

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : Génie de l'Environnement

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de fin d'études

Thème

**Etude des polluants
aromatiques dans l'air
ambient**

Proposé par :

Mr Pr. Kerbachi

Dirigé par :

Mr N. Namane

Etudié par :

Mr Rachid Bouderbala

Promotion 1998

E.N.P 10 Avenue Hassen Badi – El Harrach - Alger

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : Génie de l'Environnement

Projet de fin d'étude

Pour l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat

THEME

Etude
des polluants aromatiques
dans l'air ambiant

Proposé et Dirigé par:

M^r Pr. R. Kerbachi

M^r N. Namane

Etudié par :

M^r Rachid Bouderbala

Promotion : 1998

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

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : Génie de l'Environnement

Projet de fin d'études

Thème

**Etude des polluants
aromatiques dans l'air
ambient**

Proposé par :

Mr Pr. Kerbachi

Dirigé par :

Mr N. Namane

Etudié par :

Mr Rachid Bouderbala

Promotion 1998

E.N.P 10 Avenue Hassen Badi – El Harrach - Alger

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHÈQUE
Ecole Nationale Polytechnique

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : Génie de l'Environnement

Projet de fin d'études

Thème

**Etude des polluants
aromatiques dans l'air
ambient**

Proposé par :
Mr Pr. Kerbachi

Dirigé par :
Mr N. Namane

Etudié par :
Mr Rachid Bouderbala

Promotion 1998

E.N.P 10 Avenue Hassen Badi – El Harrach - Alger

هذا العمل يهدف إلى دراسة التلوث الجوي بالمخروقات العطرية الأحادية والمتعددة الحلقات المرتبطة بالجزئيات
بضواحي محافظة الجزائر الكبرى.
وهي دراسة كمية و نوعية لإيجاد مستويات التلوث بالمخروقات و تجديد مسئوليتها.

Résumé

Le but de ce travail consiste en une étude de la pollution des environs de grand Alger par la matière organique liée aux particules en suspension en visant les HAP.

Une qualitative et quantitative a été faite pour déterminer les niveaux de pollution et les hydrocarbures responsables.

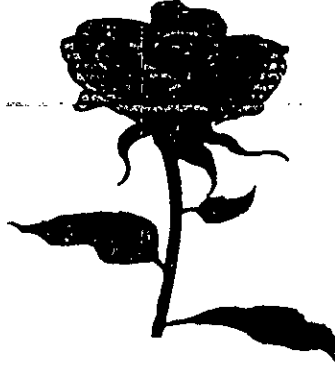
Abstract

The aim of this work is to study the pollution in the airborne of Algiers by the organic compounds adsorbed onto the suspended particules especially the PAH species.

Qualitative and quantitative study was made for determining the step of pollution and characterizing the responsible hydrocarbons.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :
Mes chers parents
Mes frères et sœurs
Toute ma famille
Et à tous ceux qui m'aiment et que j'aime.



Remerciements

Pour leur apport et soutien, je tiens à remercier le Prof. R. Kerbachi et A. Namane qui n'ont jamais cessé de m'orienter et de me prodiguer leurs précieux conseils.

Je tiens également à remercier les membres de jury :

- | | |
|-------------------|---------------|
| - Mr. N. Mameri | Président . |
| - Mr. H. Ghrib | Examineur. |
| - Mm . Bouchtaoui | Examinatrice. |

Je remercie aussi l'équipe du laboratoire de chromatographie du l'IAP de boumerdes et spécialement Mme. Aldjia, ainsi que Dalila du laboratoire de chimie organique fonctionnelle de l'USTHB pour leur aide précieuse dans l'élaboration de cette étude .

Sans oublier l'équipe de pollution atmosphérique : yacine , djamel et hakime pour leur aide et encouragement, Et Mourad de l'INI pour son soutien moral ainsi que Aimad de l'aéroport H.B.

A tous Merci

Sommaire

*Introduction générale1
* Partie théorique2
I Généralité sur les particules atmosphériques3
I-1 Les particules atmosphériques4
I-1-1 Définition et caractéristiques4
I-1-2 Sources d'émissions4
A-Les particules d'origine naturelle4
B-Les particules d'origine anthropogénique5
a-La combustion6
b-Les procès industriels6
c-L'industrie des matériaux de construction6
d L'incinération des déchets6
e- Le trafic routier7
I-2 Les particules de suies8
I-2-1 Caractéristiques générales8
I-2-2 Formation des particules de suies8
I-3 Les émissions particulières dans les flammes de prémélange12
a-conditions d'apparition des suies12
b-Paramètres agissant sur la production des suies12
I-4 Les émissions particulières des moteurs diesels12
I-5 Formation des polluants particuliers dans la combustion des Hydrocarbures14
I-6 Influence des propriétés des carburants sur les émissions16
I-6-1 Effet du taux d'aromatique16
I-7 Nocivité de la phase particulaire19
II Etudes des hydrocarbures aromatiques dans la fraction organique.	
II-1 La composante organique20
II-2 Les hydrocarbures aromatiques24
II-3 Origine des émissions des HAP26
II-4 Intérêt de l'étude des HAP27
II-5 Effet des HAP28

III Chimie et modes de disparition des HAP.

III-1 Chimie des HAP30
III-2 Modes de disparition des HAP particulières31
III-3 Modes de disparition des HAP gazeux33
III-3-1 Réactivités des HAP33
III-3-1-1 Réactivité et formation des dérivés nitros33
III-3-1-2 Cinétique de réaction avec les radicaux OH*36
III-3-1-3 Réaction avec N ₂ O ₅36
III-4 Facteurs influençant la concentration en HAP37
III-4-1 Influence des facteurs climatiques saisonniers37
III-4-2 Influence du type d'environnement38
III-4-3 Influence de la réactivité des HAP38
III-5 Le Benzo (a) pyrene (B (a) P)40

IV Prélèvement et analyse des HAP.

IV-1 Prélèvement43
IV-1-1 Critères de choix des conditions de mesures43
IV-1-2 Critères de choix des sites de prélèvement43
IV-1-3 Types de prélèvement44
IV-1-3-1 Les prélèvements sans coupure granulométrique..	44
a-Méthode de fumée noire44
b-Méthode de prélèvement sur filtre ouvert à débit.....	44
c-Méthode de prélèvement à fort débit moyen44
IV-1-3-2 Prélèvement avec coupure granulométrique45
IV-1-3-3 Prélèvement avec fractionnement	
Granulométrique45
IV-1-4 Mesure de la concentration particulière45
IV-1-4-1 Méthode gravimétrique45
IV-1-4-2 La réflectométrie46
IV-1-4-3 Radiométrie BETA46
IV-1-5 Les filtres et les membranes de rétention46
A-Les filtres à fibres de verre47
B-Les filtres membranes47

IV-2 L'extraction48
IV-2-1 Solvants utilisés48
IV-2-2 Méthodes d'extraction49
IV-2-2-1 Extraction par solvant et ultrasons49
IV-2-2-2 Extraction par sublimation49
IV-2-2-3 Extraction au soxhlet49
IV-3 Méthodes d'analyse50

* Partie expérimentale:

V Méthodologie.

V-1 Sites de prélèvement52
V-2 Mode de prélèvement54
V-3 Traitement et analyse élémentaire des TSP55

VI Résultats et interprétations.

VI-1 Etude des particules totales en suspension59
VI-2 Etude de la matière organique dans les TSP62
VI-3 Pollution par les HAP64
VI-4 Interprétation des résultats d'analyse par GC/MS69

VII conclusion

.....87

Références

Annexe A.

Annexe B.

Annexe C.

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

Depuis quelques années les problèmes de protection de l'environnement et plus particulièrement de préservation de la qualité de l'air nécessitent le développement de techniques avancées pour l'échantillonnage, la mesure et la surveillance des polluants atmosphériques et ce parallèlement à la réduction de leurs teneurs. L'activité humaine contribue largement à la détérioration de la qualité de l'air de certains sites très localisés et généralement très urbanisés.

Parmi les substances polluantes émises principalement par les installations de combustion, les procédés industriels et surtout le trafic routier, on distingue les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui sont bien connus pour leurs effets mutagènes et cancérigènes après activation métabolique.

Ainsi l'analyse des HAP en phase gazeuse ou adsorbés en phase particulaire dans l'air s'est beaucoup développée durant ces dernières années.

Au cours de ce travail, nous essayons d'étudier une des formes de la pollution atmosphérique engendrée par le trafic routier, en l'occurrence la pollution par la matière organique en générale et en particulier les hydrocarbures aromatiques polycycliques liés aux particules en suspension (TSP) et aux suies issues des gaz d'échappement.

C'est d'ailleurs pour leur richesse en HAP que les gaz d'échappement des véhicules diesel et essence sont classés par le centre international de recherche en cancer comme étant respectivement probablement et potentiellement cancérigènes.

Ces composés aromatiques dont le principal constituant est le benzo(a) pyrène se rencontre dans l'air ambiant à des teneurs extrêmement faibles, et nécessitent ainsi des techniques de dosage très sensibles. C'est surtout en zone industrielle ou au bord des grands axes routiers qu'on observe les teneurs les plus élevées.

Ainsi est par ailleurs il est important de prendre certaines précautions car la majorité des HAP sont thermiquement et photochimiquement instables.

Notre travail consiste donc à mettre en place en un site approprié un système de prélèvement des HAP, à effectuer une extraction des HAP et une analyse par méthode chromatographique.

L'objectif étant d'accéder à une analyse qualitative de la matière organique présente dans l'air ambiant en portant un intérêt particulier aux hydrocarbures aromatiques mono et polycycliques.

Les étapes de l'étude consistent à :

- Installer un système d'échantillonnage.
- Choix des solvants d'extraction convenable à la matière organique adsorbée sur les particules.
- Analyse après concentration des extraits organiques.
- Et enfin la lecture qualitative des chromatogrammes obtenus.

Partie Théorique

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES

- Elles proviennent de sources émettrices dispersées et souvent éloignées des grandes agglomérations urbaines.

Le tableau N°1 nous permet d'avoir une idée sur les différentes sources et les taux d'émission des particules d'origine naturelle.

Source d'émission	Quantité émise (Mégatonnes /an)	Pourcentage (%)
Aérosol	908	43,32
Nitrate (issus de No et NO ₂)	390	18,61
Ammonium	245	11,69
Sulfates	182	8,68
Erosion éolienne	182	8,68
Eruption volcanique	4	0,20
Feux spontanés	3	0,14
total	2096	100

Tableau N°1 Production des particules d'origine naturelle [1].

B) LES PARTICULES D'ORIGINE ANTHROPOGENIQUE :

Les activités humaines, sous toutes leurs formes sont productrices de poussières, le simple phénomène d'usure tel que l'usure de nos chaussures, de notre vêtement, des pneus d'automobiles, des rails etc., contribuent à la formation d'une quantité importante de particules.

Le développement industriel et socio-économique est à l'origine de la création des plus grandes sources émettrices de particules, les activités qui y contribuent le plus sont les processus de combustion ou l'industrie thermo-énergétique, la sidérurgie, les mines, les cimenteries et le transport routier.

Par ailleurs, il faut noter qu'une partie importante de la pollution particulaire résulte des réactions chimiques que subissent dans l'atmosphère les polluants gazeux tels que SO₂ et NO_x [1].

a- LA COMBUSTION :

La combustion des énergies fossiles à l'état solide, liquide ou gazeuse est à l'origine d'une pollution importante par les particules minérales et organiques.

On y retrouve particulièrement les particules d'imbrûlés, les métaux lourds issus du pétrole et les composés polyaromatiques fixées sur les particules carbonées.

D'une manière globale, on attribue aux installations de combustion fixes (centrales thermiques, chauffages urbains etc.) la part la plus importante des émissions de particules. Ainsi, par exemple en France on a estimé cette part de pollution à 73×10^6 Kg soit 26 % du total des émissions de particules anthropogéniques [2].

b- LES PROCESS INDUSTRIELS :

Les process industriels les plus incriminés dans la pollution particulaire sont incontestablement les diverses opérations sidérurgiques, la pyro-métallurgie ou fonderie des métaux ferreux et l'industrie des métaux non ferreux tels que le zinc, le cuivre et le plomb où lors des diverses opérations de grillage, raffinage et fusion dans les fours, il y a émission de particules métalliques qui peuvent s'oxyder et sublimer en fines particules métalliques, sédimentables ou non. Ainsi, la métallurgie du cuivre et du nickel émet presque autant de plomb que la métallurgie de plomb lui-même [2].

c- L'INDUSTRIE DES MATERIEUX DE CONSTRUCTION :

Les procédés de production du ciment, ainsi que les autres procédés de fabrication de la magnésie, du plâtre, de la chaux, du laitier, de la brique, de la céramique, du verre, de l'asphalte et l'amiante sont tous responsables de l'émission d'importantes quantités de particules solides dans l'air.

Ce sont surtout les installations dépourvues de systèmes de dépoussiérage qui contribuent le plus à la pollution, c'est le cas de la cimenterie de Rais-Hamidou à l'Ouest d'Alger où on a mesuré des teneurs très élevées en particules, plus de $0,6 \text{ mg/m}^3$ d'air [3].

d- INCINERATION DES DECHETS :

D'importantes quantités de produits déjà utilisés (boîtes de conserves, batteries, piles plastiques, pneus métaux, etc.), dont la composition chimique est très diversifiée finissent leur vie dans les décharges sous formes de déchets.

L'incinération de ces derniers engendre l'émission d'importantes quantités de particules. Ces particules contiennent des métaux lourds, tels que : fer, zinc, ainsi que divers oxydes métalliques dont l'importance toxicologique est considérable. [2]

e- LE TRAFIC ROUTIER :

Du fait de son intensification dans les grandes agglomérations, ce secteur constitue une des principales sources de pollution particulière en milieu urbain.

Si dans, toutes les autres activités nous arrivons de nos jours à maîtriser et à maintenir la pollution à un taux acceptable, ce n'est pas le cas du trafic routier ou malgré tous les progrès technologiques réalisés sur la performance du moteur, la qualité du carburant et sur la réduction des émissions, on enregistre, en terme de volume une pollution qui ne cesse de croître.

Cette situation est due à l'accroissement du parc automobile mondial qui a atteint le niveau de 700 millions de véhicules.

Dans un grand nombre de pays le taux de motorisation est de l'ordre de 1 véhicule pour deux personnes, en Algérie il est de l'ordre de 1 véhicule pour 12 personnes.

La pollution qui en résulte est constituée principalement par les composés suivants :

- Les suies qui sont des particules de carbone et d'imbrûlés dénommés « fumées noires » qui sont dues à la combustion incomplète, leur présence est très importante dans les gaz d'échappement des véhicules diesel.

- Les hydrocarbures polynucléaires (polyaromatiques) qui sont présents dans le carburant lui-même ou synthétisés lors de la combustion. Malgré leur présence à des proportions extrêmement faibles, ils exercent un pouvoir nuisible très élevé (susceptible d'être cancérogènes).

- Les métaux lourds ; parmi ces composés s'est surtout le plomb qui, de loin est le plus incriminé dans la pollution par le trafic routier.

- Les oxydes d'azote (NOx) formés à haute température par oxydation de l'azote de l'air principalement NO et NO₂.

- Les composés organiques volatils (COV) comprenant des hydrocarbures aliphatiques (alcane, alcène), aromatiques monocycliques (benzène, toluène), des composés oxygénés (aldéhydes, acides, cétones, éthers).

Les HAP sont classés dans la fraction organique et pour les spécialistes de la pollution atmosphérique, l'étude des composés organiques concerne en premier lieu l'étude des HAP, les COV et celle des BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzene et les Xylènes).

I-2)- LES PARTICULES DE SUIES :

I-2-1)-CARACTERISTIQUES GENERALES : [4]

Les particules de suie sont constituées essentiellement de carbone, mais renferment d'autres éléments, en particulier de l'hydrogène (de l'ordre de 1 à quelques % en poids).

Examinées au microscope électronique, on observe une série de particules sphériques, le plus souvent accolées les unes aux autres sous forme de chaînes (figure 1) [5].

Il est remarquable de constater que le diamètre moyen des particules élémentaires, qui est de quelques centaines d'angströms, est peu influencé par la nature du combustible.

Analysée par diffraction X, chaque particule est elle-même composée d'un très grand nombre de cellule (10^3 à 10^4) appelées cristallites, dont les dimensions moyennes sont de l'ordre de 20 à 30 Å. Leur structure cristallographique est une structure amorphe et leur structure chimique est celle d'un composé aromatique polynucléaire.

I-2-2)- FORMATION DES PARTICULES DE SUIE :

Il est important de noter la rapidité avec laquelle les particules de suie se forment dans les flammes ; elles commencent à apparaître en un temps inférieur à 1 msec, et atteignent leur diamètre final en moins de 10 msec. De telles échelles de temps impliquent que des mécanismes radicalaires soient mis en jeu.

Le mécanisme de formation des particules de suie le plus communément admis est un mécanisme réactionnel invoquant l'acétylène comme intermédiaire nécessaire. Ce dernier est en effet détecté dans toutes les flammes produisant des suies, à la suite de réactions de décomposition de molécules de l'hydrocarbure initial. A partir de l'acétylène se développe alors une séquence réactionnelle relativement complexe, comprenant des réactions d'addition et de déshydrogénation conduisant d'abord au premier noyau aromatique, puis à des structures polyaromatiques suivant le schéma ci-dessous (Figure N° 3) [5].



Figure 1
Photographie sous microscope électronique de particules de silice
(diamètre moyen 200 Å) [5]

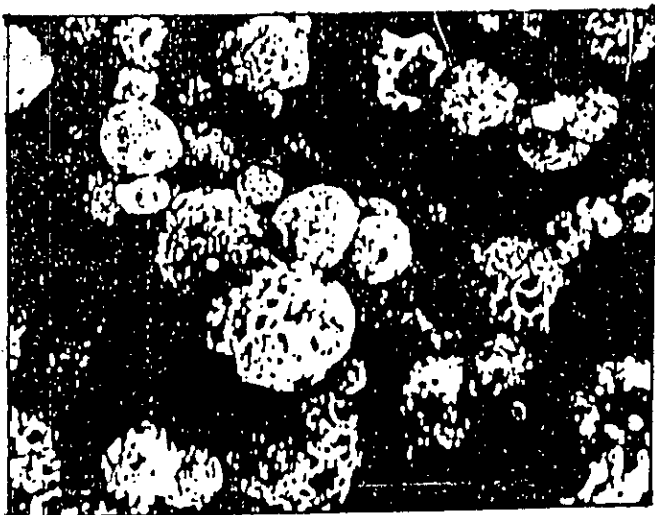


Figure 2
Photographie sous microscope électronique de cenosphères
Electron micrograph of cenospheres [5]

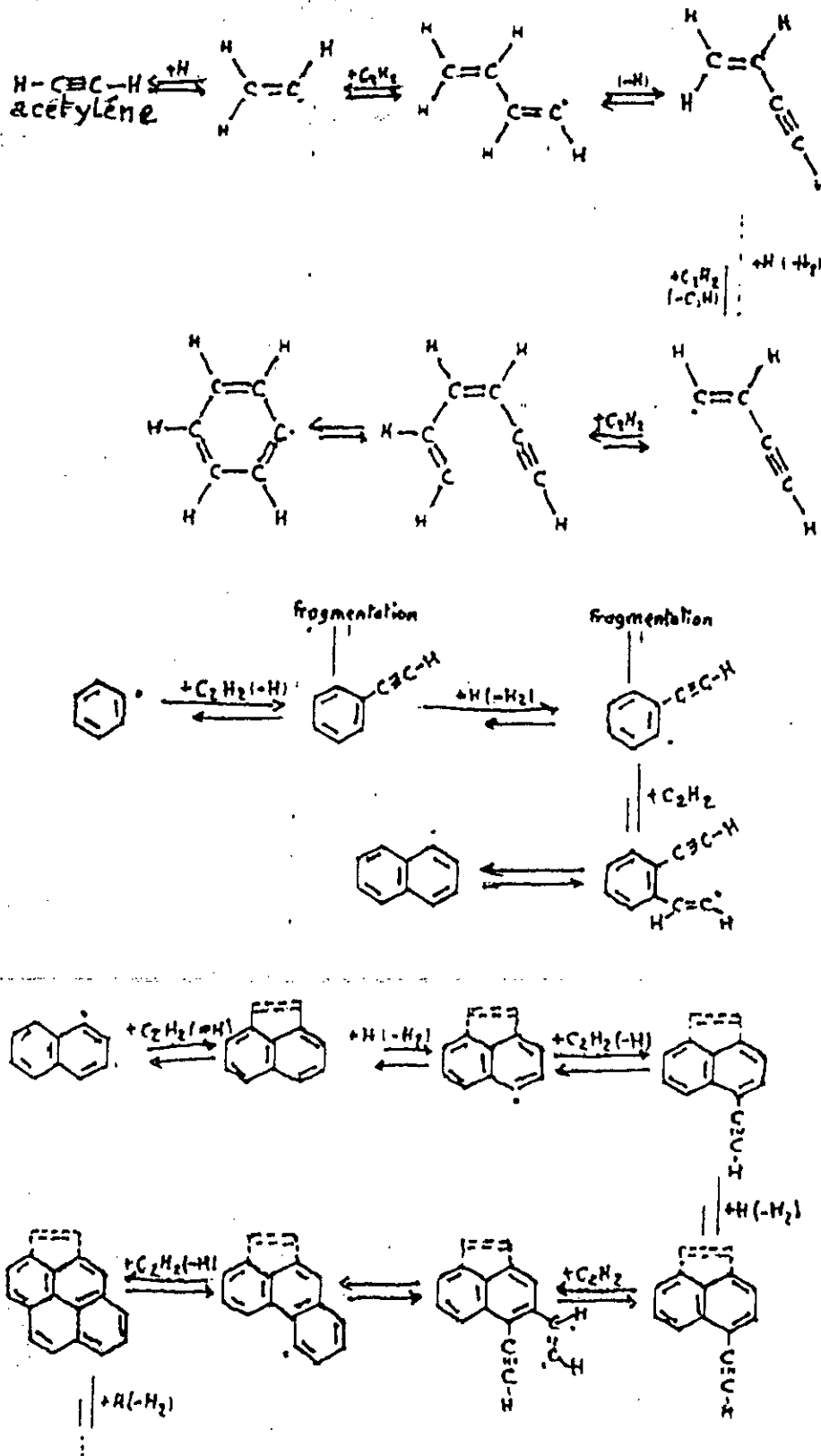


Figure N° 3 : mécanisme de formation des particules de suies

De telles structures sont effectivement observées dans les flammes, et il est remarquable de constater que ces dernières sont capables de synthétiser des composés polyaromatiques très élaborés et stables à haute température. Au-delà d'une certaine masse moléculaire, ces hydrocarbures polycycliques changent de phase et se transforment en de petites particules de suie qui possèdent encore un caractère radicalaire ; elles continuent donc de croître en additionnant des composés hydrocarbonés jusqu'à atteindre une taille limite quand le caractère radicalaire a disparu.

Parallèlement à leur croissance par réactions chimiques, les particules peuvent également coalescer quand elles ont des tailles relativement petites ou encore s'agglomérer entre elles sous formes de chaînes suivant un processus relativement lent [5].

I-3)- LES EMISSIONS PARTICULAIRES DANS LES FLAMMES DE PREMELANGE :

a-) Conditions d'apparition de la suie :

Les particules de suie n'apparaissent dans les flammes de prémélange que si le mélange est suffisamment riche en combustible.

Leur apparition dépend de la nature des composés constituant le mélange de combustible et la température de la flamme.

Pour une même température de flamme les composés aromatiques sont les plus propices à former de la suie, et qu'à nombre d'atomes de carbone identique les alcanes ont une tendance moindre que les alcènes.

b) - Paramètres agissant sur la production de suie :

Dans le cas d'une combustion riche la composition du mélange favorise la production de suie en particulier la composante aromatique qui en fonction des conditions de combustion comme la température de flamme et la pression émettent d'avantage les suies.

On mentionnera encore que certains additifs métalliques ont une influence marquée sur la qualité de suie émise comme les métaux alcalino-terreux [5].

I-4)- LES EMISSIONS PARTICULAIRES DES MOTEURS DIESELS :

On sait que la combustion dans un moteur diesel naît par auto-inflammation dans une ou plusieurs zones de la chambre où se trouvent réunies les conditions favorables de température, de pression et de concentration nécessaire.

L'injection de carburant se poursuit ensuite dans un milieu où existe déjà une flamme. La combustion peut s'apparenter à une combustion turbulente diffusionnelle, avec des zones très pauvres en combustible jouxtant des zones très riches. Ces derniers, conséquence d'un brassage insuffisant entre l'air et le combustible sont à l'origine de la formation de suies et de l'émission de fumées à l'échappement [5].

Les paramètres régissant les émissions des particules sont très compliqués, il y'a les paramètres liés aux caractéristiques du gazole et ceux liés au moteur lui-même.

Les moteurs à injection directe sont moins sensibles à la nature du carburant que les moteurs à préchambre.

Dans les moteurs à préchambre, les émissions de particules dépendent de la composition chimique de carburant, en particulier de sa teneur en aromatiques et en composés naphthéniques.

Elles dépendent également de son intervalle de distillation : un accroissement de volatilité augmente la formation de suie.

Les hydrocarbures sont le reflet de temps de combustion relativement très courts ; ils n'ont pas le temps d'être complètement oxydés dans le cylindre du moteur, et ils se condensent sur les particules dans la ligne d'échappement.

Leur composition chimique moyenne est la suivante :

- 50 à 70 % de composés paraffiniques.
- 10 à 20 % de mono-aromatiques.
- 5 à 10 % de composés polaires (oxygénés).
- 10 à 20 % de poly-aromatiques, avec des composés comme le fluoranthène, le pyrène, le benzo-pyrène, le benzo-anthracène [5].

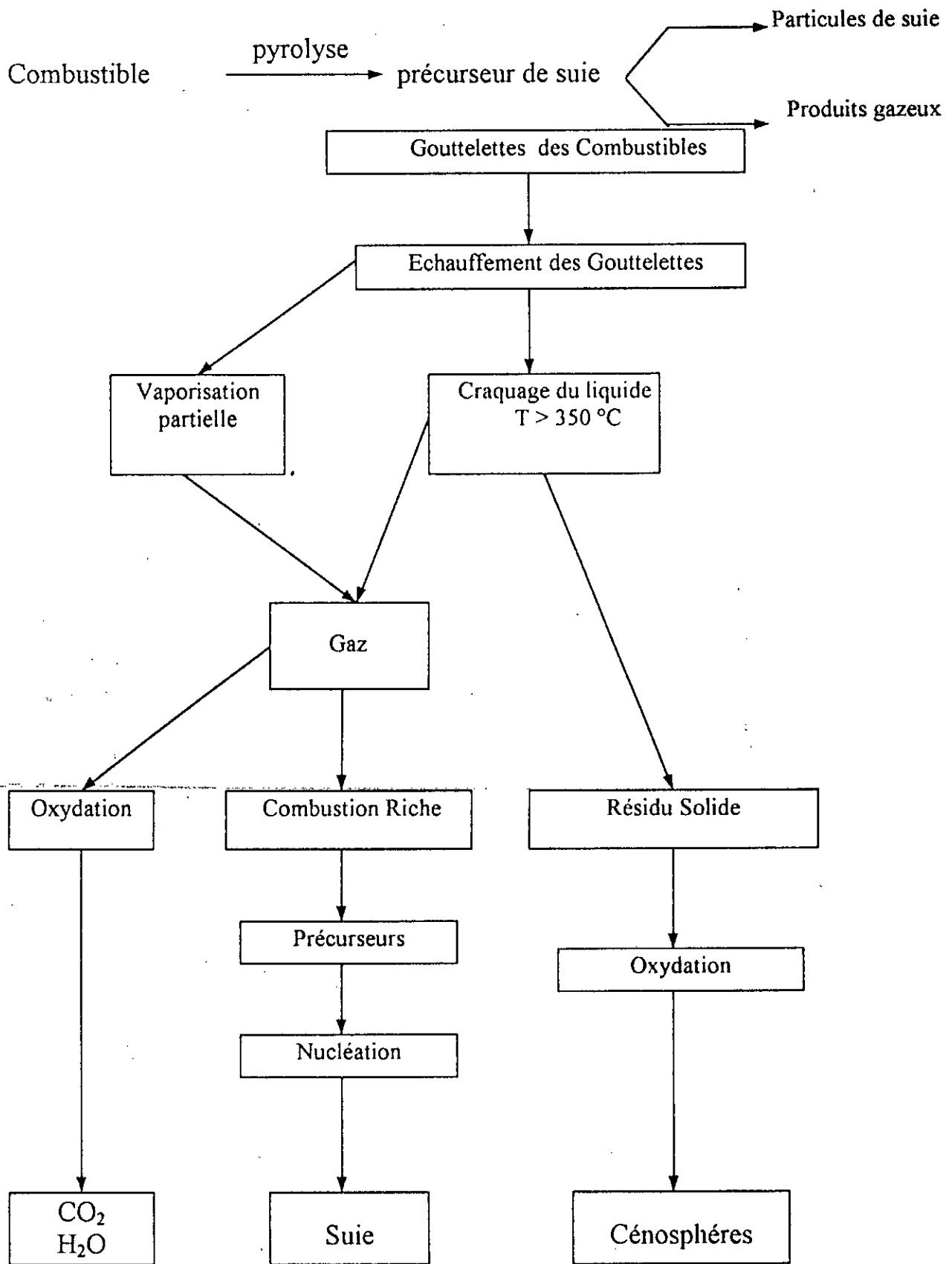
I-5)- FORMATION DES POLLUANTS PARTICULAIRES DANS LA COMBUSTION DES HYDROCARBURES : [5]

La majorité des flammes de diffusion sont lumineuses, quel que soit le combustible utilisé, la luminosité est due à la présence de particules de carbone qui rayonnent fortement aux températures élevées prévalent dans les gaz de combustion. Ces particules de carbone, formées au cours du processus de combustion, appartiennent à deux classes différentes (Figure N° 4) :

- Celles formées en phase gazeuse sont dénommées «suies» ; ce sont elles par exemple qui confèrent la luminosité jaune aux flammes de gaz naturel ou de fuel domestique ; ce sont elles également qui sont collectées à l'échappement des véhicules diesel.
- Celles résultantes d'une pyrolyse en phase liquide du combustible sont dénommées «céosphères» (voir Figure N° 2) ; ce sont elles qui contribuent majoritairement à la luminosité de flamme de fuel lourd, et qui constituent l'essentiel du poids des particules collectées dans les cheminées des foyers industriels opérant avec ce combustible.

