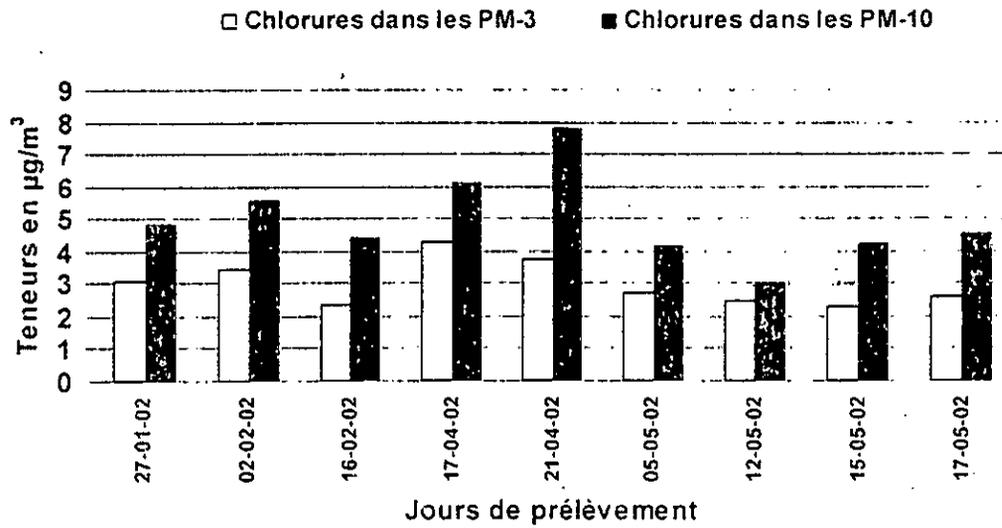


Figure 31 : Evolution temporelle des teneurs en chlorures mesurés dans les PM-10 et PM-3 prélevés simultanément

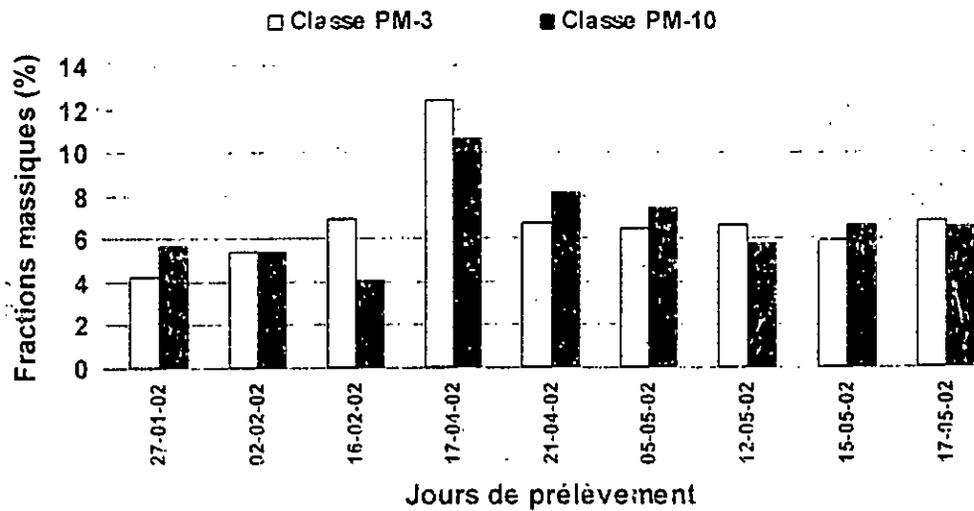


Figure 32 : Evolution temporelle des fractions massiques des chlorures associés aux PM-10 et PM-3

L'examen du rapport des teneurs en chlorures dans les PM-3 et PM-10 donne :

$Cl^-_{(PM-3)} / Cl^-_{(PM-10)} = 0.62$. Ce résultat signifie que 62 % des chlorures ont un diamètre inférieur à 3 μm (figure 33).