On mentionne encore qu'on appelle céosphère le résidu carboné final de la combustion des carbones. Ces derniers sont en effet constitués d'une part de matière volatile qui brûle en phase gazeuse, et d'autre part d'un produit carboné solide ou coke, qui brûle relativement lentement. Son oxydation, généralement incomplète, conduit à la présence d'imbrûlés solides dans les effluents de combustion.

Figure N° 4 : processus de combustion des carburants



I-6)- INFLUENCE DES PROPRIETES DES CARBURANTS SUR LES EMISSIONS :

Les réglages des moteurs ont une influence prépondérante sur les quantités de polluants émis, car ils agissent sur les mécanismes de leur formation ou de leur destruction avant la sortie des gaz d'échappement dans l'atmosphère.

Les carburants jouent un rôle sur les émissions, essentiellement par le fait que le rapport air/carburant peut être modifié par une variation de leurs caractéristiques physico-chimiques pas toujours compensée par un réajustement des paramètres moteur.

Les carburants sont en général caractérisés par plusieurs propriétés ou caractéristiques physiques, chimiques et d'utilisation dont les plus importantes sont :

Pour les carburants essence et diesel.

- La densité
- Volatilité
- l'indice d'octane (essence) et l'indice de cétane (diesel)
- Teneurs en additifs
- Taux d'aromatiques

La dernière caractéristique est celle qui influe le plus les émissions en HAP dans les gaz d'échappement.

I-6-1) Effet du taux d'aromatiques :

Les hydrocarbures aromatiques ayant un indice d'octane RON > 100 et un indice d'octane MON > 90 (Research octane number et motor octane number). L'addition de fractions aromatiques est un moyen employé dans le raffinage pour atteindre les niveaux de résistance au cliquetis requis par les carburants modernes.

Cette tendance à accroître les teneurs en aromatique des carburants se renforce actuellement avec la perspective de la généralisation des carburants sans plomb, en effet, on trouve en raffinerie des aromatiques à meilleur marché que des paraffines ramifiées fabriquées par isomérisation ou alkylation. Seul le benzène par suite de sa toxicité se trouve limité légalement à moins de 5 % [6].

En plus, les aromatiques présentent un rapport C/H plus élevé et donc une densité plus importante. Cet effet reste peu sensible mais leur chaleur de combustion volumique plus forte augmente la température de combustion et par conséquent le niveau des NO_x émis, les émissions de CO sont peu influencées par l'aromaticité du carburant, par contre les aromatiques de structure plus stable que les paraffines ont une cinétique de combustion plus lente qui se traduit dans les mêmes conditions par des émissions d'hydrocarbures imbrulés plus importantes.

En outre, les aromatiques du carburant jouent un rôle dans les émissions à l'échappement d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, de phénols et d'aldéhydes aromatiques, qui croissent avec les aromatiques alors que le formaldéhyde décroît [6].

La dépendance des HAP à l'égard du taux d'aromatiques dans le carburant varie à la fois avec le type de HAP considéré et le type d'aromatiques dans le carburant : le benzène a peu d'influence sur les HAP formés, et se sont surtout les HAP légers (jusqu'à 4 noyaux) qui croissent linéairement avec le taux d'aromatiques, alors que les plus lourds (plus de 5 noyaux) sont insensibles (Figure N° 5). Les HAP déjà contenus dans le carburant influent également sur les émissions des HAP [6].

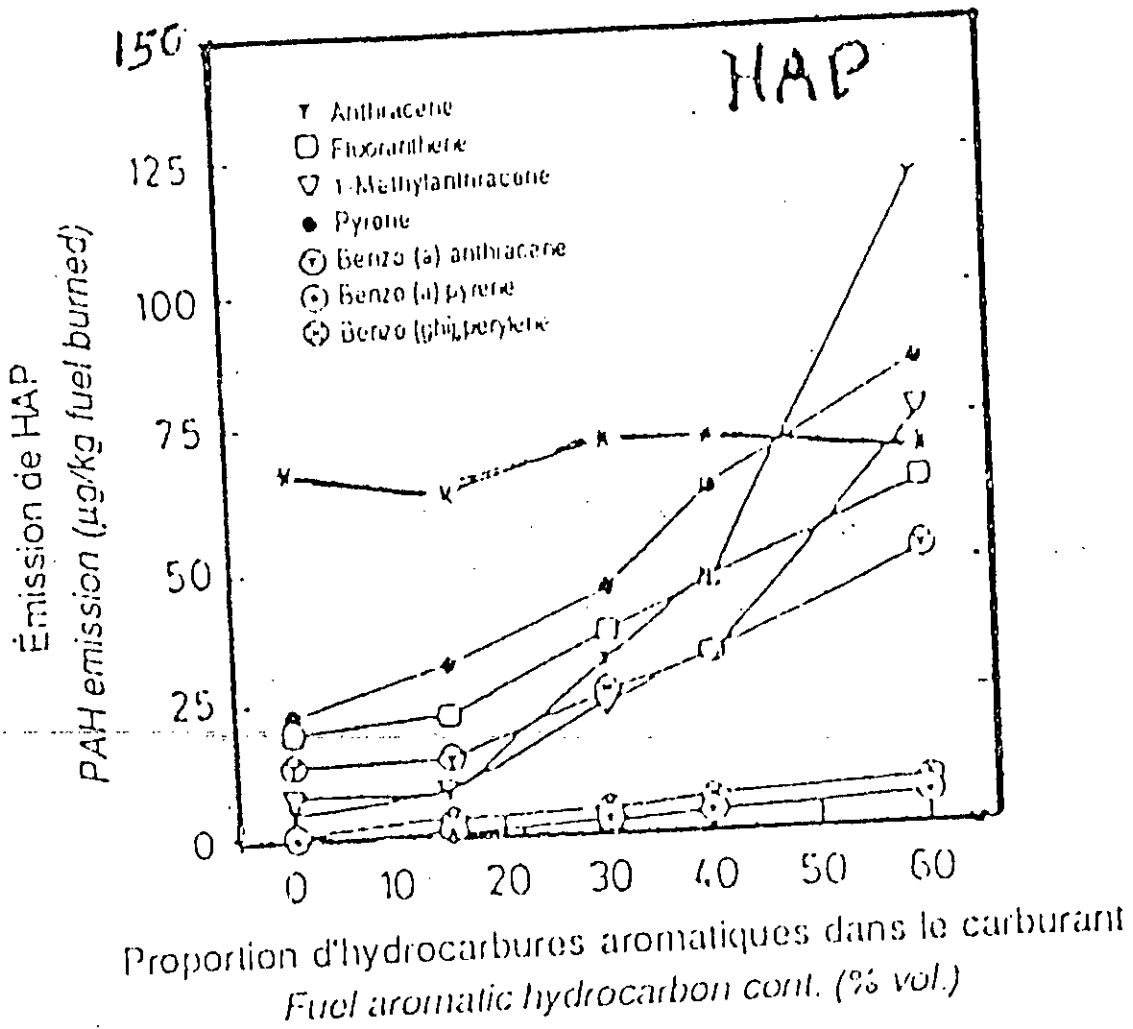


Figure N°5 : HAP émis en fonction du taux et du type d'aromatique

I-7)- NOCIVITE DE LA PHASE PARTICULAIRE :

Sur le plan biologique, l'accessibilité aux différents niveaux de l'appareil respiratoire des particules atmosphériques dépend largement de leur granulométrie (Figure N°6). Selon leur taille, elles y pénètrent plus ou moins profondément (Figure N° 7) [7].

Les particules les plus grosses, de diamètre aérodynamique moyen ϕ supérieur à 10 μm sont retenues par filtration et impaction au niveau du nez et des voies aériennes supérieures ; elles en seront éliminées et éventuellement dégluties ; dans ce dernier cas, elles sont susceptibles de contribuer, selon leur nature, à une adsorption digestive non négligeable de facteurs toxiques et, par conséquent, à des effets extra-pulmonaires.

Les particules de diamètre ϕ compris entre 2 et 10 μm se déposent selon d'autres mécanismes (impaction et interception) au niveau de l'arbre trachéo-bronchique d'où elles pourront, en général être éliminées par clearance mucociliaire et la toux. Au niveau des voies aériennes terminales et des alvéoles, les particules les plus petites (<3 μm) se déposent en patrie par sédimentation et diffusion, car la vitesse du courant aérien est quasiment nulle ; Elles peuvent être alors phagocytées par les macrophages [7].

Les effets biologiques sont généralement plus spécifiques et plus marqués lorsque les particules atteignent la région <<thoracique>>. (trachéo-bronchique et alvéolaire) plutôt qu' <<extra_thoracique>>.

De cette façon on peut classer les particules atmosphériques en deux classes selon des critères de taille, de masse et de composition. En-deçà d'un diamètre aérodynamique moyen de 2,5 μm (fraction alvéolaire), il s'agit de particules « fines » issues de la conversion à partir de la phase gazeuse ou d'effluents de combustion ou de vapeurs organiques ou métalliques recondensées.

Au-delà de 2,5 μm (fraction trachéobronchique et/ou extra-thoracique), on a surtout les grosses particules terrigènes et les poussières provenant des chaussées ou d'effluents industriels.

D'autres facteurs conditionnent la nocivité des particules :

Nature de polluants associés (par exemple : aérosol acide, HAP, métaux ...), biodisponibilité in situ de ces constituants, métabolisation et transformations toxigènes ou non ... [7].

CHAPITRE II

**Etude
des hydrocarbures
aromatiques
polycycliques
dans la fraction organique
Particulare.**

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés volatiles, ils existent dans la phase organique sous deux formes :

* La forme gazeuse : l'étude de cette forme est très complexe, elle nécessite des appareils de prélèvement et d'analyse spécifique. Comme l'impact sur la santé de cette forme est méconnu, elle n'a pas fait l'objet d'une attention particulière.

* La forme particulaire : les HAP sont soit sous forme de particules libres ou adsorbées sur les particules de suies ou bien formés au cours de la formation des suies dans les chambres de combustion comme on a vu précédemment.

L'étude de cette fraction est simple par rapport à la première, les problèmes qu'on peut trouver se posent à l'étape d'extraction pour le choix du solvant convenable et l'étape d'analyse (choix de la méthode d'analyse).

II-1)- LA COMPOSANTE ORGANIQUE :

Les composés organiques sont des molécules qui peuvent contenir non seulement des atomes H et C, mais aussi d'autres atomes, tel que O, N, CL, F, P, S. etc. ... et même des métaux et métalloïdes.

Ils représentent en milieu urbain de 5 à 30 % de la masse de particules totales en suspension [8].

La nature des familles chimiques qui définissent la composante organique particulaire (COP) est d'une grande diversité, elles contiennent : les composés à caractère acide (acides gras, phénols) et basique (azoarènes), des aldéhydes, des cétones, des mercaptants des sulfures et des terpènes qui proviennent des réactions photochimiques des arbres et des plantes. Ces composés coexistent aux cotés des (HAM) et des composés organiques volatils (COV) comme le benzène, le toluène, ... et en fin les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ces derniers sont aux plans quantitatifs et sanitaires les principales familles chimiques organiques associées aux particules.

La Figure N° 8 présente une structure très simplifiée des principales catégories de composés organiques.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP émis par les sources de combustion fixes (fuel, charbon) et mobiles (véhicules à essence et diesel) constituent la classe la plus connue, même si elle ne représente que quelques pourcentage de la COP [9].

Les autres contaminants à structures aromatiques (HAM, COV, Terpènes) sont présents dans les particules urbaines à des teneurs globalement au moins plus élevées que celles des substances mères (HAP); pour cette raison on les classe (HAP) dans la catégorie des hydrocarbures aromatiques les plus représentatives du point de vue sanitaire.

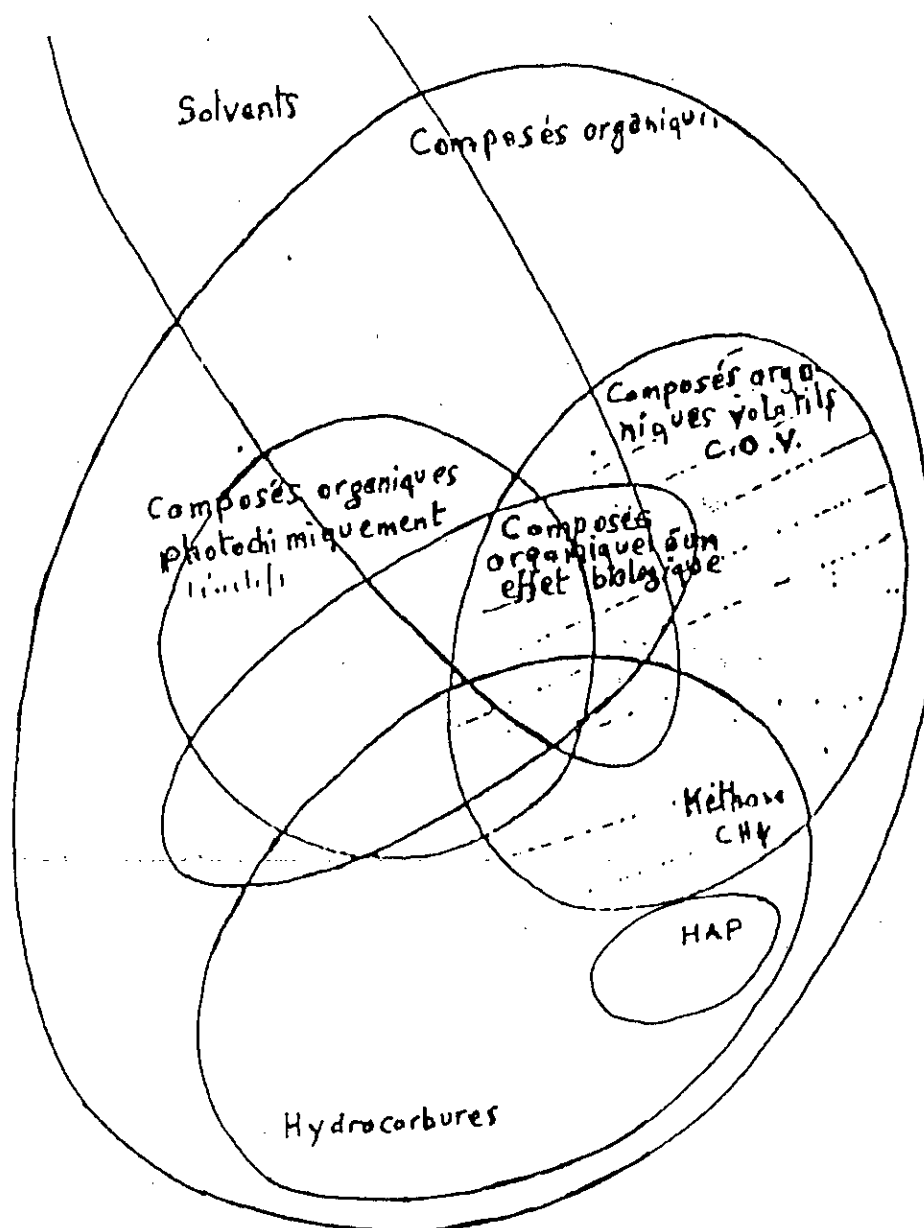
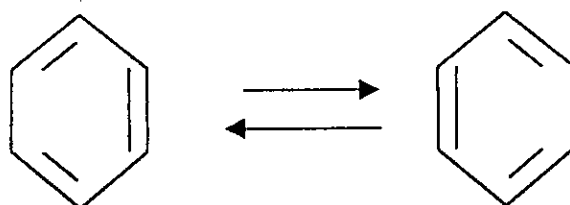


Figure N° 8 : Classification de quelques familles de composés organiques [25].

II-2) LES HYDROCARBURES AROMATIQUES :

Le premier terme de cette famille est le benzène, de structure cyclique et de formule globale C_6H_6 . C'est un produit insaturé mais les liaisons carbone-carbone présente un caractère particulier, notamment la distance entre carbone et intermédiaire, entre celles observées respectivement dans les simples et doubles liaisons.

Par convention on considère le benzène comme un hybride entre deux formes limites :

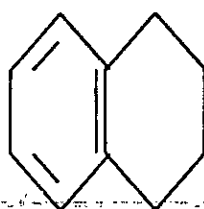


Pour la nomenclature, il n'existe pas de règle précise pour désigner les hydrocarbures aromatiques, qui, pour la plupart, portent un nom particulier consacré par l'usage [8].

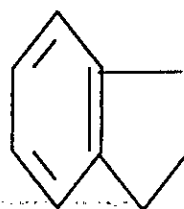
Le noyau benzénique peut être accolé à un autre cycle aromatique ou naphténiqque : [10]



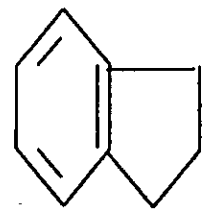
Naphthalène



Tétraline



indane



indène

Enfin il existe un ensemble très complexe d'hydrocarbures aromatiques constitués de plusieurs noyaux assemblés selon les formes les plus diverses ; ces composés sont appelés polynucléaires aromatiques (PNA) ou mieux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), le Tableau (N° 2) donne une liste de quelques HAP qui existent toujours à faible dose dans les produits de combustion des carburants et qui pourraient contribuer de façon notable à la pollution atmosphérique [10].





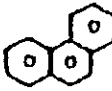

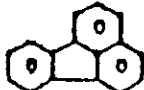
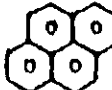


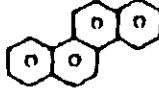
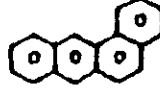

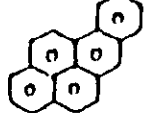
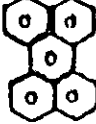
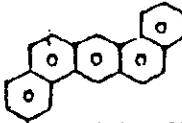
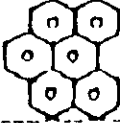
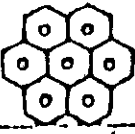
		
Naphthalène	Acénaphtylène	Acénaphtène
		
Fluorène	Phénanthrène	Anthracène
		
Fluoranthène	Pyrène	Benzo(d)Fluorène
		
Benzol(b)Fluorène	Chrysène	1,2 Benzanthracène
		
2,3 Benzanthracène	Benzo(d)Pyrène	Pérylène
		
Dibenz(o,h)Anthracène	Benzo(g,h,i)Pérylène	Coronène

Tableau 2 : différents HAP.

II-3) ORIGINE DES EMISSIONS DES HAP :

On trouve les HAP partout où il y a combustion incomplète de matières organiques à une température ne dépassant pas 700°C.

Ils sont très répandus dans l'environnement, en provenance des gaz d'échappement des véhicules automobiles, des chauffages, de la fumée de tabac, de tous les phénomènes nécessitant une utilisation d'énergie, avec production de suies et de goudron.

Ils sont d'origine essentiellement anthropogénique puisqu'ils sont formés lors de la combustion de tous les combustibles charbon, essences, fuels légers ou lourds, bois.

Ils sont aussi d'origines naturelles dans les zones non industrialisées en grande quantité lors de feux de forêts ou de brousse.

Le Tableau N° 3 donne une idée générale sur les origines de quelques HAP exprimées en pourcentages [11].

HAP	Origine essence	Diesel	Chauffage	Autres sources
B(ghi) péryléne	92	8	0	0
Indénopyréne	80	20	0	0
B(a) Pyrène	32	37	31	0
B(e) Pyrène	85	7	2	6
Chryséne	62	11	24	3
Pyrène	82	3	17	0
Fluoranthéne	69	8	18	5

Tableau 3 : Origine de quelques HAP (en %) [11].

II-4)- INTERETS DE L'ETUDE DES HAP :

Du fait des propriétés mutagènes et carcinogènes que l'on attribue à certains d'entre eux, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent une famille de composés particulièrement importante pour les spécialistes d'études et de contrôles de la qualité de l'air.

L'analyse et l'examen des HAP dans les différents types de prélèvement de poussières (émission, postes de travail, environnement) peuvent correspondre à des préoccupations différenciées :

- Simple surveillance des concentrations des HAP.
- Caractérisation des différents HAP d'une émission donnée.
- Recherche de responsabilité des émetteurs dans l'environnement.
- Etude de leur transformation durant le transport atmosphérique.
- Synergie des HAP avec leur support.

Mais dans la plupart des cas, une caractérisation correcte des prélèvements de poussières vis-à-vis de composés présents à l'état de traces comme les HAP, demande conjointement une analyse globale des phases dans l'échantillon et un examen physico-chimique étendu des particules : granulométrie, morphologie, modalités de l'insertion des traces dans la particule, analyse multi-élémentaire ponctuelle, analyse ponctuelle organique et minérale ..etc [12].

Le besoin d'une caractérisation physico-chimique exhaustive est particulièrement ressenti lorsque l'on aborde le problème des HAP, du fait essentiellement de :

- La variation des propriétés physico-chimiques et surtout toxicologiques d'un composé à l'autre, voire d'un isomère à l'autre.
- Du rôle éminent que joue le support particulaire, minéral ou organique, dans la toxicité des HAP.
- Du grand nombre d'émetteurs potentiels susceptibles d'être impliqués.
- De l'instabilité chimique de ses composés dans l'air ambiant.

II-5)- EFFETS DES HAP :

Depuis près de 30 ans, on étudie les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), essentiellement du point de vue de leurs effets sur la santé humaine.

Leur incidence sur la santé des populations dans le domaine de l'environnement et dans celui des personnels travaillant au voisinage des émissions de HAP est une préoccupation de tous les spécialistes et surtout les hygiénistes.

Des expérimentations biologiques ont prouvé leurs propriétés génotoxiques, mutagènes et cancérigènes sur l'homme et les animaux. Des enquêtes épidémiologiques ont établi une relation éventuelle avec une fréquence de cancers. [13]

Six des HAP présentes dans les effluents automobiles sont classés comme des ☒ Cancérigène probables pour l'homme ☒ (groupe 2A : Benzo(a)pyréne (BaP) , Benzo(a)anthracène , dibenzo(a,h)anthracène) ou comme des ☒ cancérigènes possibles pour l'homme ☒ (groupe 2B : Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Indéno(c, d)pyréne). D'autres agents ne sont pas classifiés (groupe 3) ou n'ont pas été évalués [13].

Le bureau Europe de l'organisation Mondiale de la santé, utilisant le B(a)P comme indice des mélanges de HAP, a proposé un indice de risque unitaire de cancer respiratoire de $8,7 \times 10^{-5}$ par ng de BaP par m³ d'air. Cet indice signifie qu'environ 9 personnes sur 100 000 pourraient présenter un cancer respiratoire si elles étaient exposées durant leur vie, à une concentration moyenne de 1 ng de B(a)P par m³ d'air mélangé aux autres HAP [14].

Mais l'attitude générale admise étant de ne pas reconnaître l'existence de seuil pour les cancérigènes, toute réduction de l'exposition de la population aux effluents automobiles et aux HAP ne peut être que bénéfique sur le plan de la survenue de cancers.

CHAPITRE III

Chimie et modes de disparition des HAP

III-1)- CHIMIE DES HAP :

Le comportement physico-chimique des HAP est mal connu, plusieurs études sont apparues ces dernières années prouvant que les HAP sont des composés réactifs participant à la chimie de l'atmosphère et ayant une place importante, malgré leurs faibles concentrations.

A l'émission, les HAP sont présents quasi exclusivement sous forme gazeuse, mais les conversions gaz-particules sont rapides à haute température (été par exemple).

Dans l'atmosphère libre les deux phases sont présentes, le Tableau N° 4 ci-dessous donne les concentrations en HAP (ng/m^3) pour une zone urbaine (Paris) en hiver et en été. [15]

	Hiver		Eté	
	Gaz	particules	Gaz	Particules
Naphtalène	490	0	276	5.1
Methyl-1 Napht	148	0	72	0.4
Methyl-2 Napht	151	0	110	0.9
Fluoréne	267	12	47	1.5
Indénopyréne	1.2	31.4	0.2	1.4
Anthracène	12	5.7	2.9	0.4
Phénanthréne	167	4.8	86.6	1.1
Me-1 Fluoréne	131	1.9	44.9	2.2
Fluoranthéne	34.7	88.7	25.8	3.0
Pyréne	19.2	22.7	4.1	0.6
B(a)anthracène	2.0	15.4	1.2	0.6
Chryséne	0.2	9.0	0.5	0.5
B(b)flu	0.2	15.2	0.1	1.0
B(k)flu	0.1	7.2	0.03	0.4
B(a)pyr	0.05	7.9	0.03	0.8
Coronéne	0.1	22.6	0.05	2.4

Tableau N°4 concentration en HAP en phase gazeuse et particulaire (ng/m^3). [15]

Donc la répartition gaz- particules est très dépendante de la température et de la masse moléculaire des HAP. Ainsi les composés comportant 5 cycles et plus sont principalement adsorbés sur des particules ; celles-ci ont des tailles inférieures à $3 \mu\text{m}$ et près de 80 % des HAP sont présents sur des particules inférieures à $0,8 \mu\text{m}$. Ils constituent donc une fraction respirable importante. Les composés légers (2 et 3 cycles) restent à l'état gazeux, même à haute température.

Les phénomènes de transformations des HAP sont très divers, à l'émission, il existe une conversion gaz-particules ou une adsorption sur un substrat carboné. C'est pourquoi on trouve de grandes quantités des HAP associées à des suies ; des cendres volantes, des poussières. etc.

On trouve aussi des HAP adsorbés sur des oxydes métalliques d'origine anthropogénique et des composés d'origine terrigène comme les aluminosilicates, dans ce dernier cas l'adsorption se produit dans les panaches par brassage des HAP gazeux et des aérosols voyageant sur de longues distances.

La figure N° 9 illustre une représentation schématique des transformations physico-chimiques subies par les HAP [15].