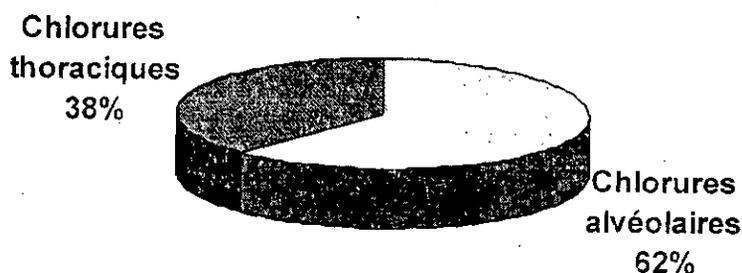


Figure 33: Distribution des chlorures sur les fractions alvéolaires (PM-3) et thoracique PM- (3-10)

Cette distribution granulométrique est surprenante car les chlorures qui proviennent essentiellement de l'aérosol marin n'ont pas une granulométrie fine c'est-à-dire que l'essentiel des Cl^- devrait normalement se répartir sur la fraction thoracique (Particules grossières de diamètre compris entre 3 et 10 μm).

Ce résultat où la fraction PM-10 est appauvrie en chlorures particuliers ne peut être expliqué que par le phénomène de perte de Cl^- par réaction de $NaCl$ avec HNO_3 (Cl^- - loss réaction). D'après cette réaction une partie des chlorures sous forme de particules grossières de $NaCl$ est transformé en HCl gazeux sous l'action de HNO_3 existant dans l'aérosol acide. Il en résulte alors une sensible diminution des Cl^- dans la fraction de particules de granulométrie grossière.

Pour confirmer cette hypothèse il aurait fallu étudié le rapport Cl^-/Na^+ qui régit l'aérosol marin. S'il y a perte de Cl^- le rapport dans l'aérosol collecté est plus faible que le rapport Cl^-/Na^+ qui régit l'aérosol marin.

Pour des raisons liés à des difficultés d'accès aux appareils analytiques (spectromètre d'absorption atomique ou XRF, etc.), nous n'avons pas pu analyser le Na^+ .

L'étude des facteurs de corrélations entre les Cl^- et les autres espèces chimiques étudiés (SO_4^{2-} et NO_3^-) n'a pas abouti à des corrélations significatives. Ce résultat est compatible avec le fait que les chlorures (aérosol marin) et les sulfates et nitrates (Aérosol secondaire) sont de sources différentes.

VII.3.2-Comparaison des teneurs en chlorures mesurées dans certaines villes

L'examen des teneurs en chlorures rapportées par la bibliographie (tableau N°12) montre que nous nous trouvons dans une situation caractéristique d'un site urbain influencé par l'aérosol marin situé à moins de deux Km de la côte. Etant très bien ventilé, le site étudié est balayé fréquemment par la brise marine.

Le tableau 12: Teneurs en chlorures dans certaines villes dans le monde

Année	Région	Cl^- ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Observation	Réf.
		PM-2.5	PM-10	TSP		
20 juill. à 10 Août 1994	Corée	Moy=1 Min=0,7 Max=2,7		Moy=3,2 Min= 0,03 Max= 7,2	Site marin	[57]
Oct. 92 à Sept 93	Centre Oporto, Portugal		Moy =2,3		Site urbain	[73]
1990- 1992	Kyushu (Japon)		Moy=2,1		Site rural	[61]
Août 90 à fév 92	Tsushima (Japon)		Moy=1,2 Max=7,9		Site marin à 380 m de hauteur	[60]
1990	Mexico	0,9			Site de proximité	[76]
Présente étude	Alger	Moy=3,0 (2,3 - 4,3)	Moy=3,2 (1 - 11,8)		Site marin Proche de la côte	

Conclusion

CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons dans une première étape pu rassembler un certain nombre de données bibliographiques qui constituent un fond documentaire très utile pour les études futures, par ailleurs, le travail expérimental nous a permis de nous familiariser avec la technique de la chromatographie ionique.

Les résultats obtenus nous ont permis d'évaluer dans l'agglomération d'Alger l'ampleur de la pollution acide associée aux particules fines en suspension dans l'air. En ce site urbain de proximité influencé par les émissions du trafic routier, nous avons caractérisé l'aérosol acide et quantifié les teneurs atmosphériques en sulfates et nitrates particuliers véhiculés par les particules inhalables (PM-10) et alvéolaires (PM-3), aérosols fins très nocifs pour la santé et à l'origine d'une vaste gamme d'effets écologiques.

Dans les PM-10, les teneurs moyennes en sulfates et nitrates relevés durant cette étude s'élèvent respectivement à $5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et à $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En pourcentage massique, l'aérosol acide (sulfates + nitrates + ammonium) constitue environ 17 % des PM-10. Dans les PM-3, les teneurs atmosphériques en sulfates et nitrates diminuent légèrement mais leur fraction massique augmente. La fraction alvéolaire est ainsi plus riche en aérosol acide.