III-2)- MODES DE DISPARITION DES HAP PARTICULAIRES : [15]

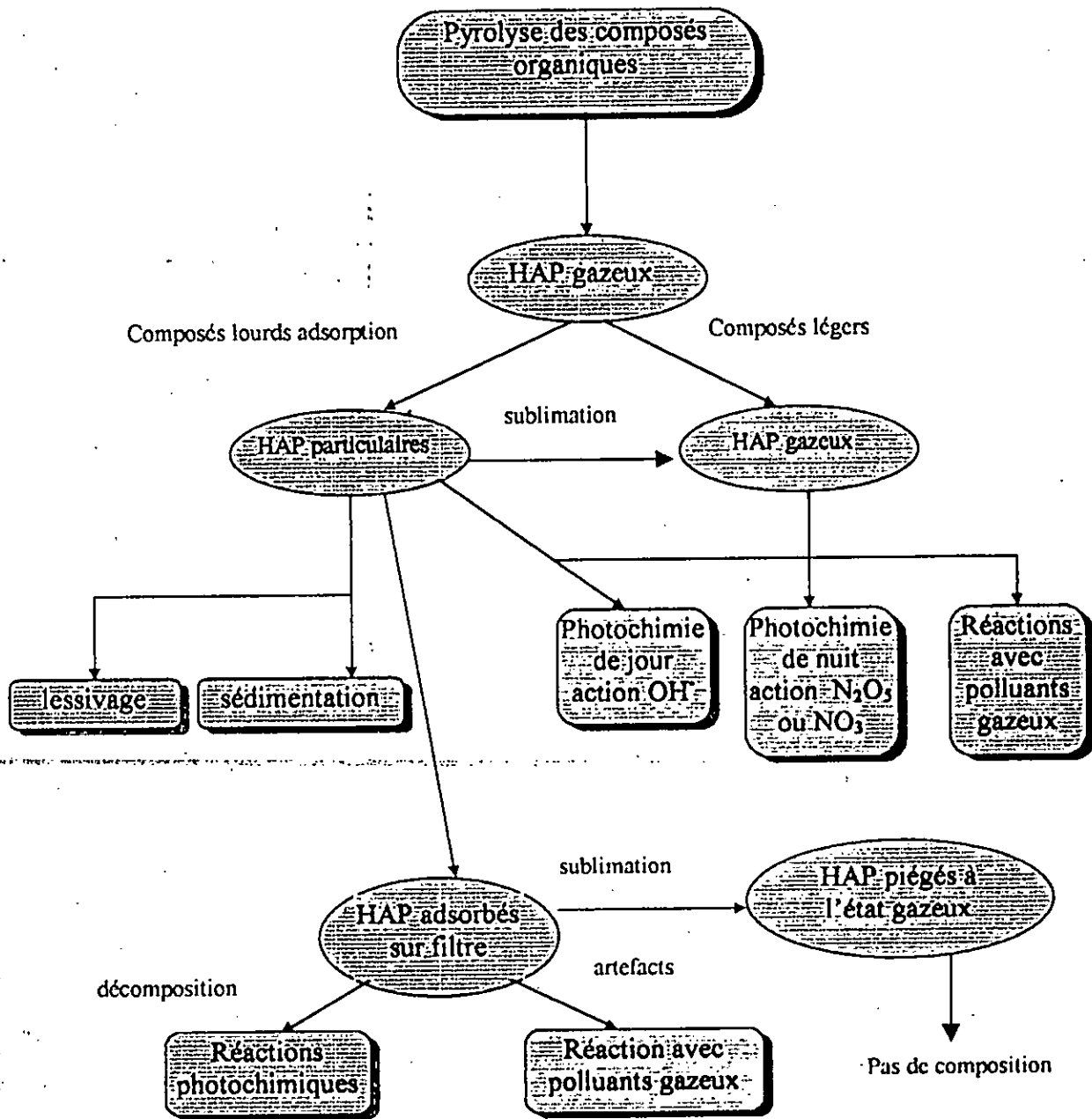
Les modes de disparition des HAP particulaires dans l'atmosphère sont :

- Par sédimentation (dépôt sec).
- Dépôt humide.
- Réactions photochimiques de jour.
- Réaction photochimique de nuit.
- Réaction avec d'autres polluants gazeux.

Les deux premiers modes sont purement physiques et on retrouve les règles classiques qui régissent le dépôt sec et humide des particules fines ; donc les HAP ne présentent pas un comportement spécifique.

Les réactions chimiques ou photochimiques ont été étudiés et seuls quelques résultats fragmentaires ont été obtenus, en raison essentiellement de la difficulté à simuler au laboratoire les réactions susceptibles de se produire dans l'atmosphère. Les HAP ont des comportements très différents suivant le substrat.

Figure N° 9 : transformations physico-chimiques des HAP



III-3)- MODES DE DISPARITION DES HAP GAZEUX : [15]

Les modes de disparition des HAP sont beaucoup plus limités, les HAP étant totalement insolubles dans l'eau, le transfert gaz \longrightarrow liquide est quasi-impossible, seuls les phénomènes de photooxydation le jour et d'oxydation dans l'obscurité semble intervenir.

A ce sujet de nombreux travaux sont parus très récemment, quelques ouvrages présentent en particulier les méthodes d'analyse et les effets sur la santé ; en revanche, la physico-chimie des HAP n'est que brièvement traitée en raison de manque de données.

III-3-1) - LA REACTIVITE DES HAP :

III-3-1-1) Réactivité et formation de dérive nitro :

La réactivité des HAP a tout d'abord été mise en évidence lors de l'échantillonnage des particules, lorsque, on s'est aperçu que les pertes en HAP pouvaient être importantes.

On a tout d'abord évoqué la possibilité de volatilité des HAP particulaires [11], puis on a montré qu'il se formait des composés nitrés par action des oxydes d'azote sur les HAP.

Ces pertes, lors de l'échantillonnage constituent une première preuve de la réactivité des HAP, ensuite des auteurs ont tenté de simuler des réactions de nitration en déposant des HAP sur des filtres et en les exposant, avec ou sans irradiation, à l'action des oxydes d'azote en présence d'acide nitrique ; la dégradation des HAP et la formation simultanée de nitrodérivés se produisent pour la plupart des composés, mais le comportement qualitative est tout à fait spécifique de chaque HAP, la notion de réactivité des HAP étant établie, une première échelle purement qualitative de réactivité des HAP a ainsi été établie [15] :

B(a)p > Ant > DiB(ah) Ant > B(a) Ant > B(e) p > pyrene > B(k) fluoranthène > B(b) fluoranthène .

Il faut noter aussi l'intervention de la température et de l'ensoleillement vis-à-vis de la réactivité des HAP et sur leur classement suivant cette échelle.

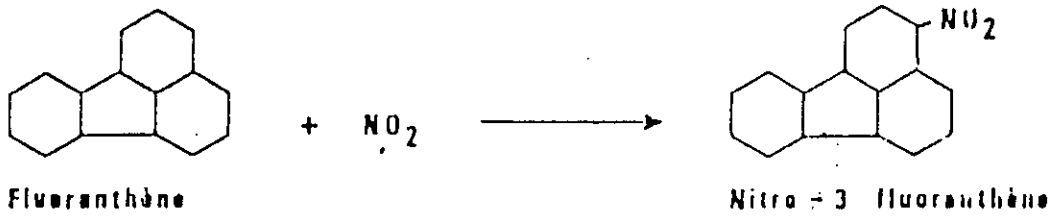
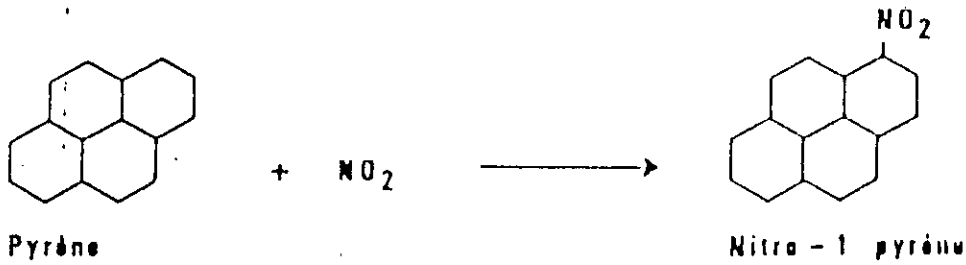
Une étude [11] avait préalablement montré que, dans les particules formées lors des émissions diesel, deux HAP nitrés étaient présent en quantité importante ; le Nitro-1 pyrène et le nitro-3 fluoranthène, deux composés pouvant se former par action de NO_x lors de sa concentration, ces deux Nitro-HAP sont ceux formés par nitration directe suivant le schéma donné en Figure N° 10 .

Le tableau suivant récapitule les isomères nitrés actuellement identifiés dans les extraits d'échantillon diesel (Tableau N° 5).

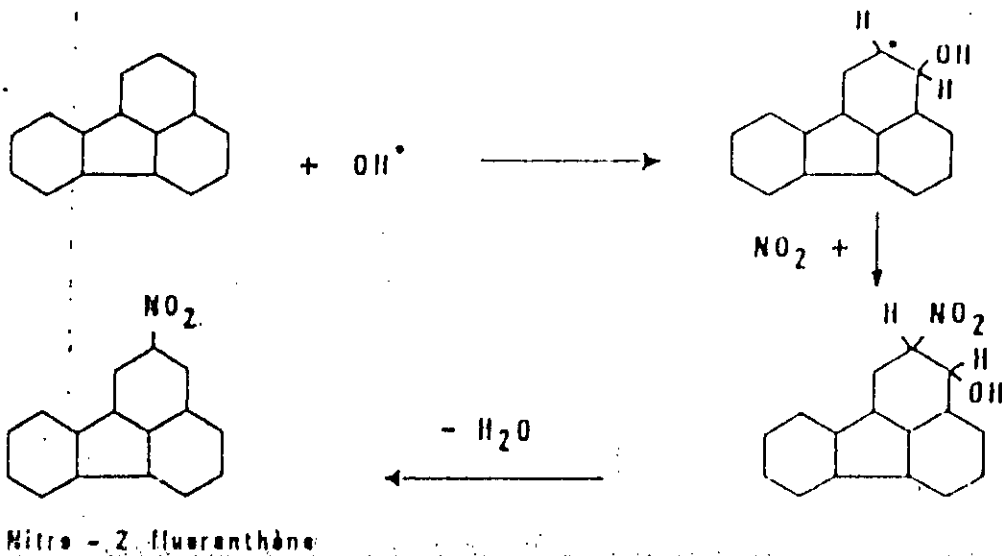
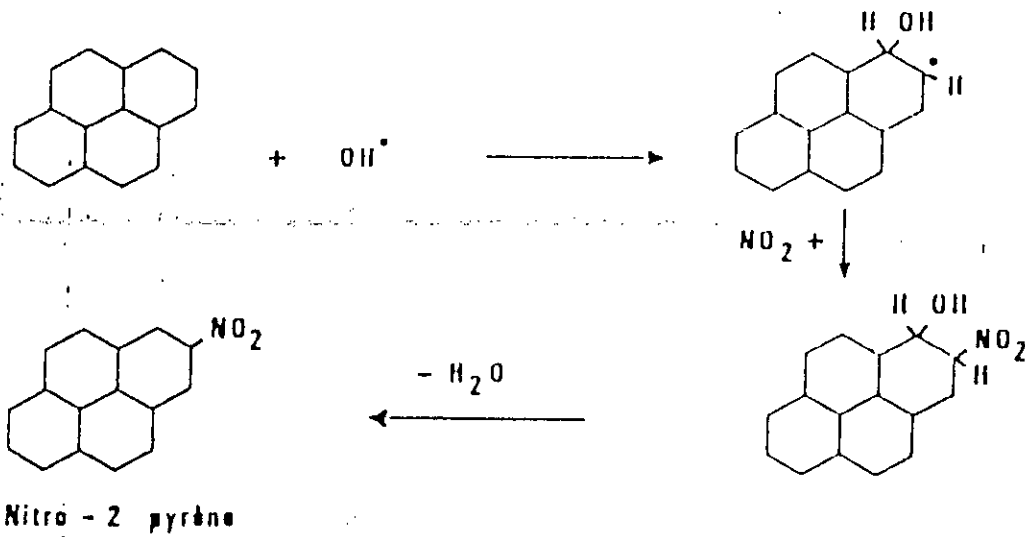
Figure N° 10 : Mécanisme réactionnel de la formation de Nitro-Dérivés.

MECANISME REACTIONNEL DE LA FORMATION DE NITRO-DERIVES

COMBUSTION \longrightarrow NITRATION DIRECTE



REACTIONS ATMOSPHERIQUES : ACTION DE OH[•]



Mécanisme réactionnel de la formation de Nitro-dérivés.

combustion \longrightarrow nitration directe

Nitro- HAP	concentration en (ppm)
Nitro-1pyréne	75
Nitro-3 fluoranthène	3
Nitro-8 fluoranthène	2
Dinitro-1, 3 pyrène	0,3
Dinitro-1, 6 pyrène	0,4
Dinitro-1, 8 pyrène	0,5

Tableau N° 5 : Isomères Nitrés des HAP

Plus tard, on a mis en évidence la présence de deux autres composés nitrés nouveaux : le Nitro-2 fluoranthène et le Nitro-2pyréne. Ces composés ne peuvent se former directement à l'émission, les auteurs proposent un mécanisme réactionnel, confirmer plus tard, incluant l'action directe des radicaux hydroxyles (OH*). (Figure N°10) [15].

Ces deux réactions se produiraient en phase gazeuse, or on sait qu'à température ambiante une partie importante du pyrène et du fluoranthène est sous forme gazeuse ; cette hypothèse est donc plausible.

D'autres études ont comparé les quantités de Nitro-dérivés présents à l'émission et dans l'atmosphère.

* A l'émission [16] :

NO₂-1 Pyrène >> NO₂-3 Fluoranthène > NO₂-8 Fluoranthène

* Dans l'atmosphère [16] :

NO₂-2 Fluoranthène > NO₂- 1 pyrène = NO₂-2 pyrène.

Donc la formation de Nitro-dérivés se fait lors de réactions photochimiques.

Ce processus de nitration en trois étapes se produit le jour en phase gazeuse, les produits formés lors de la réaction seraient rapidement adsorbés par des particules, c'est pourquoi on les identifie dans la particulaire [15].

Si l'action des OH* est maintenant bien admise par la mesure de la constante de vitesse en phase homogène l'étape d'adsorption, en revanche n'a jamais été mise en évidence, et cette lacune devra être rapidement comblée par des travaux adéquats.

III-3-1-2) Cinétique de réaction avec les radicaux OH^{*} :

Dans une étude en 1986, les constantes de vitesse de réaction des HAP légers (2 et 3 cycles) avec les radicaux OH^{*}, ont pu être déterminées en chambre de simulation d'une atmosphère gazeuse homogène. La simulation a eu lieu en chambres de grand volume (6 m³). Pour le suivi de la décroissance des concentrations des HAP, après attaque initiale par l'hydroxyle OH^{*}, on a utilisé une méthode de dosage très sophistiquée appelée la DOSA (Differential Optical Absorption Spectrometry) [15].

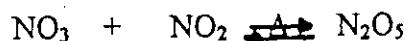
Le Tableau N° 6 donne les vitesses et les temps de vie estimés à partir d'une concentration moyenne dans l'atmosphère des radicaux OH^{*} de 10⁶ molécules /m³

	constante de vitesse (cm ³ mol ⁻¹ sec ⁻¹)	temps de vie (heures)
Naphtalène	2,4 10 ⁻¹¹	12
Methyl-1 Naphtalène	5,3 #	5
Methyl-2 Naphtalène	5,2 #	5
Dimethyl-2, Naphtalène	7,7 #	4
Phénanthrène	3,2 #	9
Anthracène	12,8 #	2
Fluoranthène (estimée)	5 #	5

Tableau N° 6 : Constantes de vitesse des HAP [15]

III-3-1-3) Réaction avec N₂O₅ :

Cette réaction se fait pendant la nuit en faisant intervenir N₂O₅. On sait que ce gaz est en équilibre avec le radicale NO₃^{*} formé par réaction de l'ozone sur NO₂



Deux raisons sont invoquées pour l'hypothèse d'une intervention de N₂O₅ plutôt que les radicaux NO₃^{*} [15].

- Existence de réactions directes entre N₂O₅ et les oléfines ou les Phénols.
- Et les pertes de NOx dans l'obscurité par action hétérogène de N₂O₅ sur l'eau.

Ces processus ne sont possibles qu'en présence de niveaux importants d'ozone et de NO₂ et en l'absence de NO ou de photons qui détruisent rapidement le radical NO₃^{*}.

En atmosphère simulée, plusieurs constantes de vitesse de réaction entre HAP et N₂O₅ ont été déterminées (Tableau N° 7) [16].

	Constante de vitesse $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$	Temps de vie (jours)
Naphtalène	1,4	80
Méthyl-1 Naphtalène	3,3	35
Méthyl-2 Naphtalène	4,2	28
Diméthyl-2, 3 Naphtalène	5,7	20

Tableau N° 7 : Constantes de vitesse de réaction des HAP avec N_2O_5 . [16]

Les durées de vie des HAP, vis-à-vis de N_2O_5 seraient donc de l'ordre de quelques dizaines de jours ; ce processus serait donc négligeable, sauf pour des conditions où les concentrations en OH^* seraient très faibles. Néanmoins, l'étude des produits de réaction montrent qu'en phase gazeuse, comme en phase adsorbée N_2O_5 conduit à des dérivés Nitrés analogues à ceux formés par action de OH^* de plus les rendements de formation seraient similaires sous des conditions climatiques bien propres, la conversion de fluoranthène en Nitro-2 fluoranthène est de $0,07\% \text{ h}^{-1}$ pour OH le jour et de $0,04\% \text{ h}^{-1}$ pour N_2O_5 la nuit [16].

III-4)- FACTEURS INFLUENÇANT LA CONCENTRATION EN HAP :

III-4-1) Influences des facteurs climatiques saisonniers :

Les concentrations de HAP dans l'air ambiant sont très dépendantes des conditions climatiques, tels que, la pluie, le vent, la lumière, qui agissent sur le comportement dynamique des HAP.

Ces facteurs influencent la dispersion des particules atmosphériques et la dégradation rapide des HAP qui ont un diamètre inférieur à 3 μm , par effets de la grande réactivité de ces composés.

Plusieurs études ont montré une grande différence de teneur en HAP durant les saisons.

par exemple en hiver, les teneurs observées sont mineurs de 4 % pour les isomères (b et k) du Benzo fluoranthène, à 35 % pour le pyrène, en automne [16].

En hiver, la grande partie des HAP provient essentiellement du chauffage domestique avec des concentrations plus faibles que pendant l'été.

III-4-2) Influences de type d'environnement :

Comme on a déjà vu, le trafic routier constitue une importante source des HAP.

Or les villes sont plus influencées par un parc variable : âge et type (léger ou lourd), essence ou diesel.

Les teneurs moyennes en HAP sont respectivement 5 et 2 fois plus faibles dans les sites de type semi-rural que dans ceux situées en tissu urbain.

Dans une étude comparative les teneurs moyennes obtenues dans différentes agglomérations parisiennes ont montré que dans un environnement situé à proximité de la source automobile, les niveaux d'exposition sont 10 à 15 fois plus élevés pour les HAP par apport aux milieux semi-rural ou rural.

Le tableau N° 8 donne une idée des teneurs en HAP dans plusieurs types d'environnement [18].

	Banlieue		Ville	
	semi-rural	Urbain	loin des routes	près d'un arrêt de bus
Benzo(a)Pyrène	0,2	1,2	2,6	3,0
Banzo(g,h, I)pyrène	0,9	4,2	4,4	8,4

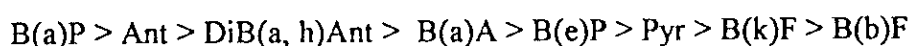
Tableau N° 8 : influence de type d'environnement (HAP en $\mu\text{g.m}^{-3}$) [18].

III-4-3)- Influence de la réactivité des HAP :

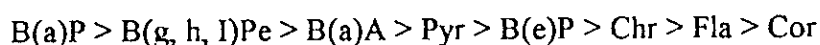
D'après l'échelle de réactivité des HAP (voire page 33), les teneurs en HAP dans l'air ambiant sont très variables et conditionnées par la présence d'espèces moléculaires tel que : O_3 , NO_2 , HNO_3 , ... et radicalaires OH^* , NO_3^* [19]

Plusieurs expériences ont montré que des composés tels que le Benzo(a)pyrène et pérylène, associés aux particules atmosphériques sont susceptibles d'être dégradés, après plusieurs heures de contact avec l'air ambiant, contrairement aux isomères du Benzo fluoranthène, qui beaucoup plus stables sont moins réactifs.

Par exemple : dans un atmosphère synthétique en obscurité et en présence de O_3 l'échelle de réactivité est [20] :



Alors qu'en présence de 10 ppm des NO_x l'échelle est :



Dans l'air ambiant plusieurs facteurs interviennent à la fois (voire Tableau 9).

Les valeurs dans ce tableau représentent un indice de décadence relatif

$$\text{IDR} = H_{AP} / R_{\text{afla}}$$

Tel que :

$H_{AP} = C_M / C_m$: rapport de concentration maximale sur la concentration minimale d'un HAP

R_{afla} : rapport par apport au fluoranthène qui est choisie comme référence à cause de sa grande stabilité d'où :

$$\text{IDRF}_{\text{fla}} = 1 \quad [20]$$

HAP	D1	D2	D3
Benzo(a)pyréne (Bap)	3	3,5	7
Coronène (Cor)	3	3	3
Benzo(a)Anthracène (BaA)	2,5	3	3
Dibenzo(a, h)Anthracène (DiB(a, h)Ant)	2,1	2,3	4,7
Benzo(g, h, i)perylène (B(g, h, I)P)	1,8	1,7	4,3
Indénopyréne (Inp)	1,4	1,7	4,0
Benzo(k, b)fluoranthène (B(k, b)F)	1,2	1,7	3,0
Anthracène (Ant)	1,5	1,7	3,0
Benzo(e)pyréne (BeP)	1,3	1,3	2,7
Chrysène (Chr)	0,9	1,3	3,0
Pyréne (Pyr)	1,5	1,7	1,7
Fluoranthène (Fla)	1	1	1

Tableau N° 9 : Indice de décadence relatif (IDR) des HAP pour 3 jours [20].

D1 : journée de l'hiver T = + 1 à 15 °C
 D2 : journée de l'automne T = + 8 à 11 °C
 D3 : journée de l'été T = + 21 à 32 °C

III-5) LE BENZO(A) PYRENE (B(A)P) :

Le Benzo(a) pyrène est le composé le plus répandu dans l'atmosphère, il est recherché dans toute étude des HAP comme étant une substance indicatrice pour cette famille de polluant de toutes les origines (combustion de charbon, fumées de gaz d'échappement, volatilité de pétrole, feu de forêt ...etc.).

Une augmentation de concentration de B(a)p est un indicateur d'augmentation de concentration des autres HAP dans le même type de pollution.

Ces caractéristiques : toxique, mutagène et cancérigène en plus de sa concentration très élevée dans l'atmosphère le rendant le premier incriminé.

Il existe à un taux majoritaire sous forme particulaire avec un diamètre aérodynamique inférieur à 0,12 μm . Le Tableau N° 8 et la Figure N° 11 nous donne une distribution en pourcentage des différents intervalles de diamètre de B(a)p [20].

Intervalles de diamètre (μm)	% B(a)P
0,056 - 0,100	19
0,100 - 0,178	49
0,178 - 0,316	13
0,316 - 0,562	11
0,562 - 1,000	8

Tableau N° 10 : Distribution des diamètres de B(a)P en pourcentage %. [20]

Sa concentration dans l'air ambiant peut varier entre 0,1 à 100 ng.m^{-3} , comme valeurs extrêmes, les valeurs les plus fréquentes sont de l'ordre de 14 ng.m^{-3} , jusqu'à 32 ng.m^{-3} . [19].

Actuellement, on n'a pas une norme internationale qui limite sa concentration, mais certains pays ont fixé des normes nationales exigeant une concentration de B(a)P ne dépassant pas 5 à 10 ng.m^{-3} [19].

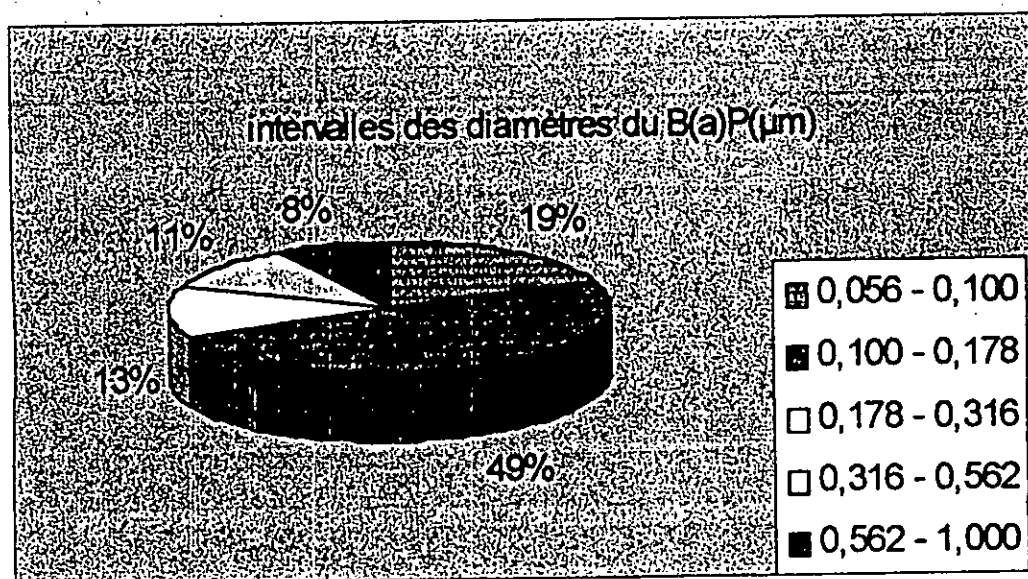


Figure N° 11 : Distribution des diamètres de B(a)P en pourcentages % [20]

CHAPITRE IV

Prélèvement et Analyse des HAP

Pour étudier les HAP liés à la phase particulaire dans l'air ambiant on doit passer par les étapes suivantes :

- * Le prélèvement ou l'échantillonnage.
- * L'extraction des échantillons.
- * L'analyse ou le dosage des HAP.

IV-1)- LE PRELEVEMENT :

Le prélèvement des particules en suspension contenant les HAP comprend plusieurs aspects et conditions :

IV-1-1)- CRITERES DE CHOIX DES CONDITIONS DE MESURES :

Les conditions de mesures devront être adaptées non seulement aux contraintes réglementaires mais encore tenir compte des effets sanitaires prévisibles des différents contaminants mesurés.

Dans le cas des HAP, tout comme avec les métaux lourds, il est pertinent d'évaluer l'exposition intégrée (durée de prélèvement de l'ordre de la journée ou de la semaine), du fait que les effets redoutés se manifestent à moyen ou long terme [11].

Des considérations techniques et financières conditionnent également la métrologie, en raison de contraintes méthodologiques (représentativité du prélèvement, sensibilité et spécificité de la mesure) et des caractéristiques techniques des appareils actuellement commercialisés.

IV-1-2)- CRITERES DE CHOIX DES SITES DE PRELEVEMENT :

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

Les sites de prélèvement correspondent à des stations de mesure représentatives des zones habitées ou de proximité. Ils sont choisis selon des critères d'impact sanitaire, ceux de moyenne proximité correspondent à des zones de forte densité de population résidente ou de passage, ceux de forte proximité sont implantés dans des zones d'exposition maximale et enregistrent les valeurs les plus élevées auxquelles seul un faible échantillon de la population est exposé (gardien, agents de la voirie ...).

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

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

IV-1-3)- TYPES DE PRELEVEMENT :

On sait que le rendement granulométrique d'un prélèvement de particules en suspension n'est égal à 100% que pour les tailles de particules inférieures à $3 \mu\text{m}$, Au-delà de cette dimension, l'efficacité de collecte est fortement influencée par les conditions météorologiques (vitesse de vent) et de prélèvement (débit d'aspiration, position et conception du dispositif de captation) [7].

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

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

IV-1-3-1)- Les prélèvements sans coupure granulométrique :

Cette méthode nous permet de capter les particules totales en suspension de diamètre inférieure à $30 \mu\text{m}$, avec des rendements de captation très différents selon le dispositif d'aspiration employé et le débit d'aspiration [7].

On distingue dans cette catégorie trois modes de prélèvement :

a)- Méthode de fumée noire :

Elle est caractérisée par une vitesse d'aspiration très faible de l'ordre de $1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et peut capter des particules de diamètre inférieures à $5 \mu\text{m}$. Elle est adaptée pour le prélèvement des suies en milieu urbain [7].

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

Les prélèvements s'effectuent classiquement sur filtre ouvert de 47 mm de diamètre, à un débit de $1,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ jusqu'à $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, la méthode vise la rétention des particules totales en suspension [7].

c)- Méthode de prélèvement à fort débit :

On utilise dans ce cas l'appareil développé au cours des années 1970 par l'Environmental Protection Agency (EPA) qui est appelé High volume sampler (HVS) et qui a un débit d'aspiration entre 60 et $100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ [7].

Il est utilisé pour la rétention des particules en suspension en quantité importante. Il nous permet de diminuer la durée de prélèvement à 24 h pour les HAP et les particules très fines et de recueillir une grande masse de particules .

IV-1-3-2)- Prélèvement avec coupure granulométrique :

Il s'agit de matériels équipés d'une tête qui, par sa conception capte que des particules dont le diamètre est inférieur à une valeur fixe. En pratique, les têtes commercialisées sont conçues pour capter les particules de diamètre inférieur à $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) qui sont inspirables, c'est à dire, la fraction trachéobronchique et alvéolaire.

L'appareil le plus connu, de nos jours est le HVS- PM_{10} de la firme américaine Andersen. C'est un HVS équipé d'une tête sélective pour la collecte des particules $\leq 10 \mu\text{m}$ [7].

La jauge bêta, dont le principe de mesure est basé sur la radiométrie, est un autre appareil qui mesure les particules inspirables, la méthode ne permet pas cependant l'analyse ultérieure des particules collectées.

IV-1-3-3)- Prélèvements avec fractionnement granulométrique :

Se sont des appareils utilisables pour séparer plus finement les particules prises en compte par l'arbre trachéobronchique ($2,5 < d < 10 \mu\text{m}$) et par les alvéoles pulmonaires ($d < 2,5 \mu\text{m}$), ce sont des dispositifs à bas ou haut débit (respectivement $1,7$ et $34 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) qui sélectionnent les particules par impaction, selon le type de modèle, le nombre de fractions recueillies en cascade d'impaction varie entre 2 et 9 niveaux et qui permettent d'avoir 2 à 9 fractions granulométriques à un débit de $30 \text{ m}^3 / \text{h}$ [7].

IV-1-4)- MESURE DE LA CONCENTRATION PARTICULAIRE :

A partir des particules collectées sur filtre, l'appréciation de la charge globale s'effectue par trois méthodes utilisées dans les réseaux de surveillance : gravimétrie, radiométrie Bêta et réflectométrie. Dans les trois cas les résultats sont exprimés en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air.

IV-1-4-1)- METHODE GRAVIMETRIQUE :

Cette méthode est simple dans son principe et relativement délicate à appliquer, surtout pour les courtes périodes de prélèvement. Les filtres doivent être pesés dans les mêmes conditions avant et après prélèvement, la nature du filtre, sa résistance au fort débit son hygroscopicité et sa porosité doivent être l'objet d'un choix adapté à l'étude envisagée sans perte de substances (perte en papier filtre ou matière particulaire) au cours des manipulations. Le temps d'échantillonnage peut difficilement être inférieur à 24 heures. [7]

Cette méthode est la plus utilisée dans l'étude des particules atmosphériques.

IV-1-4-2)- LA REFLECTOMETRIE (méthode des fumées noires (FN)) :

L'air échantillonné passe à travers un papier filtre sur lequel se déposent les particules.

La réflectométrie mesure la réflectance du dépôt par référence à celle du papier vierge, fixée arbitrairement à 100 %. Une courbe de calibration fournit une correspondance entre la noirceur du dépôt ainsi évaluée et la masse des particules recueillies.

Cette méthode privilégie les particules fines issues des combustions fixes et mobiles (suies et imbrûlés) et n'est valable que dans les zones urbaines [7].

IV-1-4-3)- RADIOMETRIE BETA :

Le principe de la méthode est la mesure sur le filtre lui-même de la masse particulaire par atténuation d'un rayonnement bêta. La jauge se compose d'un émetteur de rayons de faible énergie (prométhéum 147 par exemple) et d'un détecteur de rayonnement (compteur GEIGER- MÜLLER) [7].

Le rayonnement bêta est absorbé par la matière et la mesure consiste à calculer la variation d'absorption des rayons entre le filtre chargé et le filtre vierge. L'absorption est indépendante de la nature des particules et le temps d'échantillonnage est de quelques heures à 24 heures [22].

IV-1-5)- LES FILTRES ET LES MEMBRANES DE RETENTION :

Le choix des filtres pour la collection des particules est très important, il dépend de plusieurs conditions :

- * Une efficacité de collection au moins 99% pour les diamètres égaux à 0,3 μm et plus.
- * Une hygroscopicité faible.
- * Un taux d'impureté aussi faible que possible pour éviter les interférences dans l'analyse quantitative.

Et pour choisir le type du filtre qu'on utilise, on doit prendre en compte la taille des particules à collecter.

Plusieurs types de filtre sont actuellement commercialisés. Les plus utilisés dans le prélèvement de l'air sont :

Les filtres en fibres de verre et les filtres membranes à base de dérivés de cellulose (acétate et ester de cellulose) [2].

A)- LES FILTRES A FIBRES DE VERRE :

Ils ont une efficacité de collection de 99,9 % pour les particules de diamètres 0,3 μm . Cette efficacité est mesurée sur les particules d'aérosol du diacylphlatate.

L'hygroscopicité des filtres en fibre de verre est faible, la teneur d'humidité est de 0,1 à 0,5%, ils sont adaptés aussi bien pour les prélèvements à fort débit que ceux à faible ou moyen débit.

Leur inconvénient majeur provient du fait qu'ils contiennent des éléments métalliques à des teneurs variables qui gênent la minéralisation et l'analyse [2].

Parmi ces filtres on retrouve les filtres GELMAN type A et WHATMAN GF-A.

B)- LES FILTRES MEMBRANES :

Ce sont des filtres nitro-cellulose (Satorius et MILLI PORE) ou acétate et de cellulose (GELMAN GA-3) qui sont solubles dans les éthers et alcools. On peut ainsi dissoudre des 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 0,8 μm , ces filtres sont plus hygroscopiques que les filtres en fibres de verre, mais présentent l'avantage d'avoir des teneurs extrêmement faibles en élément 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 filtres (filtre à fibre et filtre membrane) on recueille avec une bonne efficacité même les très fines particules (0,1 μm) [2].

Si l'objectif consiste à étudier la matière organique, les filtres à utiliser sont naturellement les filtres en fibre de verre.

IV-2)- L'EXTRACTION :

Après l'échantillonnage on procède à une extraction de la matière organique contenue dans les filtres chargés particules.

L'extraction des HAP nécessite un choix judicieux du solvant et de la méthode d'extraction.

IV-2-1)- SOLVANTS UTILISES :

De nombreux solvants organiques ont été utilisés pour l'extraction de la matière organique et puis séparation des HAP seuls dont on cite :

- Le Benzène.
- Le Cyclohexane.
- Ethanol ou Méthanol.
- L'Acétone.
- Toluène.
- Chloroforme ou dérivés chlorés.
- L'Ether de pétrole.
- Le Dichlorométhane (DCM).

Ces différents solvants ont été utilisés par les différents auteurs ; les résultats obtenus diffèrent quelque peu suivant la nature du solvant employé.

Pour le choix du solvant on doit tenir compte de la méthode de détermination qui sera utilisée ultérieurement. Ainsi, lorsqu'une détermination fluorométrique est envisagée, les solvants chlorés ne conviennent pas car ils influencent défavorablement la fluorescence des HAP. C'est le phénomène de "quenching", il est dans ce cas recommandé d'utiliser des solvants de qualité spectrale dont l'absence de fluorescence est vérifiée préalablement [23].

Le benzène est le solvant le plus employé, mais en raison de sa toxicité, il est souvent remplacé par le Cyclohexane ou le DCM qui présente de plus l'avantage d'extraire préférentiellement les HAP présents dans les gaz d'échappement de moteur à essence et diesel ou adsorbés sur les particules Diesel. Il présente un rendement d'extraction des HAP à partir de 5 noyaux entre 60 et 95 % [23], et un rendement entre 40 et 70 % pour les autres HAP.

D'une manière générale, il est admis que la meilleure efficacité d'extraction est obtenue quand les polarités de solvant et du composé à extraire sont les mêmes.

Comme les HAP sont des composés apolaires, le solvant doit être apolaire [23].

IV-2-2)- METHODES D'EXTRACTION :

Actuellement trois méthodes d'extraction des HAP sont utilisées :

IV-2-2-1)- EXTRACTION PAR SOLVANT ET ULTRASONS :

Cette méthode a l'avantage de dissocier les poussières atmosphériques en leurs constituants organiques et minéraux. De ce fait, elle est à la fois plus rapide (temps d'extraction réduit à 30 minutes) et plus efficace [23].

En outre, cette méthode peut être pratiquée à froid, ce qui est bien préférable si l'on craint que l'extraction par des solvants portés à ébullition risque d'introduire une modification et peut être une dégradation irréversible des HAP extraits. Mais elle a l'inconvénient de détruire le filtre, nécessitant ainsi une filtration supplémentaire dans la suite de traitement et elle ne permet pas de déterminer la masse de la matière organique extraite par différence de masse avant et après extraction.

IV-2-2-2)- EXTRACTION PAR SUBLIMATION :

Certains auteurs effectuent une extraction par sublimation. Ce procédé évite les inconvénients due à la méthode d'extraction par des solvants (longue durée d'exécution , faiblesse du rendement) et permet d'obtenir directement les composés polyaromatiques à partir des poussières . Les filtres (obligatoirement en fibre de verre) sont chauffés sous vide (10-2 mm de mercure à 300 °C) pendant 50 minutes , les HAP sont recueillis dans un tube capillaire refroidi et lavé ultérieurement avec le benzène ou du Cyclohexane . Il est possible d'effectuer ensuite une chromatographie sur couche mince [23].

IV-2-2-3)- EXTRACTION AU SOXHLET :

Actuellement elle est la plus utilisée en raison de simplicité et la disponibilité du matériel.

Les temps d'extraction varient suivant les auteurs de 6 heures à 22 heures voir plusieurs jours . On se contente souvent d'un temps moyen de 8 heures , car de toutes manières , l'extraction n'est jamais totale et ne permet de récupérer que 75 % environ des HAP fixés sur les particules [23].

Il peut y avoir en effet des pertes ou décomposition par la chaleur et la lumière , pour cela on règle la température de la plaque chauffante de façon à obtenir un cycle par ¼ heure et on enveloppe le soxhlet dans des feuilles d'aluminium pour préserver les échantillons de l'influence de la lumière .

Les principaux inconvénients de cette méthode sont :

- * La durée d'extraction est relativement très longue.
- * L'utilisation d'une grande quantité de solvant à chaque extraction .
- * Les rendement d'extraction est entre 40 et 80 %.

Après extraction, les extraits organiques obtenus sont ensuite concentrés à moins de 1 ml par un évaporateur rotatif placé dans un bain-marie à faible température ($\approx 35^{\circ}\text{C}$).

Ce petit volume très concentré sera transféré à l'analyse chromatographique.

IV-3)- METHODES D'ANALYSE :

Parallèlement au développement des procédés d'extraction, de concentration et de fractionnement des substances organiques, les techniques chromatographiques d'analyse se sont perfectionnées au cours de ces dernières années.

L'introduction des colonnes capillaires en silice fondue, peu fragiles en comparaison de celle en verre, a facilité la généralisation de la C P G à haute résolution sur colonnes capillaires.

L'utilisation de cette colonne permet d'atteindre une bonne sensibilité pour la détermination des hydrocarbures dont le point d'ébullition se situe entre 150°C et 450°C avec détecteur à ionisation de flamme (FID) [24].

De nouvelles méthodes analytiques faisant appel à la HPLC chromatographie en phase liquide haute performance avec détection spectrophotométrique et spectrofluorimétrique dans l'UV-visible, ont alors été développées pour la caractérisation de mélange complexe des HAP. Elle permet en outre, l'analyse des hydrocarbures aliphatiques avec un détecteur « REFRACTIVE INDEX », mais l'efficacité des séparations reste bien en deçà de celle obtenue en CPG sur colonne capillaire. D'une manière générale, la CPG capillaire est utilisée dans l'analyse des hydrocarbures aliphatiques et la HPLC pour l'identification et le dosage des HAP [24].

Partie Expérimentale

CHAPITRE V

METHODOLOGIE

Dans ce chapitre relatif au protocole expérimental, nous allons présenter le site d'échantillonnage, le mode de prélèvement, les méthodes d'extraction et les méthodes d'analyse utilisées.

V-1)- SITE DE PRELEVEMENT :

Pour étudier la matière organique liée aux particules en suspension en milieu urbain on a choisi un site de prélèvement de type «site de proximité » c'est-à-dire . un site qui est directement influencé par les sources émettrices en l'occurrence le trafic routier.

A cet effet nous avons choisi, l'Ecole Nationale Polytechnique comme site d'étude des HAP. Ce site se trouve à environ 10 Km à l'est d'Alger à proximité d'un important axe routier, la route nationale N° 5 (RN5).

Cette route fait l'objet d'un intense trafic routier (plus de 20 000 véhicules /jour), caractérisé par un taux élevé de véhicules lourds diesel.

Le poste de prélèvement est implanté sur les salles de cours du département génie chimique à 4 m d'altitude et à environ 9 m du bord de la RN5.

Le site est un endroit libre caractérisé par une bonne ventilation naturelle avec plusieurs espaces verts dans son entourage.

A proximité de ce site, il n'existe aucune usine industrielle émettrice de particules.

A noter aussi que la hauteur choisie permet d'éviter les perturbations causées au niveau du sol par des sources locales accidentelles ou par des turbulences diverses (passage des piétons, balayage des rues, resuspension).

Nous représentons en figure N° 12 la localisation de ce site sur une carte représentative.

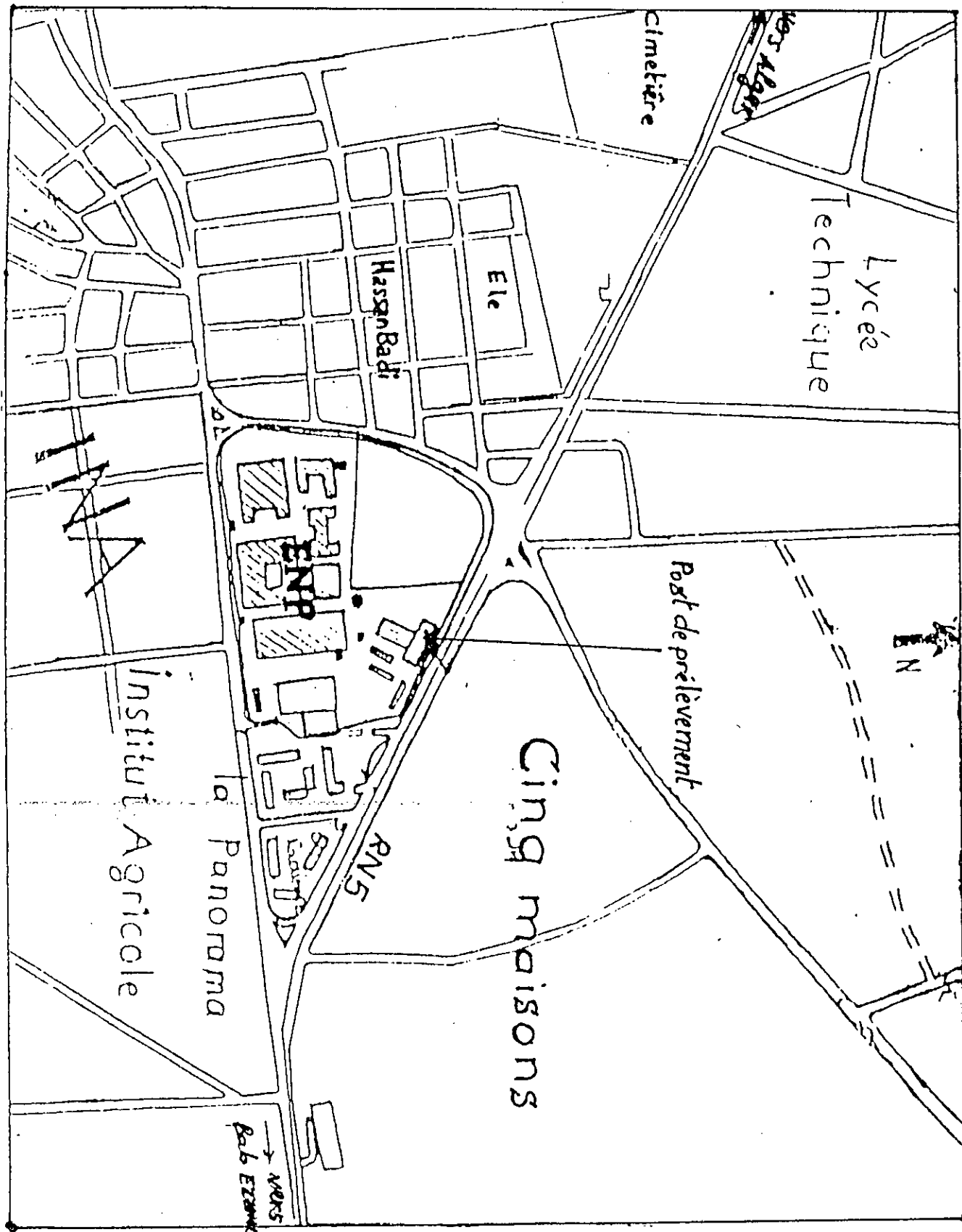


Figure N° 12 : site de prélèvement à cinq maisons

V-2)- MODE DE PRELEVEMENT :

En fonction des moyens disponibles, nous avons opté pour un prélèvement à débit moyen sans tête de coupure granulométrique comme indiqué en paragraphe IV-1-3-1.

Ce mode d'échantillonnage nous permet la collecte de matière organique y compris les HAP liés aux particules de suies et aux particules en suspension de granulométrie allant de 0,1 à 30 μm .

Le dispositif expérimental utilisé est illustré en figure N° 13, il s'agit d'une ligne d'échantillonnage classique qui se compose d'un entonnoir dirigée vers le bas, d'un porte filtre, d'un compteur à gaz sec et d'une pompe à vide.

Pour éviter la recirculation de l'air filtré, nous avons fixé à la sortie de la pompe un long tuyau qui évacue les gaz filtrés dans le sens opposé à l'aspiration.

Le débit d'échantillonnage est selon la performance de la pompe de 8 m^3 / h

La durée de prélèvement a été fixée à 96 h (environ 4 jours chaque semaine) qui correspond à un volume d'air aspiré de l'ordre de 800 m^3 .

Mais l'effet de colmatage des filtres fait que le volume aspiré pendant 96 h est inférieur à celui escompté.

Pour voir la variation de la masse des particules en suspension dans des circonstances différentes, certains prélèvements ont été effectués le week-end.

Les filtres utilisés pour la rétention de la matière organique particulaire sont en fibre de verre $\varnothing = 47 \text{ mm}$ du type WHATMAN GF/F.

Pour déterminer la masse en particules collectées, les filtres sont pesés avant et après prélèvement à 0,1 mg près dans les mêmes conditions et avec la même balance.

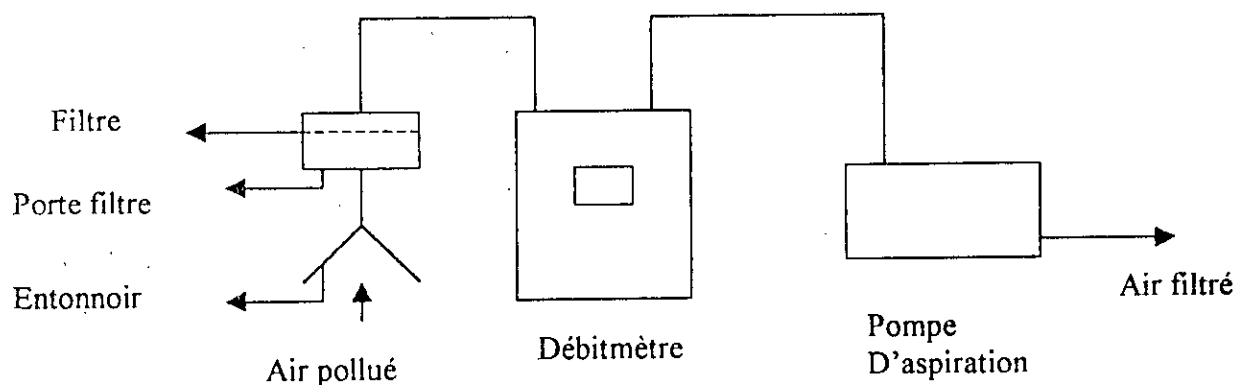


Figure N° 13 : dispositif expérimental de prélèvement des TSP.

V-3)- TRAITEMENT ET ANALYSE ELEMENTAIRE DES TSP :

Afin d'effectuer une analyse qualitative des HAP contenus dans l'air ambiant, un certain nombre d'échantillons de TSP a été soumis à une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme CPG/ FID et un autre lot d'échantillons a subi une analyse par CPG couplé à un spectromètre de masse (GC / MS).

Pour les deux cas, les échantillons à analyser ont auparavant subi une extraction au soxhlet puis une concentration par évaporation dans un évaporateur rotatif selon la norme AFNOR (NFX43-025) [25].

Comme les HAP existent dans l'air ambiant à l'état de trace, il est nécessaire de soumettre une grande masse de particules à l'extraction. Ainsi avons nous traité dans chaque extraction trois filtres chargés soit une masse de l'ordre de 50 mg de TSP.

Comme solvant d'extraction nous avons pris le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le volume de CH_2Cl_2 nécessaire à chaque extraction est de 160 ml.

Durant l'extraction on enveloppe tout le système Soxhlet avec du papier aluminium pour travailler à l'abri de la lumière et éviter toute dégradation ou transformation des HAP.

Le solvant d'extraction est portée à une température de 35°C afin d'obtenir un cycle par $\frac{1}{4}$ heure dans le soxhlet pendant une durée de 24 h.

Le schéma sur la Figure N° 14 représente le système d'extraction utilisé.

Après extraction la solution obtenue de couleur jaunâtre subit une concentration dans un évaporateur rotatif (Figure N° 15).

L'évaporation a été réalisée sous vide à une température ne dépassant pas 35°C . Après transvasement dans le ballon à concentration en évitant d'aller à sec (concentration jusqu'à obtenir un extrait d'environ 0,5 ml), le concentrât obtenu a été transféré dans des petits tubes à essai qu'on enveloppe dans du papier aluminium. Ces tubes sont ensuite conservés dans un réfrigérateur à une température de 6°C .

Dans les mêmes conditions opératoires et avec les mêmes produits, nous avons traité un filtre en fibre de verre vierge qui doit servir de témoin dans l'étape d'analyse.

L'appareil de CPG-FID utilisé est de type PYE UNICOM 304 disponible au niveau du laboratoire de chimie organique fonctionnelle à l'USTHB.

L'autre appareil CPG/SM de type GC-17A est disponible au niveau du laboratoire de chromatographie à l'Institut Algérien de Pétrole, IAP à BOUMERDES.

Les caractéristiques et conditions de travail des deux appareils sont illustrés en l'annexes A et B

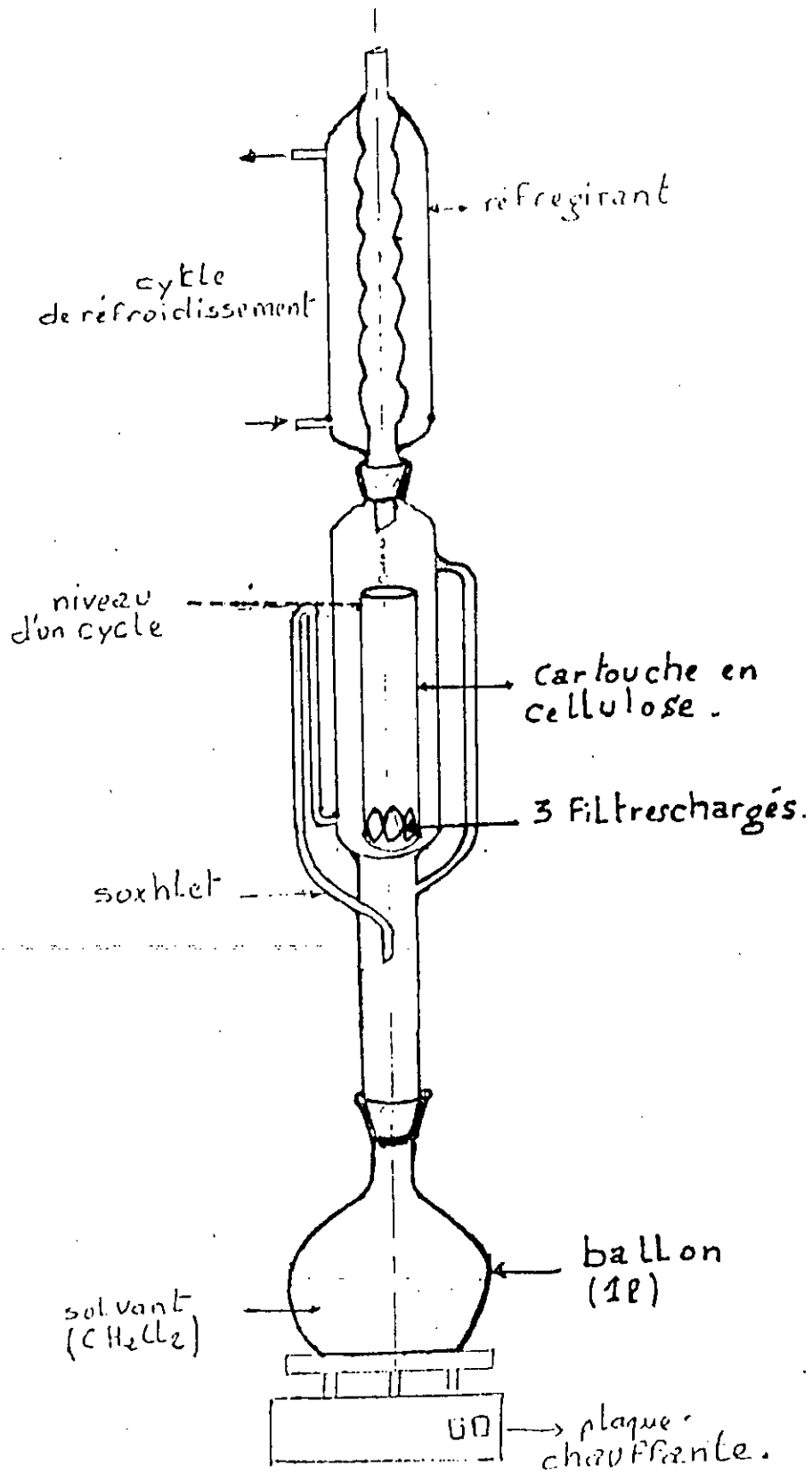


Figure N° 14 : système d'extraction (soxhlet).

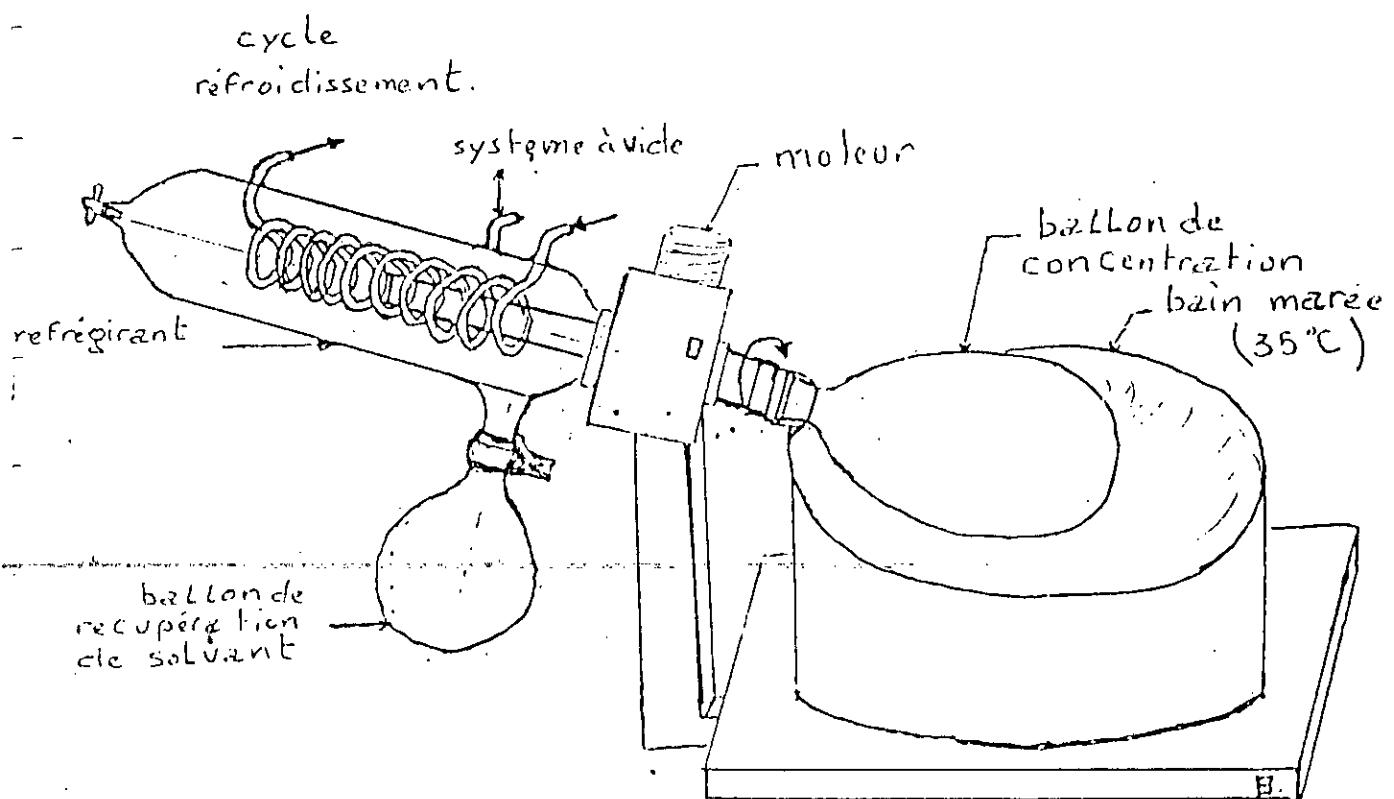


Figure N° 15 : représentation d'un rota vapeur .