L'étude de la répartition granulométrique des particules acides montre que la composante acide des particules en suspension est constituée majoritairement de particules fines de diamètre inférieur à $3 \mu\text{m}$ pouvant atteindre les voies terminales du système respiratoire. On constate en effet que 80 % des sulfates et 60 % des nitrates se répartissent dans la classe PM-3. On note par ailleurs que dans les deux classes granulométriques, le rapport $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ est supérieur à l'unité.

L'étude de la répartition granulométrique des particules de nitrates nous a permis de discuter l'influence de l'aérosol marin sur la composition de l'aérosol acide en ce site côtier. L'étude a par ailleurs montré qu'il existe des corrélations intéressantes entre les différents paramètres mesurés, en particulier entre les sulfates et les nitrates.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons évalué les ions Cl^- qui ne sont certes pas nocifs pour la santé mais qui exercent des interactions sur l'aérosol acide. Les teneurs en chlorures observées dans les deux classes granulométriques nous incitent à supposer que l'aérosol marin réagit effectivement avec le HNO_3 de l'aérosol acide pour former du gaz HCl diminuant par là la teneurs des chlorures particulaires dans les PM_{10} .

Globalement on peut conclure qu'à Alger la pollution de l'air par les particules fines est préoccupante de part son ampleur et de part les caractéristiques physico-chimiques de la composante acide qu'elle véhicule. Une attention particulière devrait lui être accordée. Un suivi continu de l'évolution de la situation doit être réalisé et des mesures préventives sont à prendre (diminution des teneurs en soufre dans les carburants, réduction des NO_x du trafic routier par pots catalytiques etc.).

Par ailleurs, et pour mieux comprendre la chimie des aérosols acides, il est utile de poursuivre ces études par la détermination de tous les cations solubles (NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+}) et l'évaluation des espèces gazeuses de l'aérosol acide, notamment l'acide nitrique HNO_3 .

Bibliographie

- [1] Chiron M., Quenel P. et Zmirau D., *La pollution atmosphérique d'origine automobile et la santé publique*, *Poll. Atmos.*, janvier-mars, pp. 41-52, 1997.
- [2] Janssen N. A., Van Mansom D.F.M., Vanderjagd K., Harsema H. and Hoek G., *Mass concentration and elemental composition of airborne particulate matter at street and background locations*, *Atmos. Environ.* vol. 31, N° 8, pp. 1185-1193, 1997.
- [3] Schroeder w.H., *Toxic trace elements associated with airborne particulate matter*, *J. Air. Pollut. Control Assoc.*, 37,11, pp.1267-1285, 1987.
- [4] Dockery D.W., Pope C. A., Xu X., Spengler J.D., *An association between air pollution and mortality in six US cities*, *N. Eng. J. Med.*, 329, pp.1753-1759, 1993.
- [5] Poppe C.A., Thun M.J., Namboodira M., *Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults*, *Am. J. Respir. crit. Care Med.*, vol. 151, N°3, pp. 669-674, 1995.
- [6] Butler J.D., *Air pollution chemistry*, academic press, London, 1979.
- [7] <http://www.lung.ca/fr/can>, *Inquiétude sur la santé*, Association pulmonaire du canada, 2001.
- [8] Environnement Canada, *échantillonnage et analyse des sulfates et des nitrates en suspension dans l'air, examen des travaux publiés et synthèses des données disponibles*, Québec, mars 1981.
- [9] Association pour la prévention de la pollution atmosphérique. *La pollution de l'air*, Besançon (France) 1998.
- [10] <http://www.citepea.org/pollution/sources.htm>, *Sources de pollution*, mars 2004.
- [11] Association suisse des véhicules routiers électriques et efficaces, *Clean drive: polluants atmosphériques*, 2004. info@citepa.org.
- [12] <http://www.k surf.net/~pollution 2000/la dispersion.htm>. *Dispersion des polluants 2000*.
- [13] Environnement canada, *Les particules de l'air ambiant, vue d'ensemble*, Québec, 1998.
- [14] Rapport établi par l'organisation météorologique mondiale (OMM) et le secrétariat de la CEE, *Effets des composés sulfureux et d'autres polluants atmosphériques sur la visibilité*, 1982.