CHAPITRE VI

RESULTATS ET
INTERPRETATIONS

Pour l'étude de la matière organique et les HAP liés aux particules en suspension dans l'air ambiant au bord de la route nationale RN 5, nous avons réalisé une campagne de prélèvement des TSP qui s'est étalée sur 4 mois allant du 28 février 1998 au 01 juillet 1998. Cette campagne de prélèvement nous a permis de collecter 18 échantillons à raison d'un échantillon par semaine.

Pour l'analyse chimique des HAP associés aux TSP prélevés, nous avons pour chaque extraction traité un groupe de trois filtres chargés. Par ce procédé nous avons plus de chances de détecter les HAP qui généralement se trouvent dans l'air ambiant à des teneurs très faibles (souvent inférieur au $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Le nombre d'extraits ainsi obtenus est de 6.

Cinq groupes d'échantillons ont subis une extraction au dichlorométhane et les extraits analysés soit par CPG-FID soit par CPG-MS.

Pour accéder à la masse totale de la matière organique, nous avons effectué aussi une extraction au benzène pur qui constitue un très bon solvant pour l'ensemble des composés organiques habituellement rencontrés dans les TSP du milieu urbain.

VI-1)- ETUDE DES PARTICULES TOTALES EN SUSPENSION :

Pour calculer les concentrations des TSP en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, les filtres obtenus après échantillonnage sont pesés sur une balance analytique 0,1 mg près. La différence des masses des filtres vierges et chargés nous donne des masses en mg.

Connaissant le volume d'air aspiré, on détermine alors la teneur atmosphérique en TSP en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Les résultats ainsi obtenus sont illustrés en figure N° 16.

On constate une importante variation temporelle dans les teneurs mesurées. Le minimum étant de $16,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alors que le maximum peut atteindre $61,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, la valeur moyenne est de $30,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Les teneurs très faibles coïncident presque toujours avec les mesures effectuées pendant les Week end y compris la valeur minimale de $16,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, qui correspond à une faible intensité de trafic routier, alors que la valeur maximale de $61,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ est mesurée pendant les jours de pointe de la semaine (samedi jusqu'à mercredi) avec d'intenses activités le samedi matin et le mercredi après midi en fin de semaine.

Ceci nous montre l'influence du trafic routier sur la teneur en TSP dans ce site très fréquenté par les véhicules légers et lourds comme les camions et les bus.

D'ailleurs on constate que la couleur des couches de particules sur les filtres collectés est noire, ce qui caractérise les fumées noires et les suies que dégagent généralement la combustion incomplète et les gaz d'échappement des véhicules.

En plus des particules carbonées, les TSP sont en ce site aussi certainement riches en embruns marins, en particules d'origine naturelle et en métaux lourds comme le plomb.

Les facteurs météorologiques comme la pluie influent sur les quantités de TSP prélevées. Une comparaison entre nos résultats obtenus cette année en saison fort pluvieuse périodes de pluie et ceux de l'année passée pendant la même période, montre une nette différence dans les niveaux de pollution, en se sens que les teneurs relevées durant cette année s'élèvent en moyenne à la moitié de ceux observée l'année dernière [2].

Ceci s'explique par le fait que, l'hiver et le printemps 97 n'ont pas connu de véritable épisodes pluvieux et les rares cas de précipitations n'ont pas toujours coïncidé avec les jours de prélèvement, alors que cette année a connu de grandes précipitations, jusqu'au mois de juin et presque tous nos prélèvements coïncidaient avec une ou deux journées pluvieuses avec des vents moyens.

Il faut par ailleurs signaler que dans certains cas le débitmètre n'était pas disponible et que par conséquent on ne pouvait connaître le débit d'air réellement aspiré durant les 4 jours d'échantillonnage.

Comme il y a colmatage des filtre et parfois même coupure de courant, certains teneurs en TSP sont certainement entachées d'erreur.

De ce fait, il est préférable de garder une certaine précaution dans la discussion et la comparaison de ces teneurs.

Cette situation ne constituait cependant pas pour nous un obstacle majeur car notre objectif n'était pas de quantifier la pollution de l'air par les TSP, mais plutôt de prélever la plus grande masse possible de TSP pour détecter qualitativement une éventuelle présence des HAP.

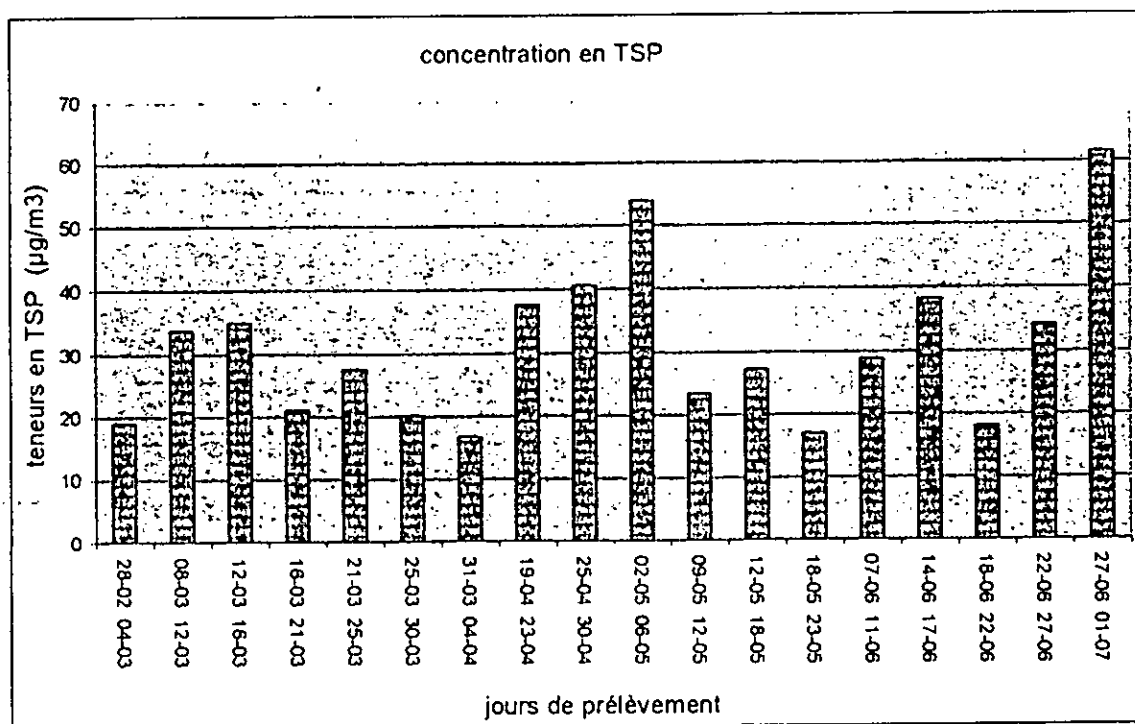


Figure N° 16 : Teneurs en TSP mesurées à l'ENP.

VI-2)- ETUDE DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES TSP :

Comme déjà cité (voir page 22) la matière organique représente en milieu urbain une fraction non négligeable de la masse totale des TSP.

Elle correspond aux composés chimiques contenant des atomes de carbone, d'hydrogène et quelques éléments comme l'oxygène, l'azote, le fluor, le chlore...

Pour déterminer le taux de matière organique dans nos échantillons, on a effectué une extraction au soxhlet d'un lot de 3 filtres avec le benzène qui constitue le meilleur solvant utilisé pour l'extraction de toute la matière organique liée au TSP .

La méthode consiste en l'extraction d'un échantillon avec le benzène dans le soxhlet pendant 8 heures, puis après l'évaporation au rotavapeur, le concentrât obtenu sera séché dans un verre de montre sur une plaque chauffante.

La différence des masses du verre de montre seul et après séchage nous donne la masse de la matière organique totale liée au TSP.

Pour notre échantillon la masse des TSP mesurée après extraction au benzène s'élevait à 48,6 mg , alors que la masse totale des TSP des trois filtres avant extraction est de 83,81 mg.

Il en résulte pour l'échantillon étudié un taux de matière organique de l'ordre de 58 %.

Il s'agit d'un taux très élevé en comparaison avec les résultats bibliographique qui eux ne dépassent pas les 20 % en générale [9].

Pour les autres échantillons qui ont subi une extraction avec le dichlorométhane (extraction partielle favorable et spécifique à l'extraction des HAP et quelques hydrocarbures), le tableau N° 11 donne les % de la matière organique extraite de chaque échantillon.

Masses des particules avant extraction (mg)	Masses des particules après extraction (mg)	Masse extraite (mg)	% de la M O extraite (taux de M .O)
45,0	20,1	24,9	53,0
56,4	32,6	23,4	41,4
74,0	49,5	24,5	33,1
77,0	54,3	22,7	29,4
73,0	40,7	32,3	44,0

Tableau N° 11 : pourcentages de la matière organique extraite

Ces résultats montrent a priori que la pollution par la matière organique dans cette région très fréquentée par le trafic routier est très importante.

Il faut toutefois signaler que comparativement aux études effectuées dans d'autres pays et rapportées par la bibliographie, on est ici en présence d'une fraction organique trop élevée qui ne correspond certainement pas à la réalité.

Les erreurs proviennent éventuellement d'une évaporation incomplète d'une part et d'autre part nous avons constaté de viser que des fibres détachées du filtre sont venues enrichir le résidu organique de l'évaporation. Il en résulte alors en apparence des taux de matière organique excessifs.

Aussi des études supplémentaires sont nécessaires pour aboutir à des résultats plus fiables.

V-3) POLLUTION PAR LES HAP :

L'analyse de certains échantillons de TSP recueillies n'a pas permis d'obtenir les résultats escomptés.

Selon la disponibilité des moyens l'extraction et l'analyse ont été faites selon la méthode indiquée par la norme AFNOR X43-025. Les conditions et les précautions sont très strictes car l'étude des HAP est très difficile et sensible à cause de leur grande volatilité (tension de vapeur très élevée), et réactivité avec les autres composants chimiques de l'air, surtout en présence de la lumière ou ils suivent une série de réactions photochimiques conduisant à leur dégradation et transformation.

L'analyse des échantillons a été faite en collaboration avec les laboratoires de chimie organique de L'USTHB et de L'IAP de Boumerdés.

Le premier lot a été analysé sur un appareil de chromatographie en phase gazeuse couplé à un détecteur d'ionisation de flamme (CPG / FID), les résultats obtenus sont illustrés sur les chromatogrammes 1 et 2, qui ne sont pas d'une grande qualité surtout en ce qui concerne le deuxième chromatogramme.

La séparation n'a pas été très bonne pour les deux échantillons, en raison de l'insuffisance de la longueur de la colonne (25 m), qui à notre avis ne permet pas une séparation totale des HAP à l'état de trace.

On observe sur les deux chromatogrammes 1 et 2 obtenus, respectivement 26 et 100 pics. On constate en outre que pour les deux échantillons distincts, on obtient des chromatogrammes qui ne présentent pas une grande similitude.

L'absence sur le marché algérien de composés étalons des HAP les plus usuels ne nous a pas permis de mener une identification stricte des pics chromatographiques obtenus.

Nous avons toutefois essayé de mener une identification en se basant sur les données d'une étude effectuée dans le même laboratoire sur les HAP extraits du milieu aqueux [24].

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

Les résultats obtenus par cette comparaison sont résumés en Tableau N° 12.

On constate que dans certains cas, il existe une nette concordance dans les temps de rétention, il s'agit en particulier du : Coronène, B(g, h, I)per, peryléne, B(a) pyrène, DB(a, h) Ant, B(a) Ant, pyrène et fluoréne.

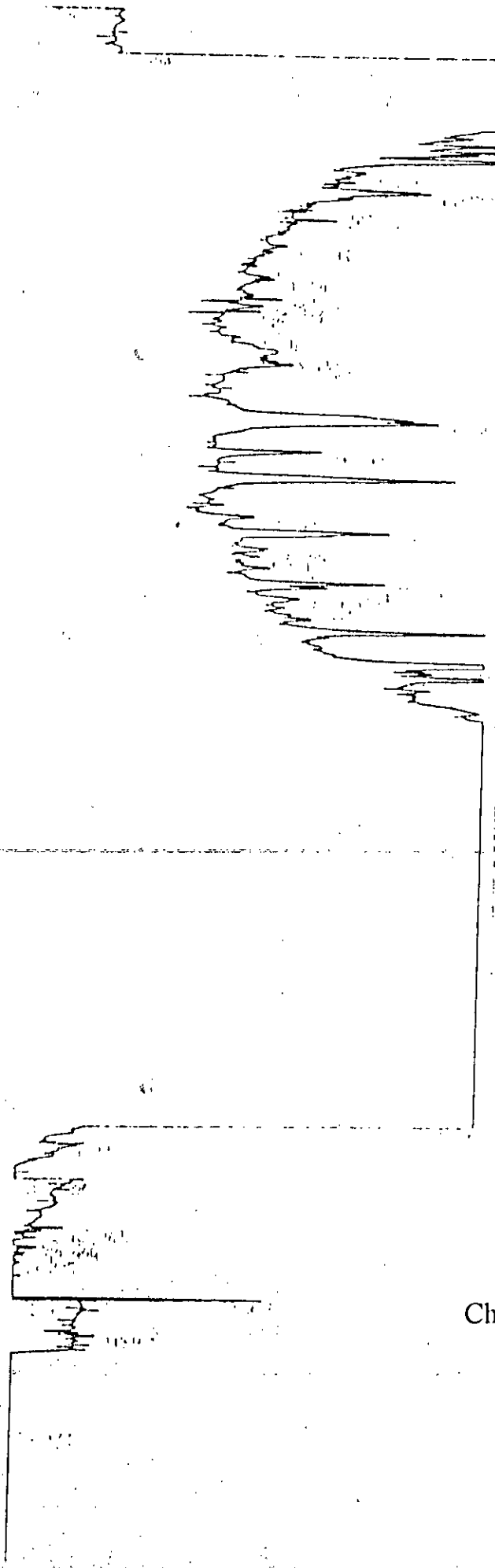


Figure N° 18
Chromatogramme N° : 2

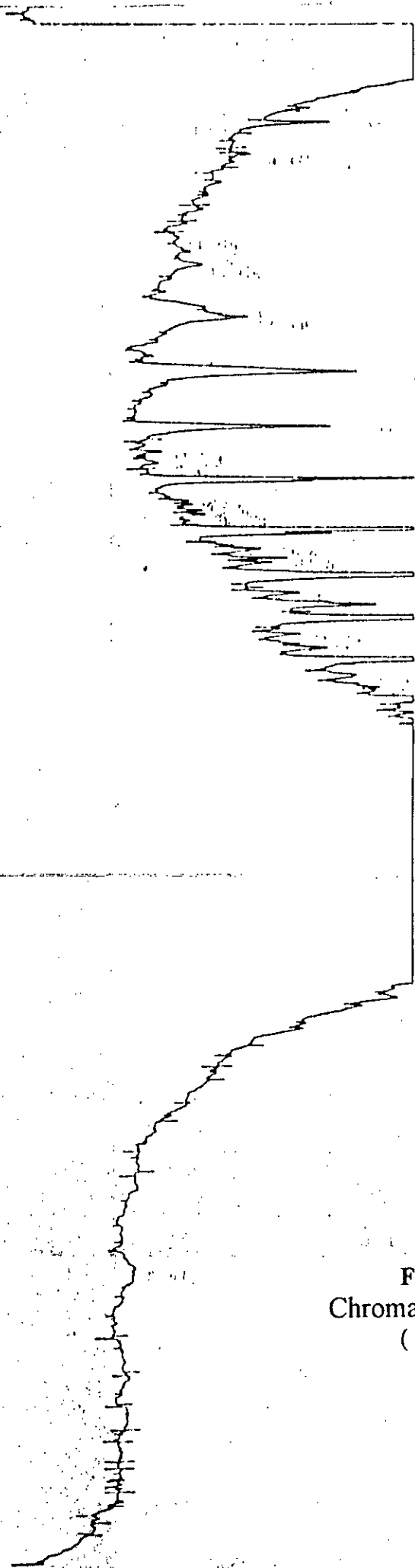


Figure N° 19
Chromatogramme N° : 3
(Témoin)

Il reste toutefois à considérer que cette comparaison n'est pas rigoureuse, elle ne peut nous donner qu'une idée sur la présence des HAP qui sont certainement présents dans ce site très fréquenté par les véhicules lourds émetteurs de suies et des hydrocarbures imbrûlés.

La principale critique que nous portons à ces résultats provient du fait que l'échantillon témoin contient lui aussi beaucoup de pics correspondants à des composés organiques (chromatogramme N° 3), on ne devait déceler que les pics provenant du solvant CH_2Cl_2 .

L'explication la plus plausible est soit que le témoin a été contaminé lors de l'extraction soxhlet et ceci suppose que la cartouche que nous avons auparavant rincé n'était pas totalement pure soit que la contamination a eu lieu lors de l'analyse CPG. Ça serait par exemple le cas si la seringue d'injection n'était pas propre.

Aussi et à ce stade de l'étude on ne peut affirmer avec certitude que les composés détectés correspondent réellement aux HAP indiqués aux tableau N° 12

Donc pour l'étude des HAP dans l'air ambiant le problème majeur réside dans la disponibilité des solutions étalon qui sont très rares et difficiles à acquérir, étant donné qu'ils ne sont pas des produits usuels.

Composés	Tps de rétention mesurés à l'USTHB[24]	Echantillon 1	Echantillon 2	Filtre vierge témoin
Naphtalène	3.80	-	-	-
Acénaphthalène	8.48	-	8,242	-
Acénaphténe	9.36	-	9,476	-
Fluoréne	11.7	-	11,628	-
Phénanthréne	16.09	-	-	-
Anthracène	16.38	-	16,434	-
Fluoranthéne	21.94	-	21,817	21,810
Pyréne	22.82	-	22,856	-
B(a)Fluoréne	24.87	-	-	-
B(b)Fluoréne	25.16	-	-	25,877
B(a)anthracène	26.04	27,642	26,049	-
Chryséne	29.26	30,56	29,071	-
B(a)Pyréne	35.40	35,771	-	35,393
Peryléne	35.69	35,771	-	-
Db(a, h) Ant	40.08	-	40,271	40,203
Benzo(ghi)per	40.67	40,447	40,399	-
Coronéne	43.89	44,752	43,615	-

Tableau N°12 : Temps de rétention des échantillons 1, 2.

VI-4) Interprétation des résultats de l'analyse par GC / MS :

Le deuxième lot d'échantillon a été analysé par GC / MS sur une colonne de capillaire de 25 m.

L'avantage de cet appareil est, qu'il est lié à un ordinateur qui contient un logiciel avec une banque de donnée de quelques 1500 composés chimiques avec leurs masses molaires, leurs formules générales et naturellement leur spectre de fragmentation.

Après injection de l'échantillon, tous les composés séparés seront fragmentés et détectés à la sortie.

Après identifications, les spectres complets avec tout les fragment possibles et la formule générale la plus proche sont affichés .

Trois échantillons E4 , E5 et E7 ont été étudiés par cette méthode. Les résultats sont illustrés en figure N° 20, 21 et 22. correspondant aux chromatogrammes des échantillons E4, E5 et E7 où chaque pic, représente un composé chimique organique.

3eme peak

Ech 4, D10

329619734

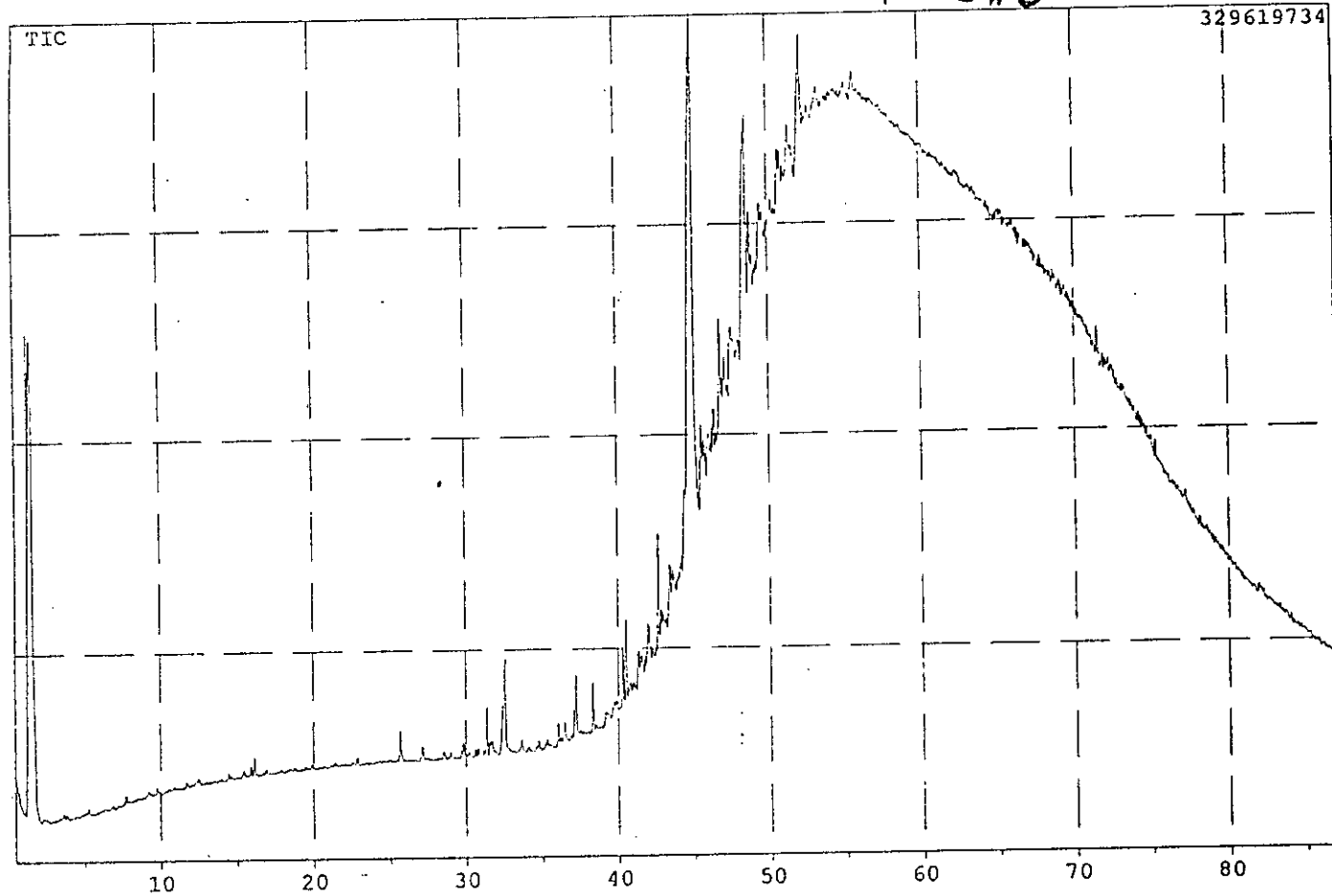


Figure N° 20 : Chromatogramme GC/MS de l'échantillon 4.