- [15] Masclat P. et Cochier M., *L'aérosol atmosphérique, caractéristiques physico-chimiques*, *Analysis Magazine*, 26, N°29, pp. 11-17, 1998.
- [16] Gibbics A., Gerther A. W., Sagebiel J.C. and Dippel W.A., *On road particulate matter (PM-2,5 and PM-10) emissions in the supulveda tunnel, Los Angeles, California*, *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp. 1054-1063, 2001.
- [17] Zannetti P., *Air pollution modelling theories, computational methods and available software*, *computational mechanics publication*, 1990.
- [18] Chow Judith C., Watson John G. and Lowenthal Douglas H., *Sources and chemistry of PM-10 aerosol in Santa Barbara county*, *Atmos. Environ.* vol. 30, N° 9, pp. 1489-1499, 1996.
- [19] Sweetand Clyde W., Donald F., *Short communication summary and analysis of available PM-2,5 measurements in Illinois*, *Atmos. Environ.* vol.32, N° 6, pp. 1129-1133, 1998.
- [20] Spenglerl John D., Koutratis Petros, Dockery Douglas W., Raizenne Marc and Speize Frank E., *Health effects of acid aerosols on north american children: air pollution exposures*, *Environ. Health Perspect.*, vol. 104, N° 5, may 1996.
- [21] Kiyochi Matsumoto, Ippinagao and Hiroshi Tanaka, *Seasonal characteristics of organic and inorganic species and their size distributions in atmospheric aerosols over the northwest pacific ocean*, *Atmos. Environ.* vol. 32, n° 11, pp. 1931-1946, 1998.
- [22] Chow J. C., Watson J. G. and Zhiquiangu, *Analysis of PM-2,5 and PM-10 at regionally representatives locations during STVAQS, Auspex*, *Atmos. Environ.*, vol.30, N°12, pp. 2079-2112, 1996.
- [23] Akira Utsunomiya and Shinji Wakamatsu, *Temperature and humidity dependence on aerosol composition in the northern Kyushu, Japan*, *Atmos. Environ.*, vol.30, N°13, pp. 2379-2386, 1996.
- [24] Hildeman L.M., Russel A.G. and Gass G.R., *Ammonia and nitric acid concentrations in equilibrium with atmospheric aerosols: experiment vs theory*, *Atmos. Environ.*, vol.18, N° 9, pp.1737-1750, 1984.
- [25] Kanstantinos elefthriadis, *Atmospheric aerosol and gaseous species in Athens, Greece*, *Atmos. Environ.*, vol.32, N°12, pp. 2183-2191, 1998.
- [26] Shinji Wakamatsu, Akira Utsunomiya and Jun Suk Han, *Seasonal variation in atmospheric aerosols concentration covering northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea*, *Atmos. Environ.*, vol.30, N°13, PP.2343-2354, 1996.
- [27] Airparif, *Surveillance de la qualité de l'air de l'Ile de France. les particules très fines, une pollution qui a pris du poids, actualité n° 1, avril 1998.*

- [28] Bates D.V., Baker Anderson M. and Sizto R., *Asthma attack periodicity: a study of hospital emergency visits in Vancouver*, *Environ. Res.*, 451, pp. 51-70, 1990.
- [29] Schwartz J., Slater D. and Larson T.V., *Particulate air pollution and hospital emergency room visits for asthma in Seattle*, *Am. Rev. Respir. Dis.*, 147, pp.826-831, 1993.
- [30] Bates D.V., Sizto R., *Air pollution and hospital admissions in southern Ontario: the acid summer haze effect*, *Environ. Res.*, 43, pp.317-331, 1987.
- [31] Pope C.A., *Respiratory hospital admission associated with PM-10 pollution in Utah, Salt lake and Cache valleys*, *Envir. Health*, 46, pp.90-107, 1991.
- [32] Thurston G.D. and Kinney P.L., *A multi-year study of air pollution and respiratory hospital admissions in three New York State metropolitan areas: result of 1988 and 1989 summers, J. exposure analysis. Envir. Epidemiol.*, vol.2, pp.429-450, 1992.
- [33] Burnett R.T., Dales R.E. and Raizenne M.E., *Effects of low ambient levels of ozone and sulfates on the frequency of respiratory admission to Ontario hospitals*, *Environ. Res.*, 65, pp. 192-194, 1994.
- [34] Schwartz J., *Air pollution and daily mortality: a review and meta-analysis*, *Environ. Res.*, 64, pp. 36-52, 1994.
- [35] Schwartz J. and Morris R., *Air pollution and hospital admissions for cardiovascular disease in Detroit, Michigan*, *Am. J. Epidemiol.*, vol.142; pp.23-35, 1995.
- [36] http://www.santé.gouv.fr/htm/actu/pollution/effets_01.htm, *Politiques publiques, pollution atmosphérique et santé: poursuivre la réduction des risques*, juin 2000.
- [37] Burnett Richar T., Robert Dales and Daniel Krewski, *Association between ambient particulate sulfates and admissions to Ontario hospitals for cardiac and respiratory diseases*, *Am. J. Epidemiol.*, vol.142, N°1, 1995.
- [38] Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysages (OFEFP), *Particules en suspension, mesure et évaluation des effets sur la santé. cahier de l'environnement*, N° 270, pp.51-62, 1996.
- [39] Elichegaray Cristian, *Aérosols et visibilité, aérosols et climat. poll. Atmos.*, janvier-mars 1990.
- [40] Weiss R.E., Waggoner A.P., Charison R.J. and Ahlquist N.C., *Sulfate aerosol. its geographical extent in the Midwestern and southern united states*, *Science* 195, pp.979-982, 1977.
- [41] Fernman M.a., Wolff G.t. and Kelly N.A., *The nature and sources of haze in the shenandoah valley/bleue ridge Mountain areas*, *J. Air. Pollut.Control Assoc.*, 31, pp. 1074-1082, 1986.

- [42] Colls, *Air pollution, an introduction*, ed E and Spon F.N., London, 1997.
- [43] Stern Arthur, *Air pollutants, their transformation and transport, volume 1, third edition*, London 1976.
- [44] Megie G., *Les modifications chimiques de l'atmosphère et leurs effets sur l'environnement*, *Poll. Atmos.*, pp. 5-24, Janvier-mars 1988.
- [45] Stern C., *Air pollution, vol.VI, acad. press, London, 1986.*
- [46] Francois Ramade, *Elément d'écologie- écologie appliquée - action de l'homme sur la biosphère*, M.C. Graw Hill, Paris 1982.
- [47] Coviaux F. Petit, Person A. et Le Moullec Y., *Connaissance atmosphérique en milieu urbain*, *Poll. Atmos.*, pp. 21-30, Janvier-mars, 1990.
- [48] Kerbachi R., *Cours de pollution atmosphérique 5^{ème} année, ENP, Alger, 2002.*
- [49] Shaw R., *La pollution par les particules atmosphériques, pour la science*, pp 7-9, octobre 1987.
- [50] Renoux A. et Borlaud D., *Les aérosols: physique et méthodologie. Techniques et documentation*, Paris, 1998.
- [51] Ikawa K.O., *Trace analysis atmospheric*, edition John wiley and Sons, London, 1997.
- [52] Stelson A.W. and Seinfeld J.H., *Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant*, *Atmos. Environ.*, 16, pp.983-992, 1982.
- [53] Carmichall Gregory R., Yang Zhang and Li-Ling Chen, *Seasonal variation of aerosol composition at Cheju island. Korea*, *Atmos. Environ.* vol. 30, N°13, pp. 2407-2416, 1996.
- [54] Russel Armistead G. and Cass Glen R., *Acquisition of regional air quality model validation data for nitrate, sulfates, ammonium ion and their precursors*, *Atmos. Environ.*, vol 18, N° 9, pp. 1815-1827, 1984.
- [55] Harrison Roy M., Deacon Andrew R. and Jonnes Marcus R, *Sources and processes affecting concentrations of PM-10 and PM-2.5 particulate matter in Birmingham (U.K)*, *Atmos. Environ.*, vol.31, N° 24, pp. 4103-4117, 1997.
- [56] Chuen Jinn Tsai and Shuang Neng, *Artifacts of ionic species for HI-VOL PM-10 and PM-10 dichotomous samplers*, *Atmos. Environ.* vol 32, n°9, pp 1605-1613, 1998.
- [57] Yong Pyokim, Yong Hoon Lee and Nam Jun Baik, *Summertime characteristics of aerosol composition at cheju island, Korea*, *Atmos. Environ.* vol 32, No 22 pp. 3905-3915, 1998.