GC/MS 1.2115 D 06 -

310970052

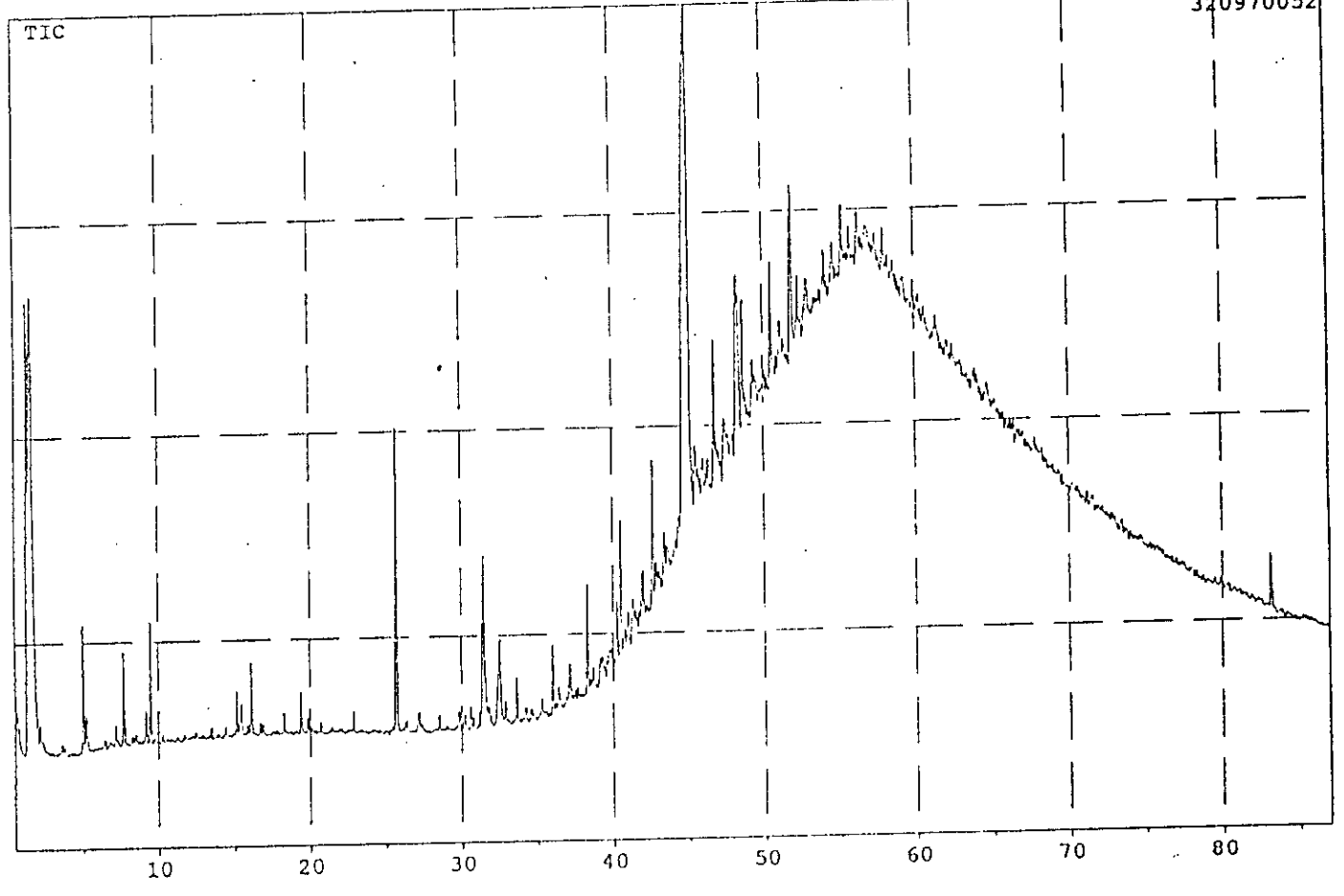


Figure N° 21 : Chromatogramme GC/MS de l'échantillon 5

*** CLASS-5000 ***. Report No. = 1 Data : ENPECH7.D08 98/07/20 11:38:05
Sample : ech1
ID :

ECH+

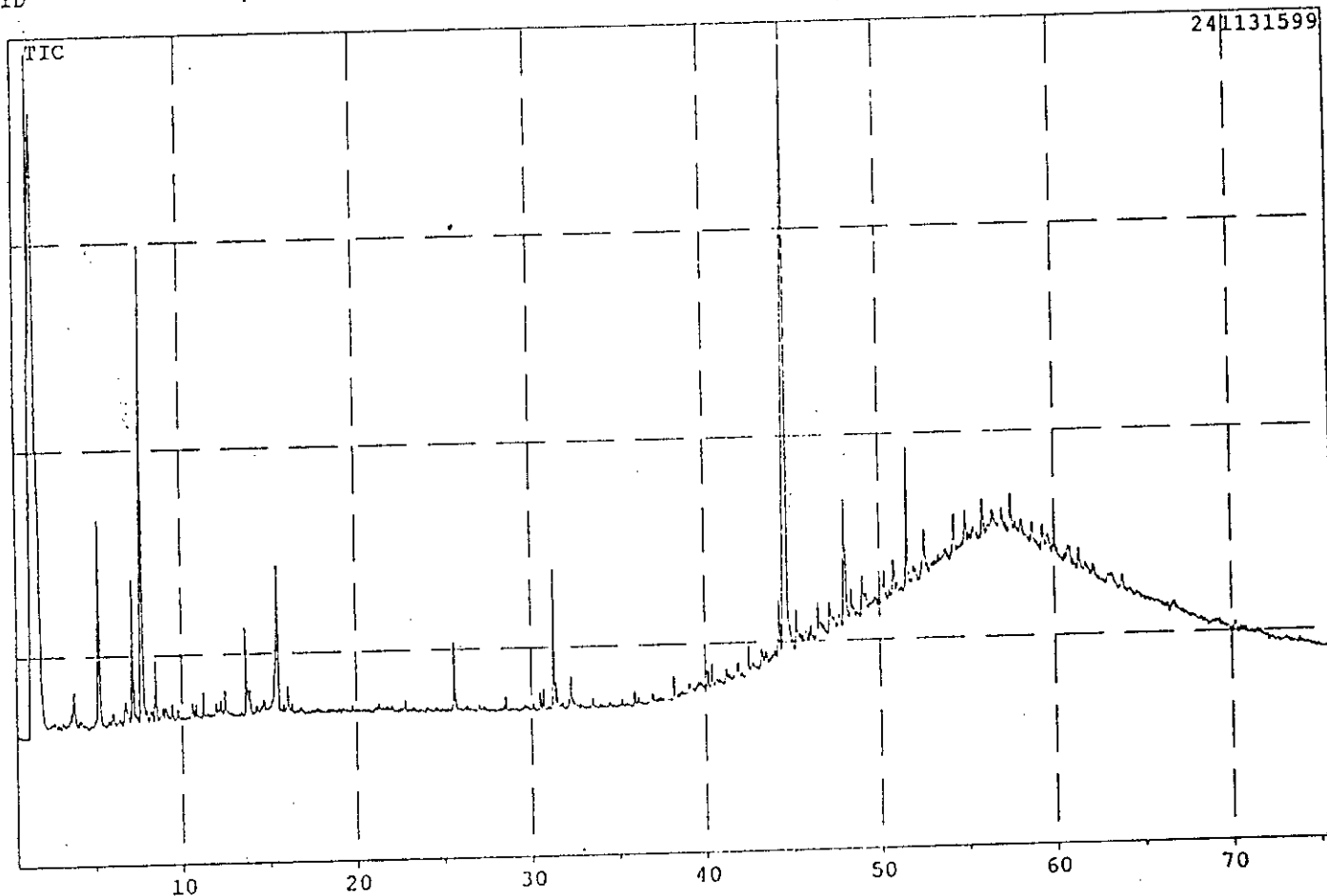


Figure N° 22 : Chromatogramme GC/MS de l'échantillon 7

A titre d'exemple nous présentons en figure N° 23 l'identification d'un pic chromatographique telle que réalisée par la méthode.

On d'abord le spectre de fragmentation du composé inconnu avec indication du pic de base. Le rapport m/e des divers fragments est indiqué également sur le spectre .

Le spectre de masse total ou une partie seulement est comparé aux spectre de la banque de données. On arrive ainsi souvent à dégager 2 ou 3 composés qui présentent une grande similitude avec le composé inconnu. Dans certains cas on n'obtient qu'un seul composé qui répond au spectres SM du composé recherché et dans ce cas l'identification est nette et claire.

Dans l'exemple cité en figure N° 23 , il s'agit du pic chromatographique de l'échantillon N° 5 de temps de rétention 48 ,29 mn. L'identification peut être considérée comme étant très bonne, il s'agit du composé $C_{26}H_{42}O_4$ de poids moléculaire 418 gr qui représente un acide phtalique soit le decyl octyl ester aromatique ou son isomère de même poids moléculaire l'isodecyl octyl ester aromatique.

L'analyse des échantillons extraits montre qu'ils sont très riches en composés organiques extractibles au CH_2Cl_2 ; sur chacun des trois chromatogrammes (total ion chromatogramm TIC) on dénote la présence de pas moins de 60 composés avec des temps de rétention allant de 1 mn jusqu'à plus de 60 mn .

Par manque de temps et de disponibilité de l'équipement, il était impossible d'effectuer une analyse complète des spectres. Nous nous sommes restreints à l'interprétation des pics les plus significatifs et communs aux trois échantillons. Dans ce contexte il faut signaler que les chromatogrammes des trois échantillons présentent une forte similitude avec un grand nombre de composés communs aux trois chromatogrammes.

Les résultats de cette identification sont résumés en tableau N° 13 les figures N° 24 à 32 illustrent les spectres correspondant aux composés identifiés.

A partir de ce tableau, on remarque qu'il existe une dizaine de composés qui apparaissent simultanément dans les trois échantillons. Cependant, on les retrouve parfois à des temps de rétention légèrement différents. Ainsi par exemple le composé $C_{24}H_{38}O_4$ apparaît dans l'échantillon 4 à $T_R = 45,97$ mn alors qu'on le retrouve dans l'échantillon 5 à $T_R = 44,82$ mn.

Les autres composés identifiés dans l'un ou l'autre des échantillons sont des substances assez complexes : hydrocarbures ramifiés ou linéaires de longue chaîne, acides organiques et esters aromatiques, cycles mono saturés et mêmes des alcools.

Un composé, l'eucarvone, appartenant à la classe des terpènes a aussi été mis en évidence, il pourrait provenir des émissions de la végétation environnante.

L'ensembles de spectres de fragmentation de ces composés sont donnés en annexe C.

Dans aucun des échantillons, on ne relève la présence de HAP. La non détection des HAP peut être due à plusieurs facteurs :

- 1- Teneurs en HAP trop faibles et non détectables par la CPG. Nous rappelons que la méthode la plus sensible est la HPLC- fluorescence. Dans ce cas il est nécessaire de faire l'extraction sur des masses plus importantes de TSP.
- 2- Les HAP présents dans les TSP ont pu être dégradés, évaporés ou transformés pendant l'échantillonnage avant même l'extraction. C'est l'artefact d'échantillonnage résultant de la réactivité des HAP particuliers avec les NO_x , SO_2 , O_3 etc. pendant le prélèvement.

La dégradation a pu aussi avoir lieu pendant la conservation des extraits. En effet le temps écoulé entre l'extraction et l'analyse chromatographique était trop long en comparaison avec les recommandations de la norme.

Enfin nous pensons qu'il est important de se pencher sur l'origine des phlatates qui selon l'aire des pics sont majoritaire dans l'échantillon. Il est probable que leur origine se trouve dans les vapeurs d'huile rejetées par la pompe d'aspiration. Cette hypothèse reste à vérifier.

Temps de rétention(mn)	Masse molaire	Formule brute	Nature du composé
1,5	387	$C_{21}H_{23}ClFN_3O$	Flurazepam(souvent cité dans les compositions pharmaceutiques
15,5	150	$C_{10}H_{14}O$	Bicyclo-ene-one (verbinone) constitue un fragment du composé global
31,39	278	$C_{16}H_{22}O_4$	Dibutylphtalate (aromate)
40,33	334	$C_{20}H_{30}O_4$	Ester phtalique (aromate)
40,55	240	$C_{17}H_{36}$	Heptadécane (aliphatique)
44,8	390 ou 278	$C_{24}H_{38}O_4$ ou $C_{16}H_{22}O_4$	Diisooctylphtalate ou acide carboxylique benzénique
48,29	334	$C_{20}H_{30}O_4$	Ester phtalique
51,6	418	$C_{26}H_{42}O_4$	Acide phtalique

Tableau N° 13 : principaux composés organiques communs aux trois échantillons identifiés par GC/MS

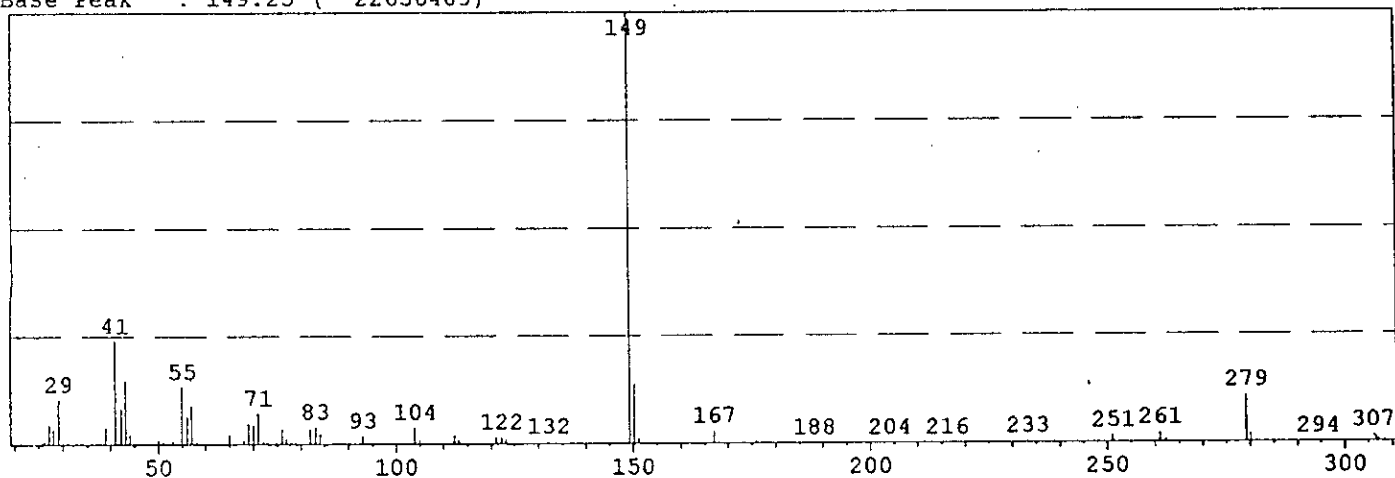
Pour le composé $C_{21}H_{23}ClFN_3O$, on constate que la présence du chlore dans ce composé peut résulter de la décomposition photochimique du chlorure de Nitrosyle résultant de l'action du dioxyde d'azote (NO_2) sur le chlorure de sodium provenant des embruns marins.

Data1 ENECH5D.d09

Scan # : 11471 B.G. Scan # : 11534

Mass Peak # : 131 Ret. Time : 48.292 B.G. Time : 48.554

Base Peak : 149.25 (22656489)

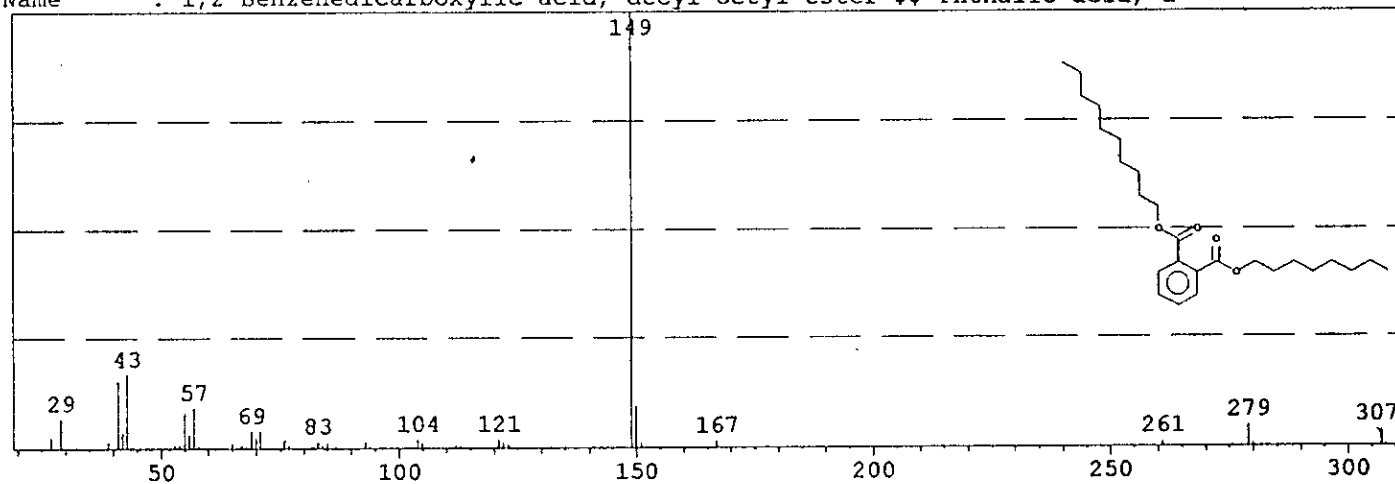


Data2 NIST62.LIB

Entry : 55241 CAS : 119-07-3 Mol.Wgt. : 418

Mol.Form. : C₂₆H₄₂O₄

Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, decyl octyl ester \$\$ Phthalic acid, d



Data3 NIST62.LIB

Entry : 55239 CAS : 1330-96-7 Mol.Wgt. : 418

Mol.Form. : C₂₆H₄₂O₄

Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, isodecyl octyl ester \$\$ Phthalic acid

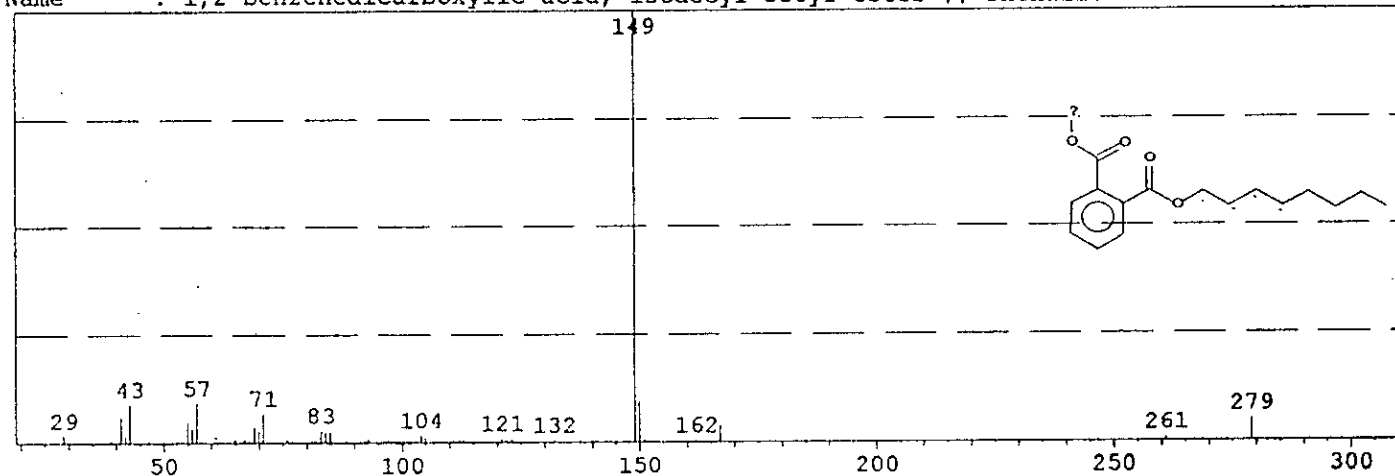
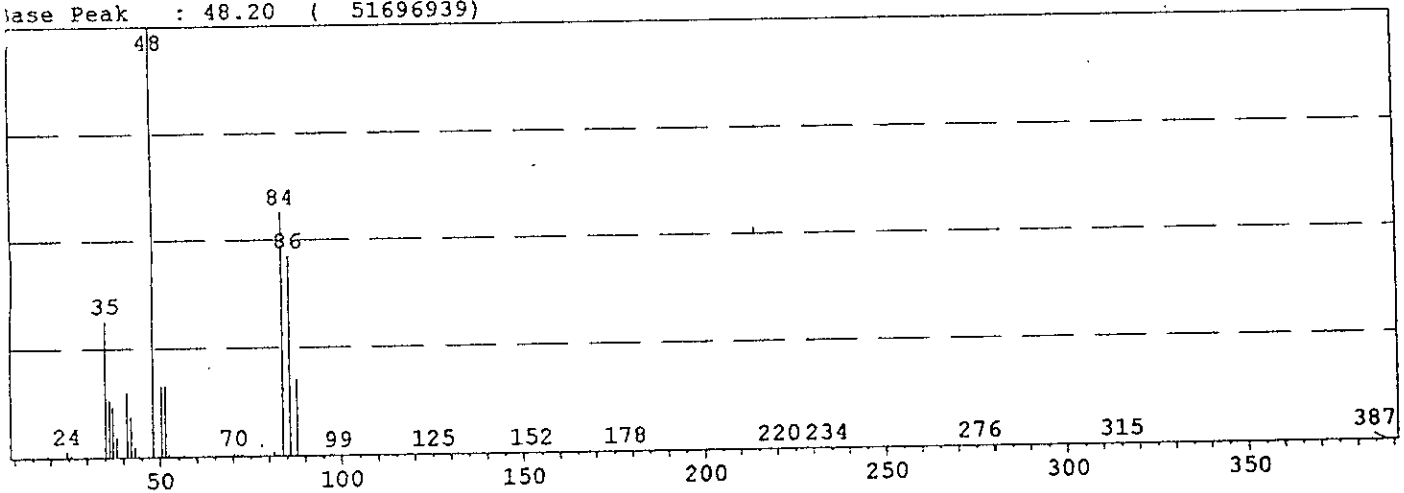


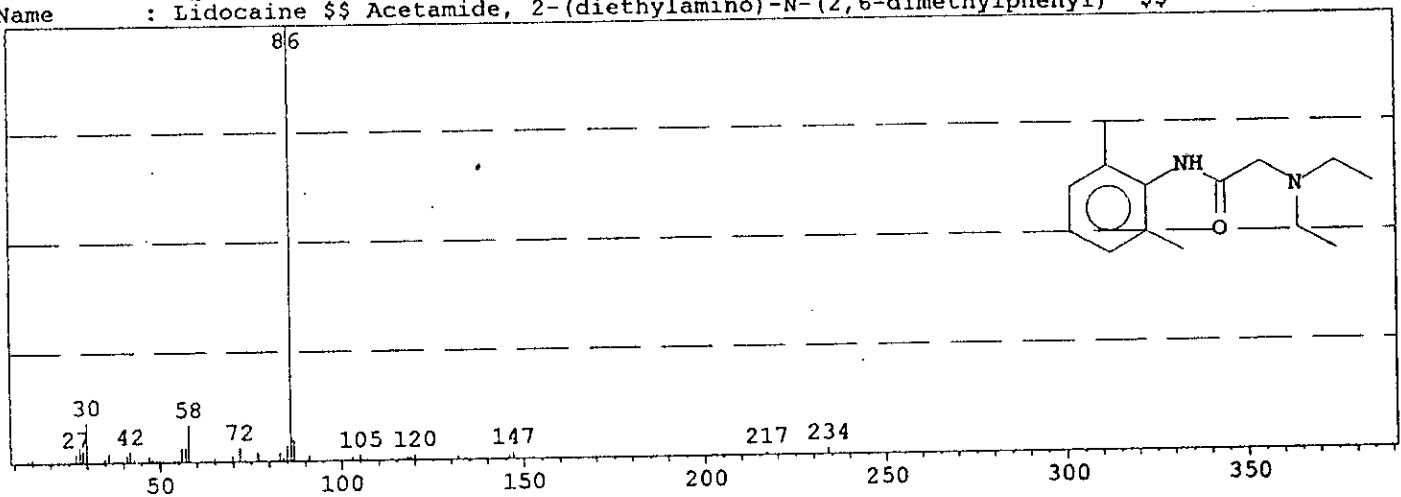
Figure N° 23 : Exemple d'identification d'un composé séparé par GC/MS (E5).

atal ECH4.D10

Scan # : 250 B.G. Scan # : 486
Mass Peak # : 121 Ret. Time : 1.538 B.G. Time : 2.521
Base Peak : 48.20 (51696939)



Data2 NIST62.LIB
Entry : 30723 CAS : 137-58-6 Mol.Wgt. : 234
Mol.Form. : C₁₄H₂₂N₂O
Name : Lidocaine §§ Acetamide, 2-(diethylamino)-N-(2,6-dimethylphenyl)- §§



Data3 NIST62.LIB
Entry : 52824 CAS : 1172-18-5 Mol.Wgt. : 387
Mol.Form. : C₂₁H₂₃ClFN₃O
Name : Flurazepam Hydrochloride §§ 2H-1,4-Benzodiazepin-2-one, 7-chloro-1-

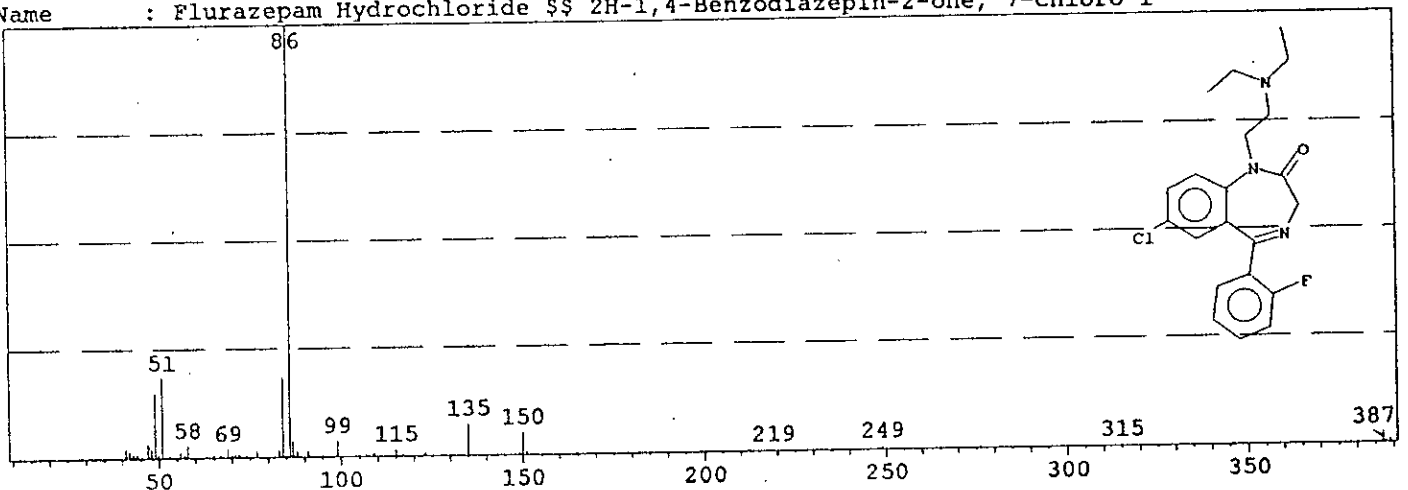
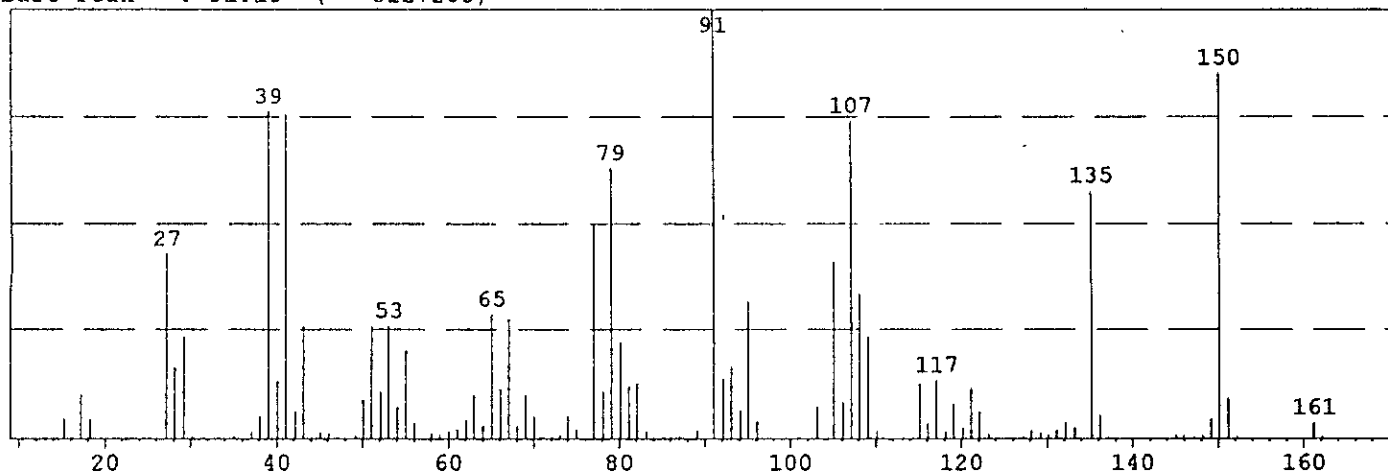
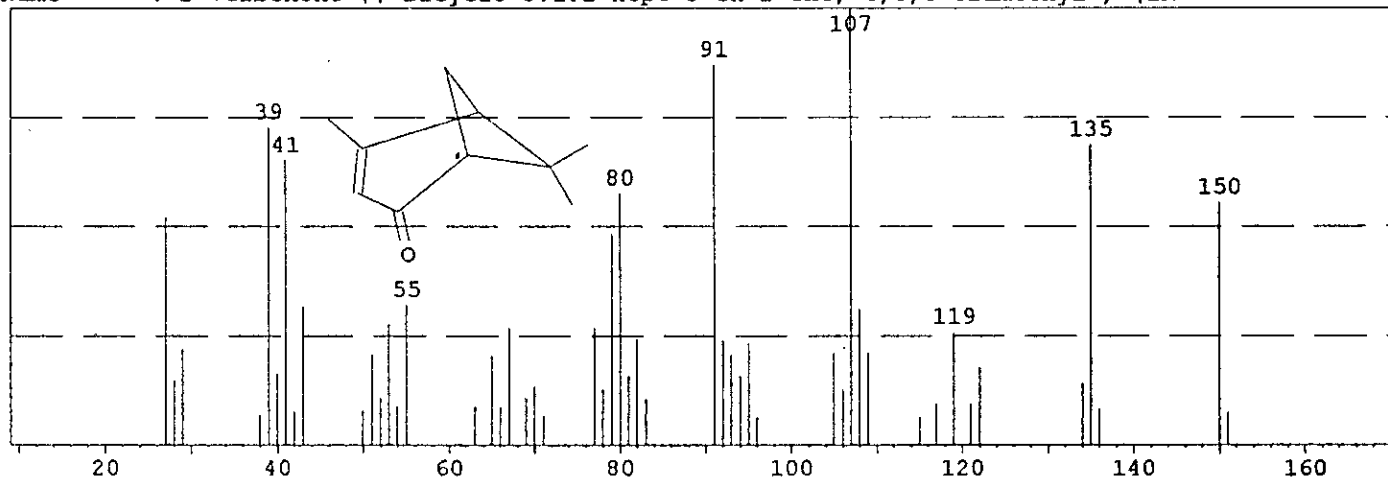


Figure N° 24 :

Data1 ENPECH7.D08
Scan # : 3601 B.G. Scan # : 3675
Mass Peak # : 113 Ret. Time : 15.500 B.G. Time : 15.808
Base Peak : 91.10 (3127203)



Data2 NIST62.LIB
Entry : 9853 CAS : 18309-32-5 Mol.Wgt. : 150
Mol.Form. : C₁₀H₁₄O
Name : D-Verbenone \$\$ Bicyclo 3.1.1 hept-3-en-2-one, 4,6,6-trimethyl-, (1R



Data3 NIST62.LIB
Entry : 9792 CAS : 54725-16-5 Mol.Wgt. : 150
Mol.Form. : C₁₀H₁₄O
Name : 2H-Inden-2-one, 1,4,5,6,7,7a-hexahydro-7a-methyl-, (S)-

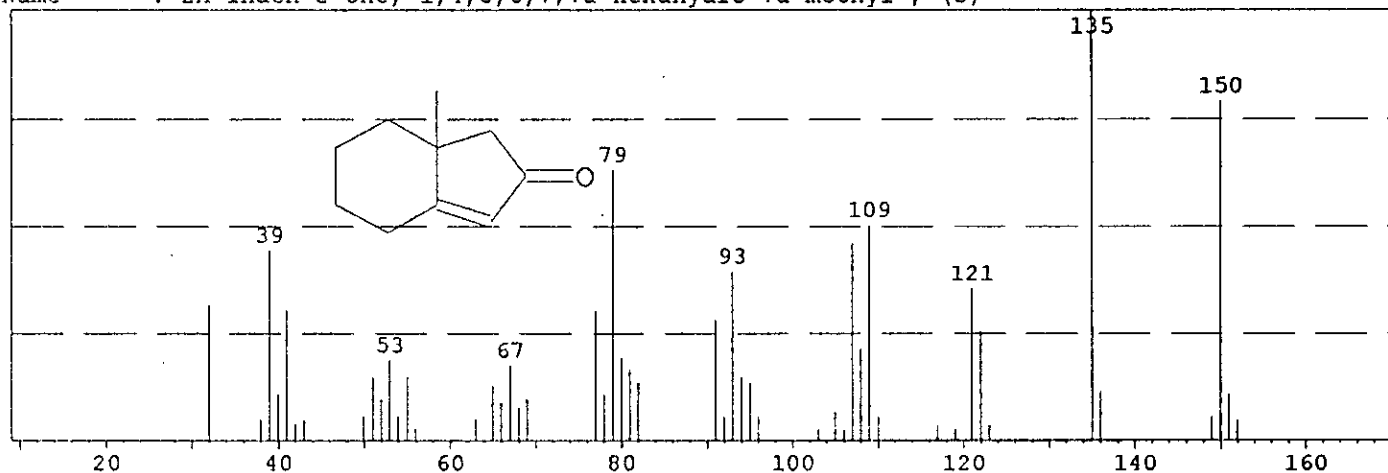
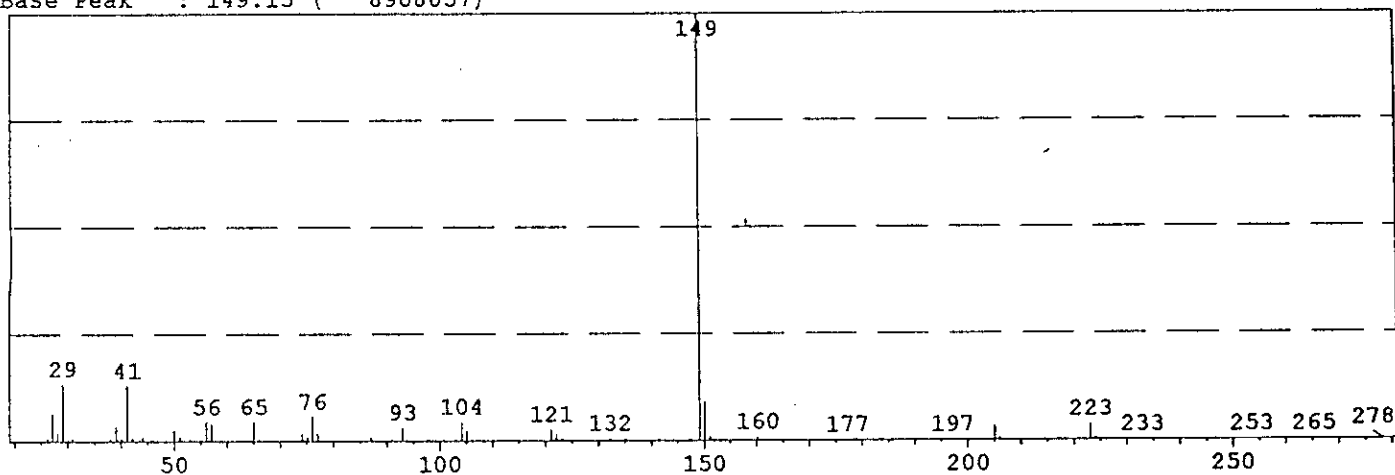
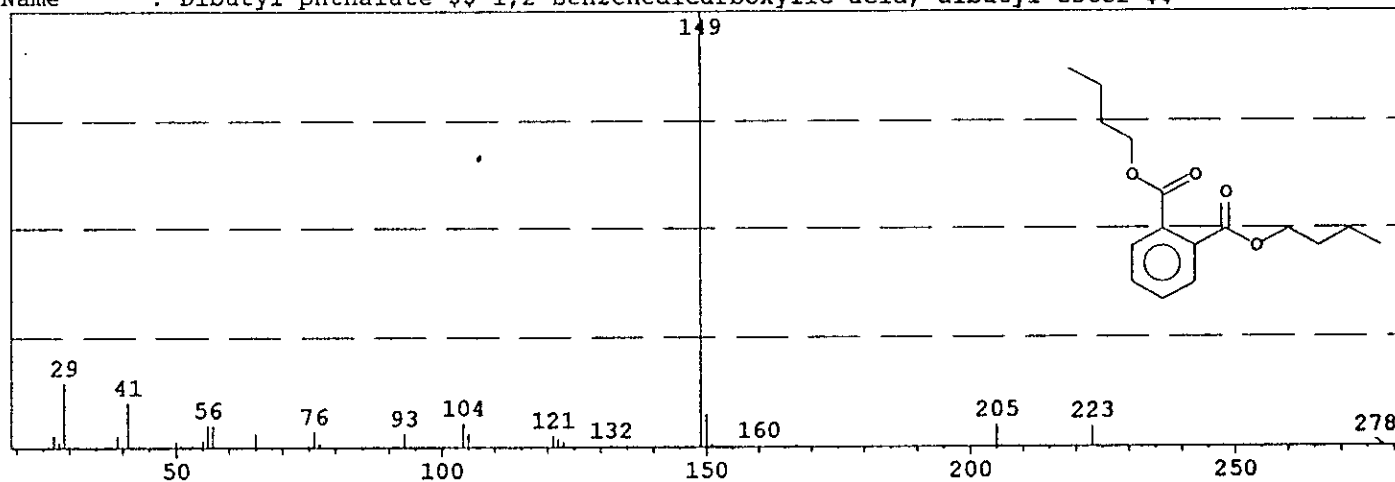


Figure N° 25:

Data1 ECH4.D10
Scan # : 7415 B.G. Scan # : 7477
Mass Peak # : 122 Ret. Time : 31.392 B.G. Time : 31.650
Base Peak : 149.15 (8908057)



Data2 NIST62.LIB
Entry : 39127 CAS : 84-74-2 Mol.Wgt. : 278
Mol.Form. : C₁₆H₂₂O₄
Name : Dibutyl phthalate \$\$ 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester \$\$



Data3 NIST62.LIB
Entry : 39134 CAS : 84-69-5 Mol.Wgt. : 278
Mol.Form. : C₁₆H₂₂O₄
Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester \$\$ Phthalic

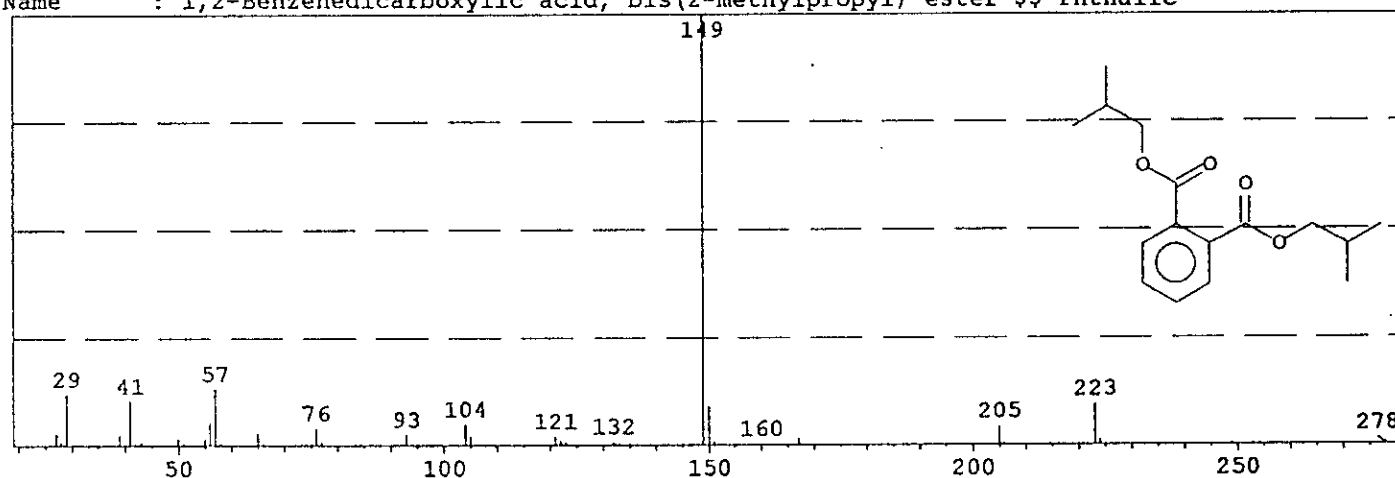
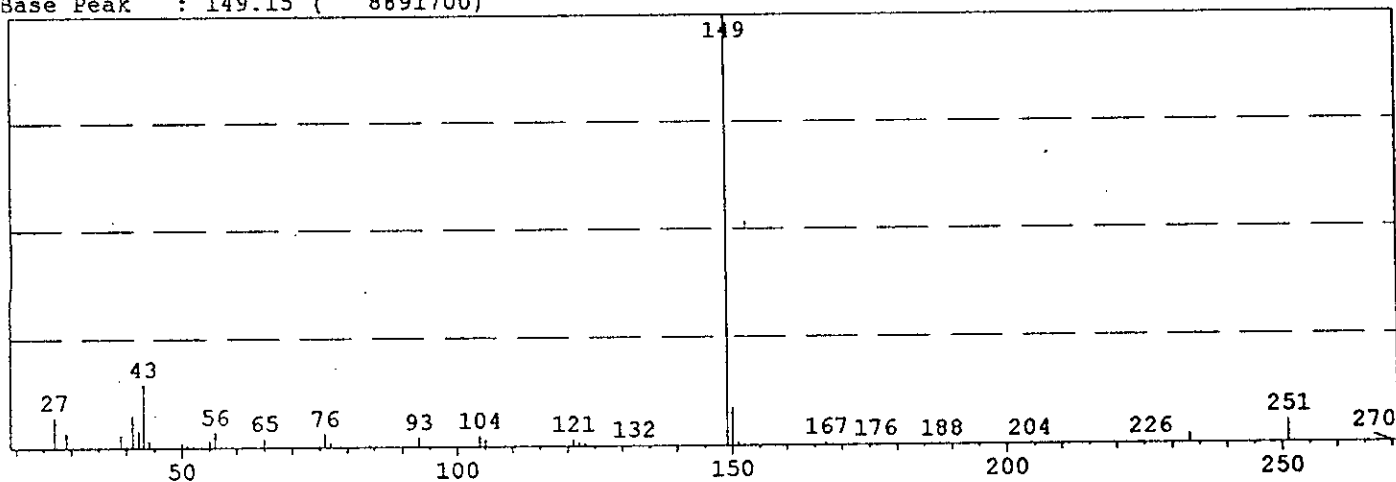
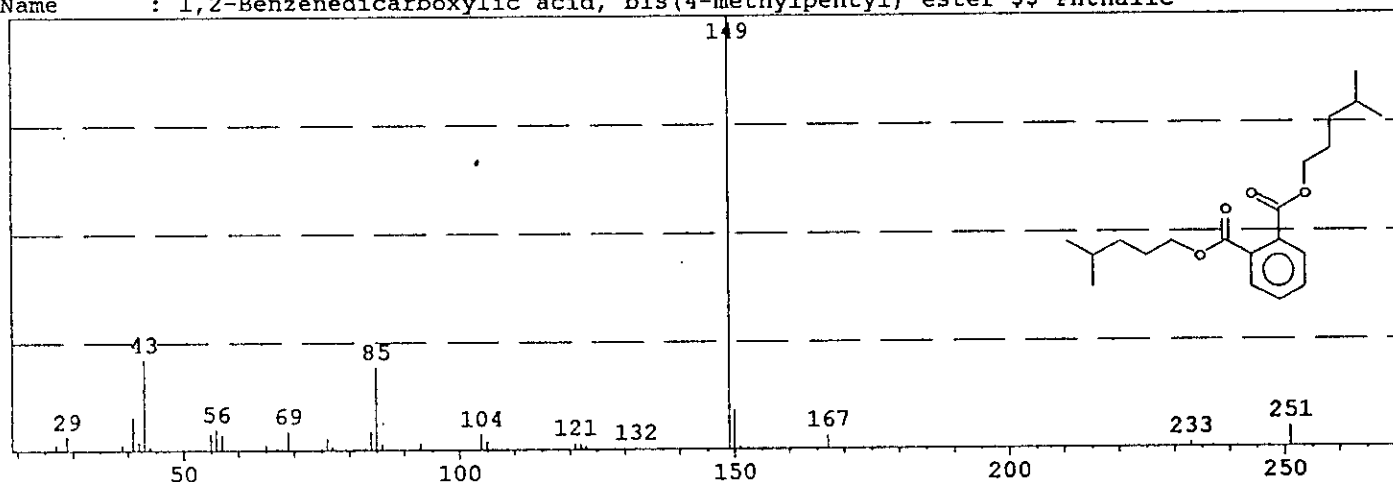


Figure N° 26

Data1 ECH4.D10
Scan # : 9562 B.G. Scan # : 9600
Mass Peak # : 104 Ret. Time : 40.338 B.G. Time : 40.496
Base Peak : 149.15 (8891700)



Data2 NIST62.LIB
Entry : 47481 CAS : 146-50-9 Mol.Wgt. : 334
Mol.Form. : C₂₀H₃₀O₄
Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(4-methylpentyl) ester \$\$ Phthalic



Data3 NIST62.LIB
Entry : 50574 CAS : 3648-21-3 Mol.Wgt. : 362
Mol.Form. : C₂₂H₃₄O₄
Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diheptyl ester \$\$ Phthalic acid, dihe

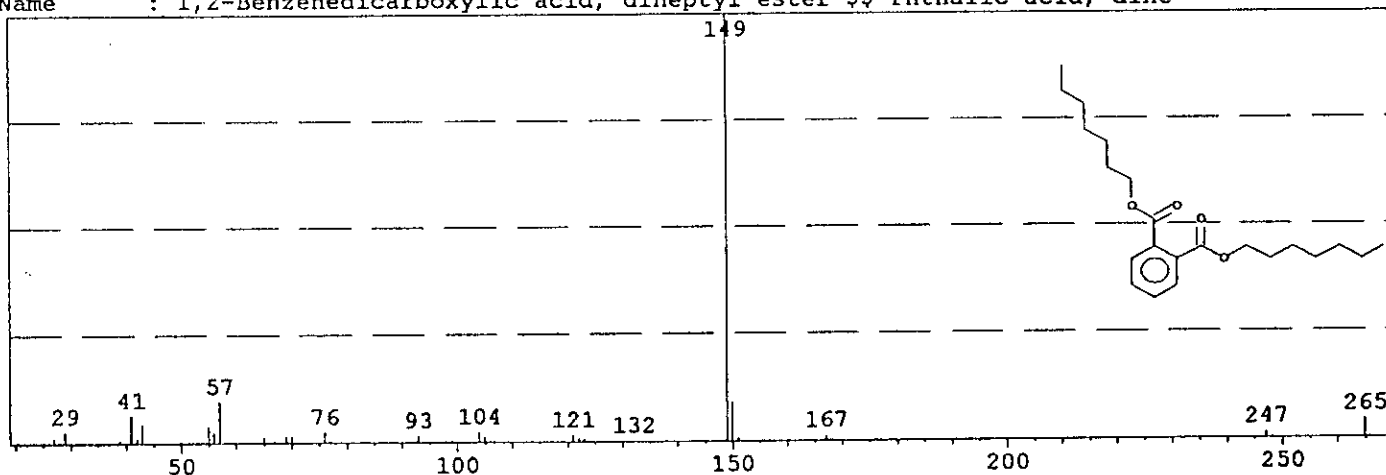
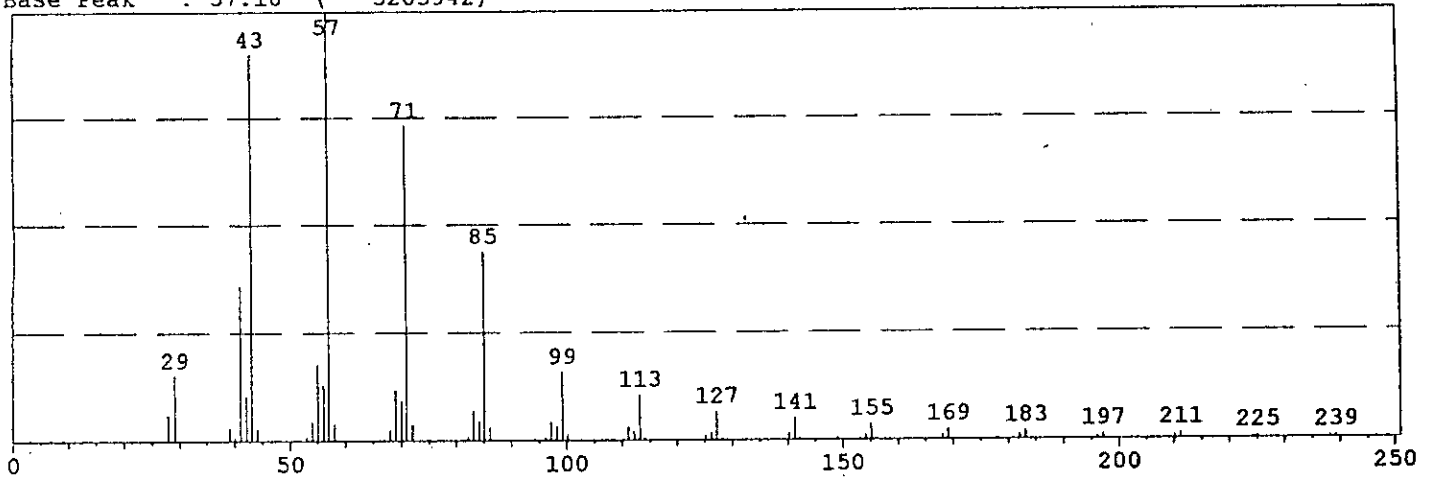
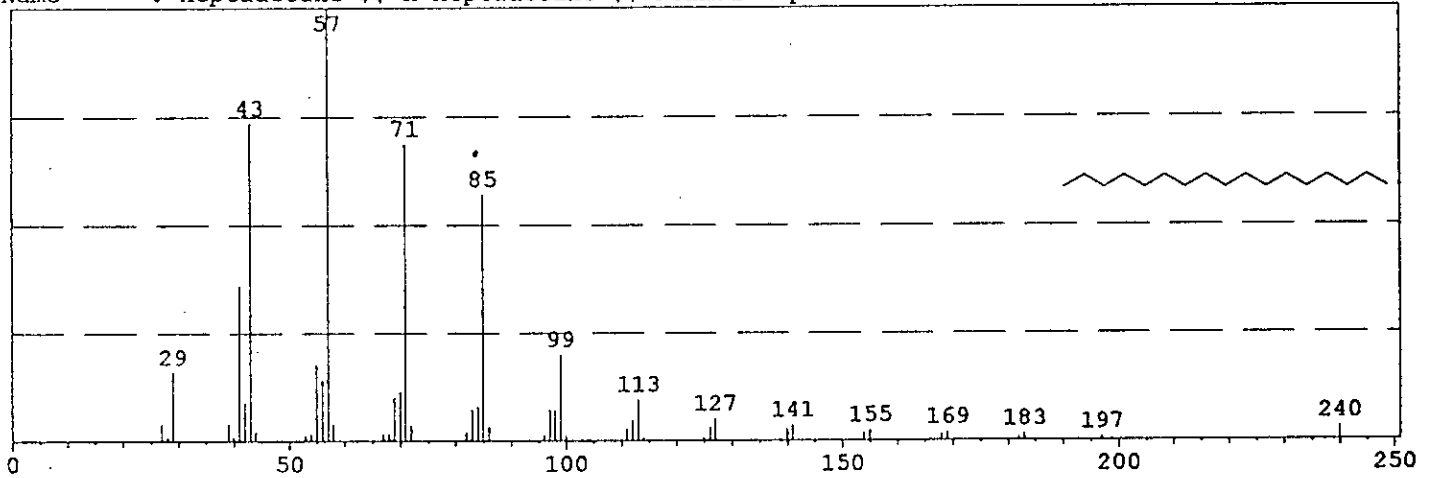


Figure N° 27

Data1 ECH4.D10
Scan # : 9613 B.G. Scan # : 9647
Mass Peak # : 139 Ret. Time : 40.550 B.G. Time : 40.692
Base Peak : 57.10 (5203942)



Data2 NIST62.LIB
Entry : 32063 CAS : 629-78-7 Mol.Wgt. : 240
Mol.Form. : C₁₇H₃₆
Name : Heptadecane \$\$ n-Heptadecane \$\$ Normal-heptadecane



Data3 NIST62.LIB
Entry : 32065 CAS : 1560-92-5 Mol.Wgt. : 240
Mol.Form. : C₁₇H₃₆
Name : Hexadecane, 2-methyl- \$\$ 2-Methylhexadecane

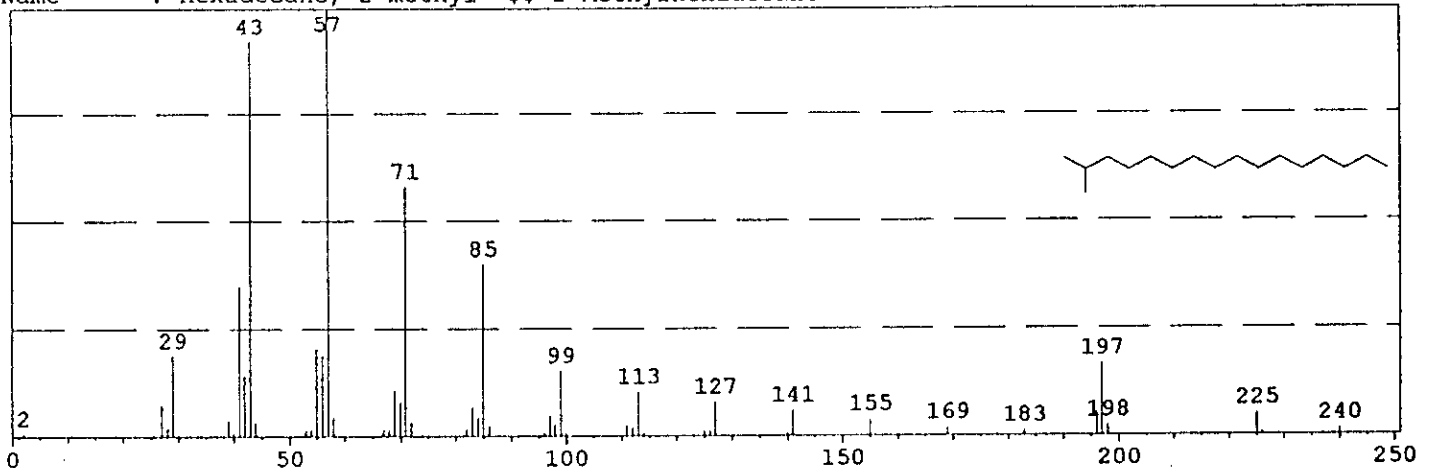
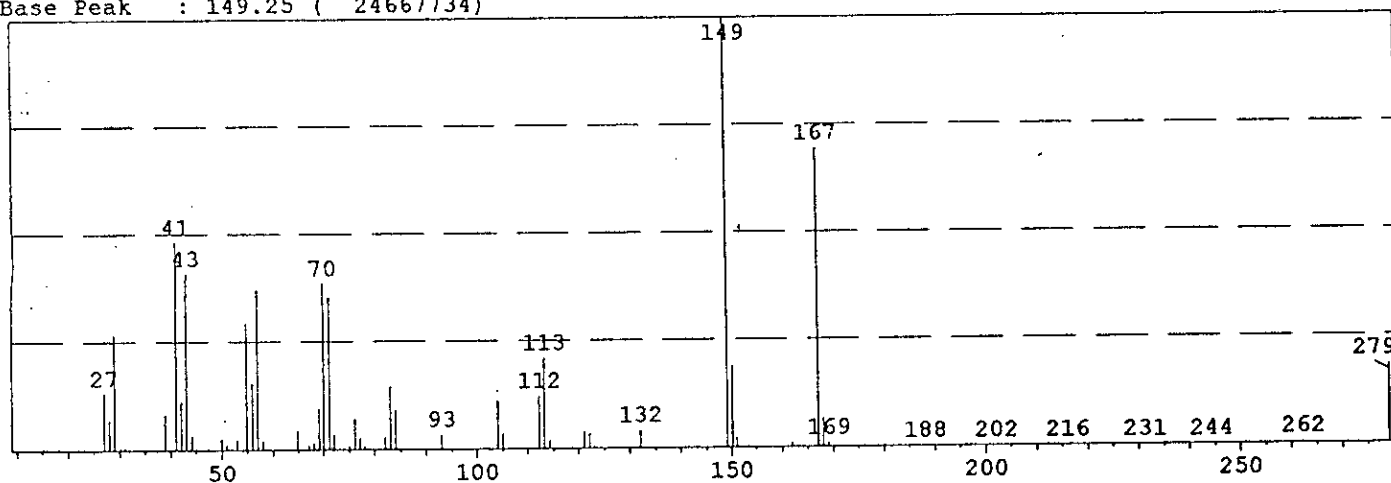
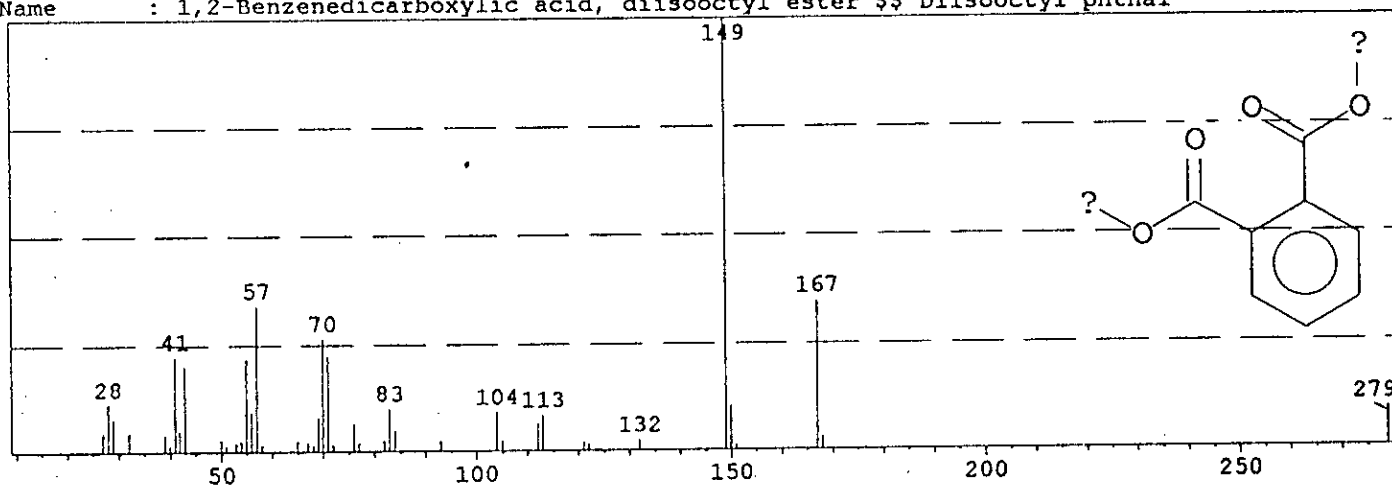


Figure N° 28

Data1 ENECH5D.d09
 Scan # : 10640 B.G. Scan # : 10768
 Mass Peak # : 125 Ret. Time : 44.829 B.G. Time : 45.363
 Base Peak : 149.25 (24667734)