- [58] Vanderzee Saskia C., Gerard Hoek, Hendrik Harssema and Bert Brunekreef, Characterization of particulate air pollution in urban and non urban areas in the Netherlands, *Atmos. Environ.*, vol32, No 21 pp. 3717-3729, 1998.
- [59] Anlauf K.G. and Weibe H.A., Characterization of several integrative sampling methods for nitric acid, sulfur dioxide and atmospheric particles, *J. Air. Pollut. Control Assoc.*, 36, pp.715-723, 1986.
- [60] Hitzenberger R. and Puxbaum H., Comparisons of the measured and calculated specific absorption coefficients for urban aerosol samples in Vienna, *aerosol Sci. Technol.*, 18, pp.323-345, 1993.
- [61] Hitzenberger R., Berner A., Giebl H. and Kromp R., Contribution of carbonaceous material to cloud condensation nuclei concentrations in European background (Mt. Sonnblick) and urban (Vienna) aerosols, *Atmos. Environ.*, 33, pp. 2647-2659, 1999.
- [62] Environnement Canada, methode N° 6.3/3.0/M: determination of anions and cations on multi(3)-ion chromatography system. [http://www.carleton.ca/~rburk/ea2000/for information on enviroanalysis 2000, May2000](http://www.carleton.ca/~rburk/ea2000/for%20information%20on%20enviroanalysis%202000,%20May2000).
- [63] Rodier Jean, *L'analyse de l'eau: eau naturelles, eau résiduaires, eau de mer*, 7^{ème} édit, Dunod, Paris 1984.
- [64] Cornell S.E., Jickells T.D and Thornton C.A., Urea in rainwater and atmospheric aerosol, *Atmos. Environ.* vol. 32, n° 11, pp. 1903-1910, 1998.
- [65] Kerchich Y., *Etude de la pollution de l'air par les particules fines (les PM-10) et les métaux lourds qui leur sont associés à Alger*, thèse de magister, ENP, Alger, 2003.
- [66] Chan Y.C., Simpson R. W., Mcteachinsh G. H. and Vowles P.D., Characterization of chemical species in PM-2,5 and PM-10 aerosols in brisbane, australia, *Atmos. Environ.* vol.31, N° 22, pp. 3773-3785, 1997.
- [67] Cheng L. , Sandhu H. S, Angle R. P. and Myrick R. H., Characteristics of inhalable particulate matter in Alberta cities, *Atmos. Environ.* vol.32, N° 22, pp. 3835-3844, 1998.
- [68] Azri C., *Etude de la variabilité des constituants de l'aérosol dans la ville de Sfax (Tunisie)*, *poll. Atmos.*, N° 165, janvier-mars 2000, pp. 121-129.
- [69] Sweet Clyde W. and Gatz Donald F., Summary and analysis of available PM-2,5 measurements in illinois, *Atmos. Environ.*, vol 32, No 6, pp. 1129-1133, 1998.
- [70] Solomon Paul A., Theresa Fal and Lyñns Almaunand, Chemical characterisation of PM-10 aerosols collected in the Los Angeles Area, *J. Air. Pollut. Control Assoc.*, 39, 154-163, 1989.

[71] Maffiolo G. et Masnière p., Relations dioxyde de soufre, sulfates, oxyde d'azote, nitrates sur un site semi-urbain, poll. atmos., avril-juin 1985.

[72] le moulec Y., Coviaux F. and Festy B., Daily measurements of atmospheric sulfates in Paris, the sci. total Environ., 23, pp. 387-392, 1982.

[73] Casimiro, Pio, Ramos Maira M. and Armando C. Duarte, Atmospheric aerosol and soiling of external surfaces in an urban environment, Atmos. Environ., vol 32, N° 11 pp. 1979-1989, 1998.

[74] Wolff George T., Kelly Nelson A., Ferman Martin A. and Rruhkosky Martin S., Measurement of sulfur oxides, nitrogen oxides, haze and fine particles at rural site on the atlantic coast. J. Air. Pollut. Control Assoc., 36, pp. 585-591, 1986.

[75] Giroux Michel, Esclassan Jean, Arnaud catherine and Jacqueschate Jean, Analysis of levels of nitrates and derivatives of ammonia in an urban atmosphere. Sci. total environ., 197. 247-254, 1997.

[76] Vega E. and Garcia I., Application of a chemical-mass balance receptor model to respirable particulate matter in Mexico-cities, j. a. w. m. a, vol. 47, pp. 524-529, 1997.

[77] Huges L.S., Evolution of atmospheric particles along trajectories crossing the Los Angeles Basin, Environ. Sci. Technol., vol. 34, N° 15, 2000.