Data2 NIST62.LIB
 Entry : 53134 CAS : 27554-26-3 Mol.Wgt. : 390
 Mol.Form. : C₂₄H₃₈O₄
 Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester \$\$ Diisooctyl phthal



Data3 NIST62.LIB
 Entry : 25513 CAS : 603-11-2 Mol.Wgt. : 211
 Mol.Form. : C₈H₅NO₆
 Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, 3-nitro- \$\$ Phthalic acid, 3-nitro- \$

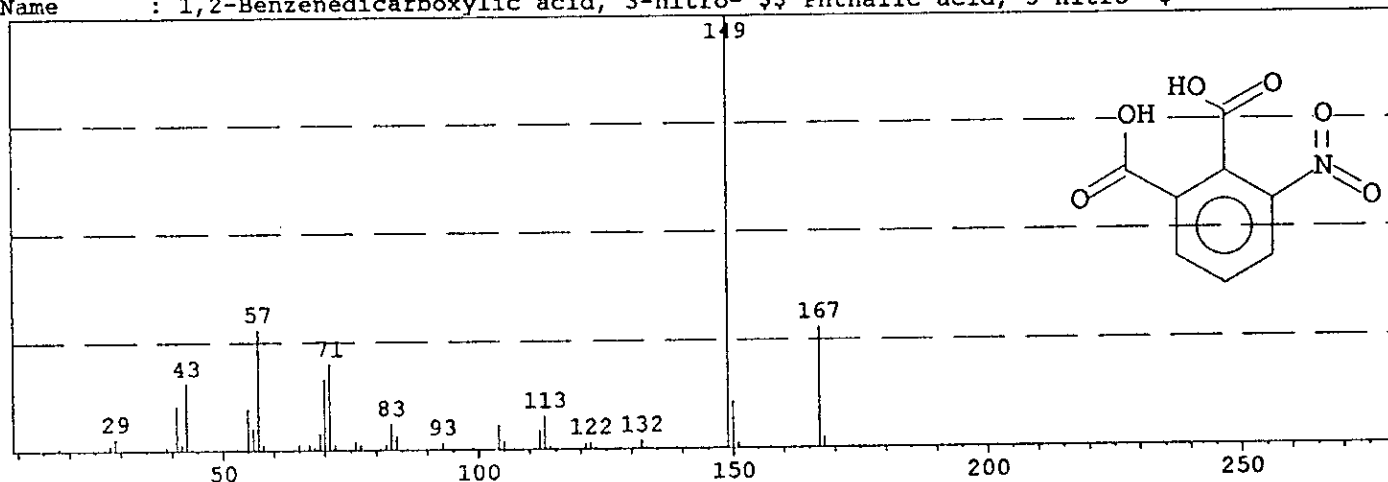
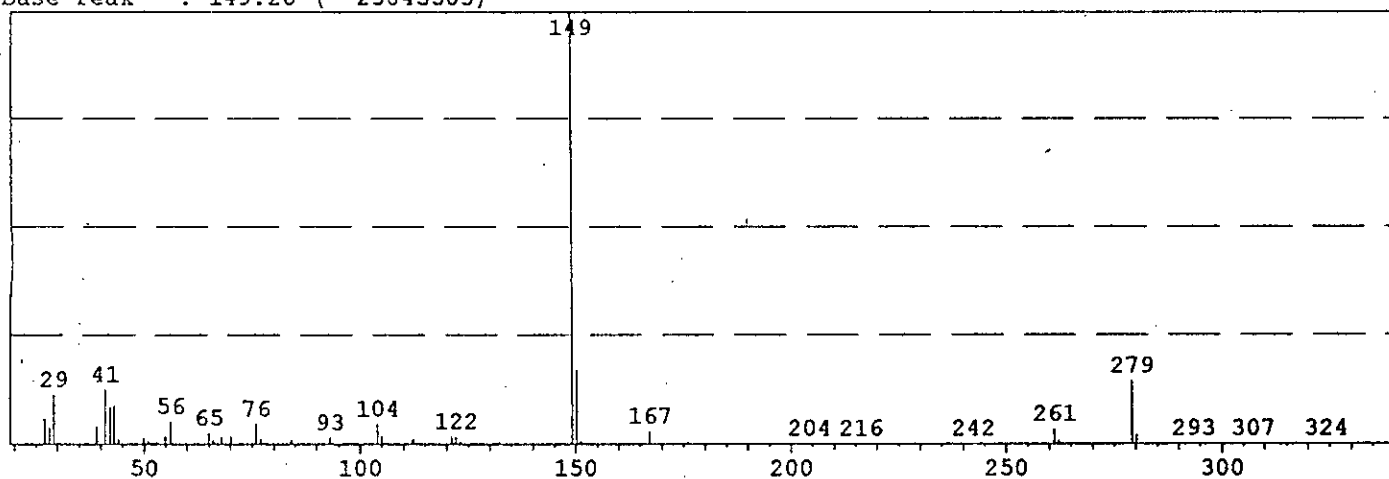
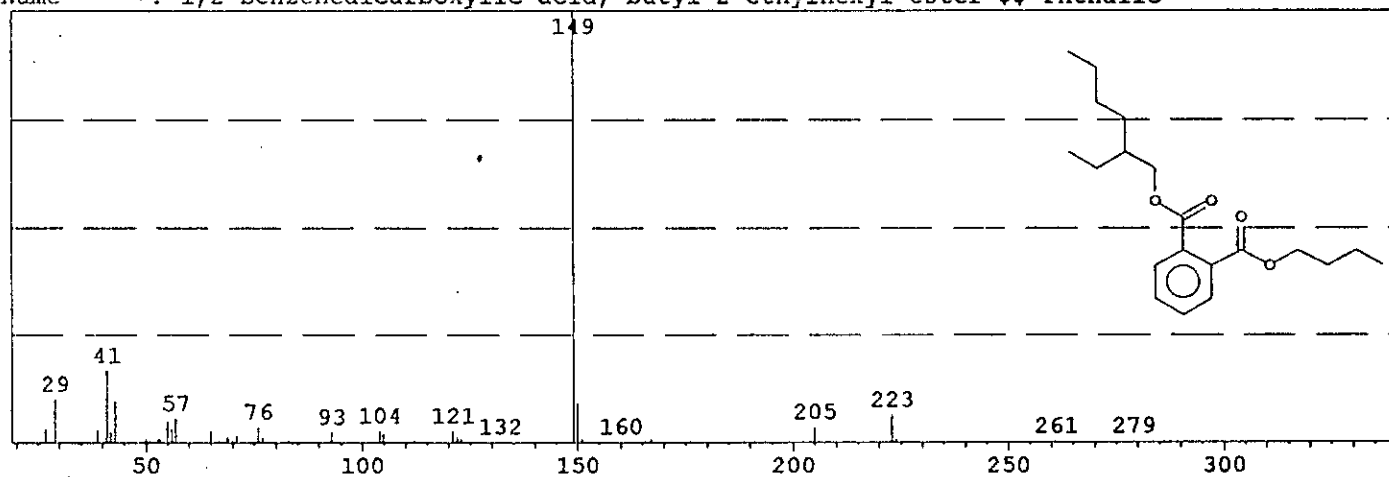


Figure N° 29

Data1 ECH4.D10
Scan # : 11502 B.G. Scan # : 11638
Mass Peak # : 76 Ret. Time : 48.421 B.G. Time : 48.988
Base Peak : 149.20 (23845503)



Data2 NIST62.LIB
Entry : 47487 CAS : 85-69-8 Mol.Wgt. : 334
Mol.Form. : C₂₀H₃₀O₄
Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-ethylhexyl ester \$\$ Phthalic



Data3 NIST62.LIB
Entry : 47477 CAS : 84-78-6 Mol.Wgt. : 334
Mol.Form. : C₂₀H₃₀O₄
Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester \$\$ Phthalic acid, b

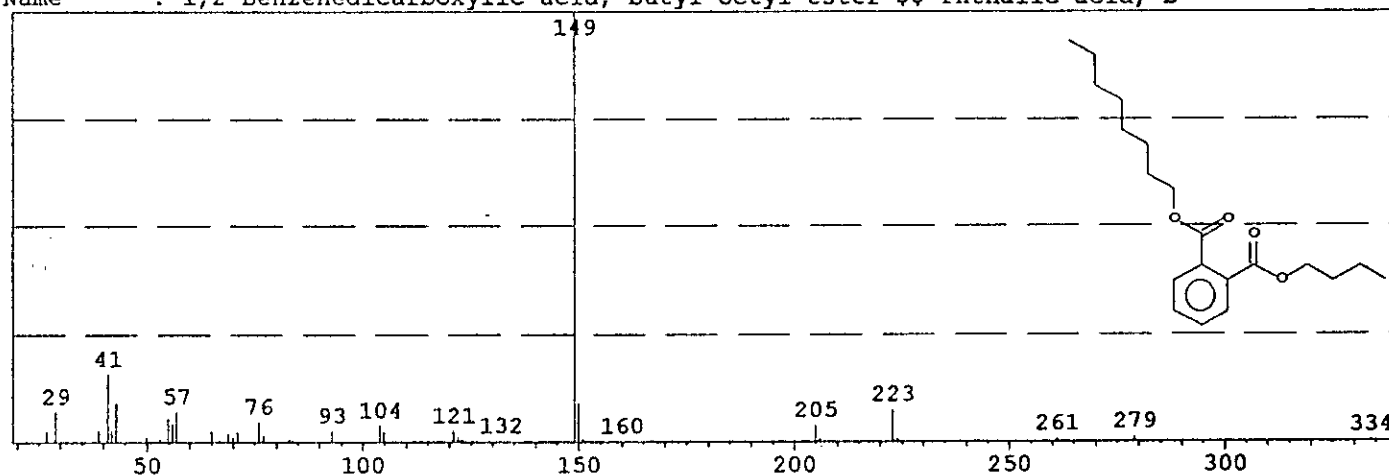


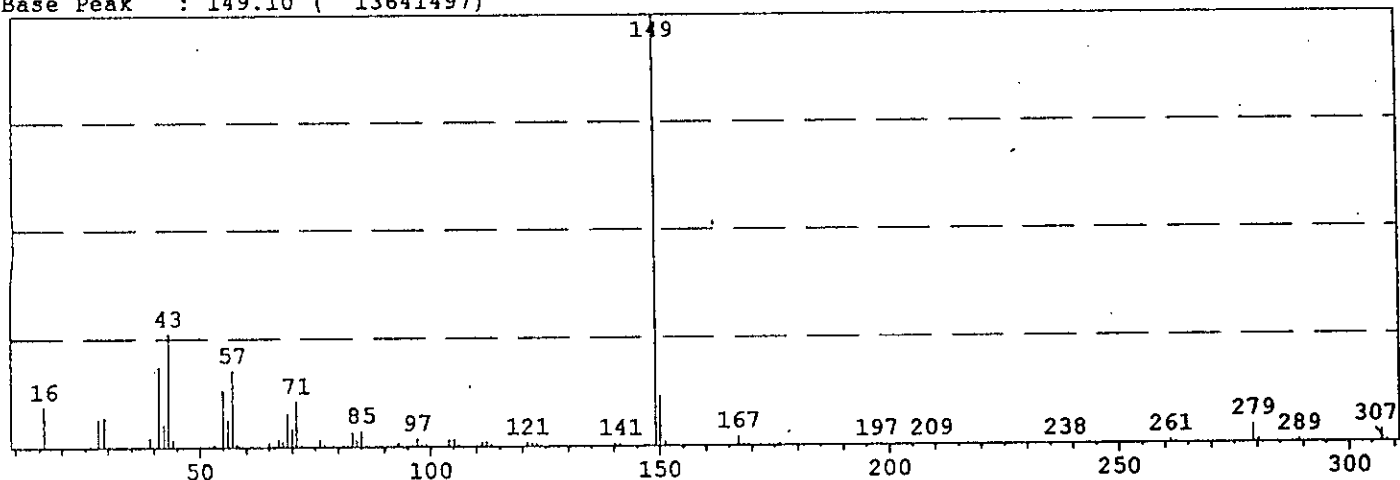
Figure N° 30

Data1 ENPECH7.D08

Scan # : 12266 B.G. Scan # : 12308

Mass Peak # : 210 Ret. Time : 51.604 B.G. Time : 51.779

Base Peak : 149.10 (13641497)

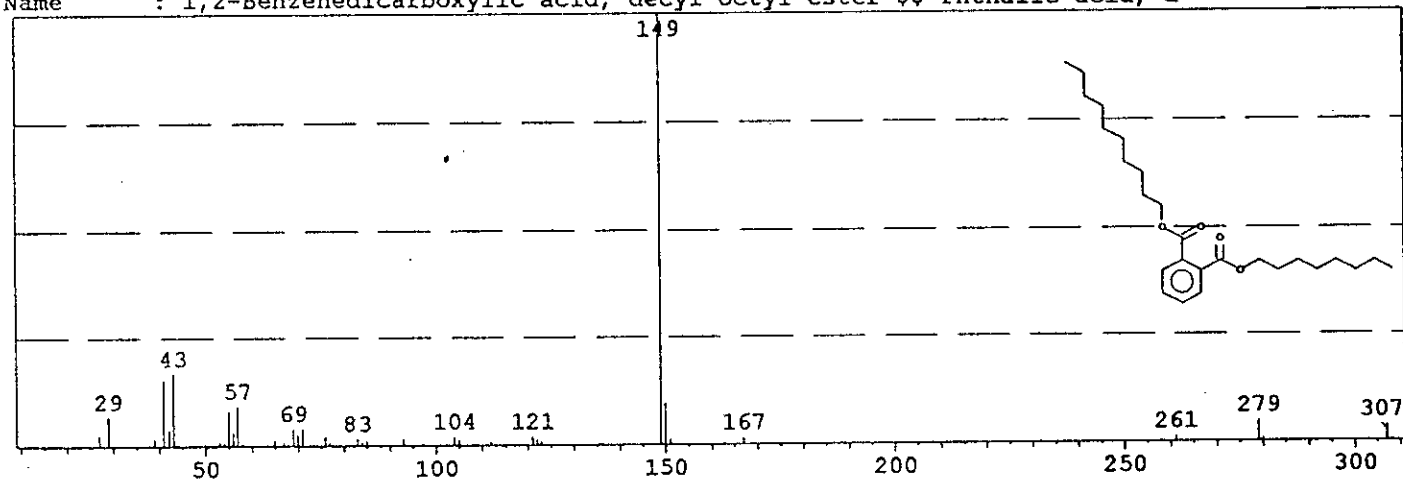


Data2 NIST62.LIB

Entry : 55241 CAS : 119-07-3 Mol.Wgt. : 418

Mol.Form. : C₂₆H₄₂O₄

Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, decyl octyl ester §§ Phthalic acid, d



Data3 NIST62.LIB

Entry : 55239 CAS : 1330-96-7 Mol.Wgt. : 418

Mol.Form. : C₂₆H₄₂O₄

Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, isodecyl octyl ester §§ Phthalic acid

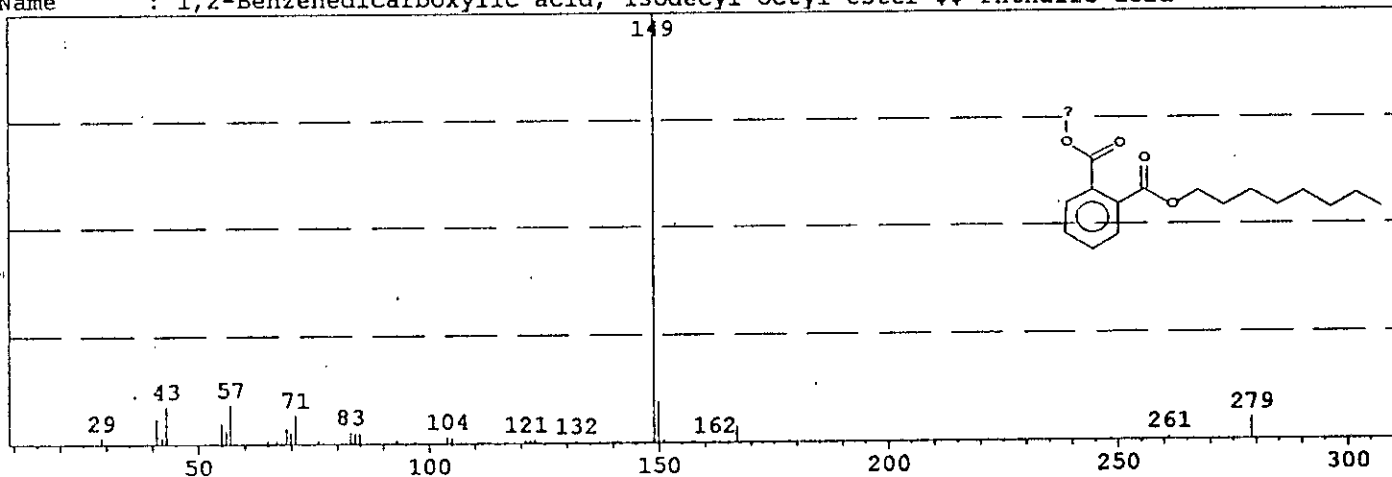


Figure N° 31

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.

Dans un deuxième point, nous avons mis en place un système de prélèvement de TSP à un débit plus élevé que celui effectué traditionnellement au département.

Malgré cela, il a été constaté que la masse des TSP était certainement insuffisante pour pouvoir accéder à une quantification des HAP.

Le travail expérimental nous a permis de nous familiariser avec la technique du Soxhlet et la concentration des extraits par évaporation rotative sous vide.

L'analyse chromatographique des extraits a été menée par CPG-FID et CPG-MS, les résultats obtenus montrent que les TSP prélevés de l'axe routier véhiculent une charge organique complexe, on y détecte parfois jusqu'à une centaine de composés.

L'analyse par CPG-MS montre que parmi ces composés organiques on retrouve un nombre de composés aromatiques complexes, toutefois et en l'absence d'étalons purs, nous ne sommes pas en mesure de confirmer ou d'infirmer la présence des HAP usuels dans les TSP prélevés.

Il est impératif d'une part de prélever des masses plus importantes de TSP et d'autre part de posséder les étalons nécessaires à l'identification sans cela, il serait illusoire d'espérer accéder à une étude rigoureuse des HAP.

Nous recommandons par ailleurs de substituer la technique CPG par la technique HPLC qui d'après la bibliographie est la plus performante pour l'analyse des HAP particuliers.

REFERENCES :

- [1] J.D. Butter, " Air pollution chemistry", Academic Press , London, 1979.
- [2] A. Boukadoum, "étude des particules en suspension dans l'agglomération d'Alger ". PFE ENP. Alger 1997.
- [3] S. Nessah, "Contribution à l'étude des TSP dans le grand Alger". PFE ENP . Alger 1995.
- [4] Haynes B.S et Wagner H.G " Soot formation " Programme energy combustion science, 1981
- [5] A. Feuger, P. Gateau, "Formation des polluants particuliers dans la combustion des hydrocarbures", Poll Atm, Avr-Jui 1989.
- [6] P. Degobert ; " influence des propriétés des carburants sur les émissions " ; Poll-Atm, Jan-Mar 1989, p43.
- [7] F. Petit. Coviiaux, A. Person ; "connaissance des particules atmosphériques en milieu urbain ; représentativité biologique et difficultés météorologiques" ; Poll- Atm Jan-Mar 1990, p21 .
- [8] P.Chovin ; " physico-chimie et physiopathologie des polluants atmosphériques" ; Paris 1973.
- [9] R.Bouscaren ; " pourquoi réduire les émissions de composés organiques volatils (COV) ? " ; Poll-Atm Jui-Sep 1989, p269.
- [10] J.C. Guibert ; " carburants et moteurs" ; Volume 1, 2 . publication de L'institut Français du pétrole , édition technique , paris 1987.
- [11] P.Masclat , S.Beyne ; "évaluation des contributions respectives des principales sources des HAP dans l'atmosphère " ;Poll-Atm Jui-Sep 1986, p197.
- [12] F.R .Verdun, J.F.Muller ; "photoionisation avec effets de résonance appliquée à la détection in situ " ; Poll-Atm Oct-Dec 1986, p257.
- [13] P.Bourdon, J.Esclassan ; " étude comparative et statistique des concentrations des HAP en site industriel et urbain " ; Poll-Atm Jan-Mar 1986, p36 .
- [14] M.Chiron, P.Quénel, D .Zmirou ; " la pollution atmosphérique d'origine automobile et la santé publique" ; Poll-Atm Jan-Mar 1997,p41.
- [15] P. Masclat et G.Mouvier ; " la chimie atmosphérique des hydrocarbures aromatiques polycycliques " ; Poll-Atm Jan-Mar 1988.

- [16] James .A, Petit.J. R ; " Nitration of gaseous PAH in simulated and ambient urbain atmosphères : A source of mutagénic nitro arenes " ; Atmospheric Environment vol 31, N° 12 P 2531 . 1997.
- [17] P.Masclat , G.Mouvier, K. Nholaou ; "relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons " Atm. Env , Vol 20, N° 3 1986, p 439.
- [18] A . Person , V.A. Courtois , B.Festy ; "exposition des citadins à la pollution atmosphérique en région parisienne" ; pol-atm N° OCT-DEC 1988, p400.
- [19] J. Donati et A.Person ; " exposition à la pollution automobile en milieu urbain " ; Poll-Atm Jan-Mar 1989, p 9.
- [20] M. Kamens , James, N.Fulcher , Guozhishi ; " effects of temperature on wood soot PAH decay in atmospheres with sun light and low Nox " ; Atm Env , Vol 20, N°8 1986 , p1579.
- [21] J. Donati et A.Person ; " exposition à la pollution automobile en milieu urbain " ; Poll-Atm Jan-Mar 1989, p 9.
- [22] Norme AFNOR X43-017 ; "Qualité de l'air , mesure de concentration des matières en suspension dans l'air ambiant " ;1984.
- [23] P.Chovin , 1976 ; "échantillonnage et traitements préliminaires des HAP en vue de leur analyse ultérieure " Intern Symposia Series Vol 52 p355.
- [24] Said Sebih ; "analyse des hydrocarbures dissous dans l'eau par chromatographie" ; thèse de doctorat d'état , institut de chimie , USTHB, 1990 .
- [25] Norme AFNOR X43-025 ; " détermination des HAP , dosage par chromatographie liquide haute performance et par chromatographie gazeuse " ; Octobre 1988.

ANNEXE A

Conditions de travail et caractéristiques de la CPG / FID :

Appareil de type : PYE UNICOM 304.

Détecteur : détecteur à ionisation de flamme (FID).

Gaz vecteur : Hélium.

Colonne capillaire : CP SIL 8CB.

Longueur de la colonne : 25 m.

Diamètre interne : 0,25 mm.

Température de programmation :

Tcol (prog) : 70 °C (2 min)

4 °C/min

290 °C (85 min)

Quantité d'échantillon injectée : 8 µl.

Débit du gaz vecteur : 0,5 ml / min

ANNEXE B

Conditions de travail et caractéristiques de la GC / MS :

Appareil de type : GC-17A de marque SHIMADZU.

Détecteur : Spectromètre de masse QP-5000 de marque SHIMADZU.

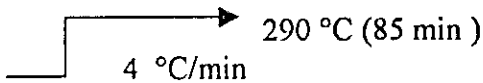
Gaz vecteur : Hélium.

Colonne capillaire : FS-OU-1.

Longueur de la colonne : 25 m.

Diamètre interne : 0,25 mm.

Température de programmation :

Tcol (prog) : 70 °C (2 min) 

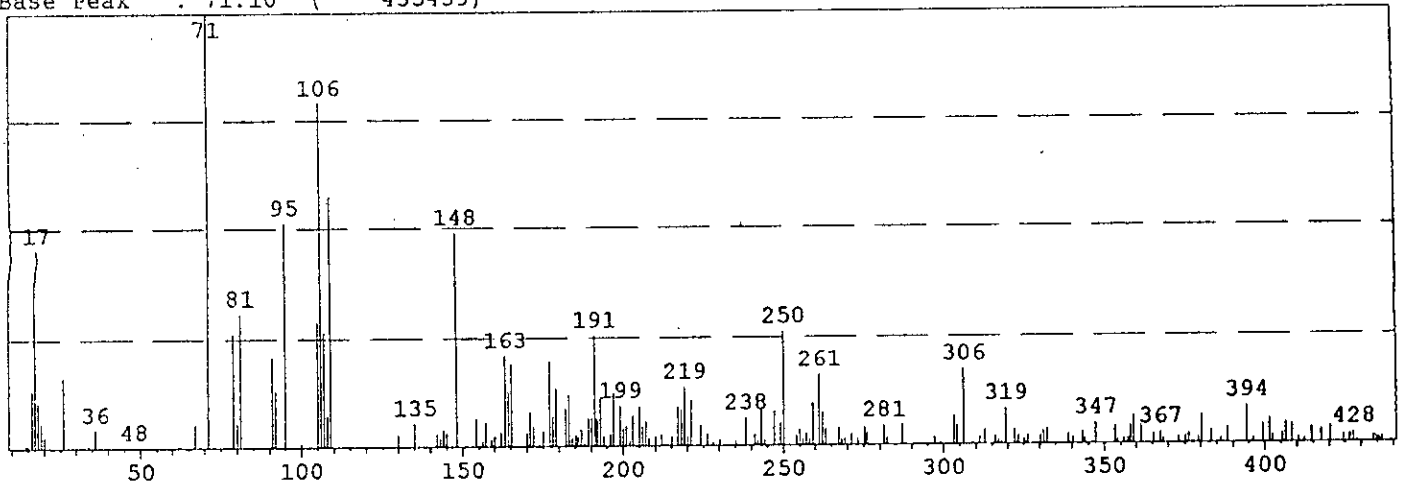
290 °C (85 min)

Quantité d'échantillon injectée : 8 µl.

ANNEXE C

Data1 ECH4.D10

Scan # : 11589 B.G. Scan # : 11550
Mass Peak # : 193 Ret. Time : 48.783 B.G. Time : 48.621
Base Peak : 71.10 (435439)

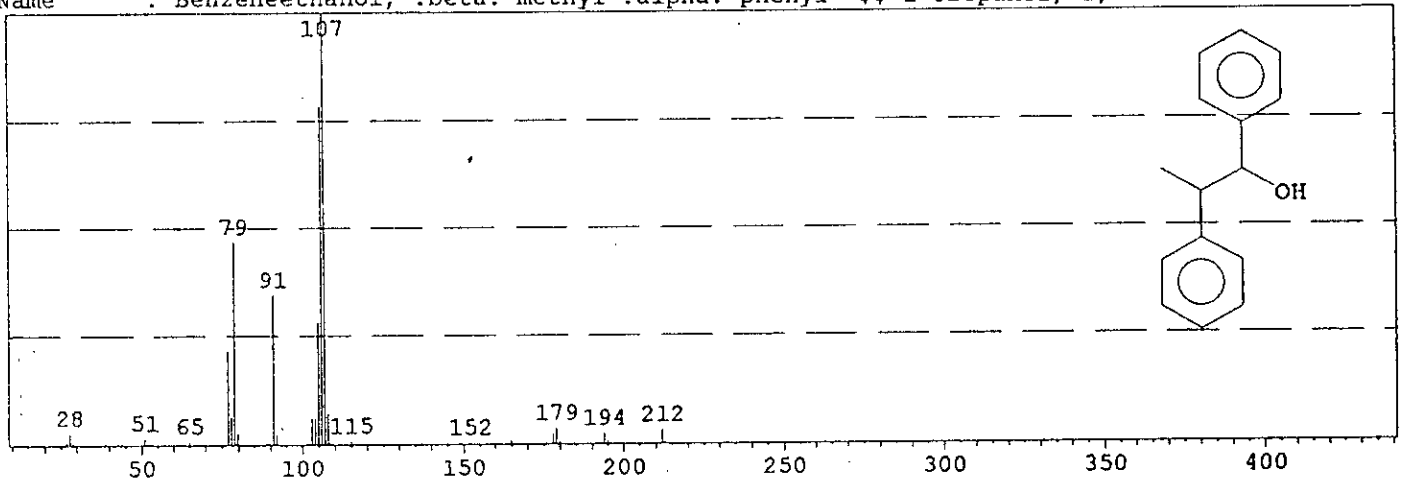


Data2 NIST62.LIB

Entry : 25985 CAS : 28795-94-0 Mol.Wgt. : 212

Mol.Form. : C₁₅H₁₆O

Name : Benzeneethanol, .beta.-methyl-.alpha.-phenyl- \$\$ 1-Propanol, 1,2-di

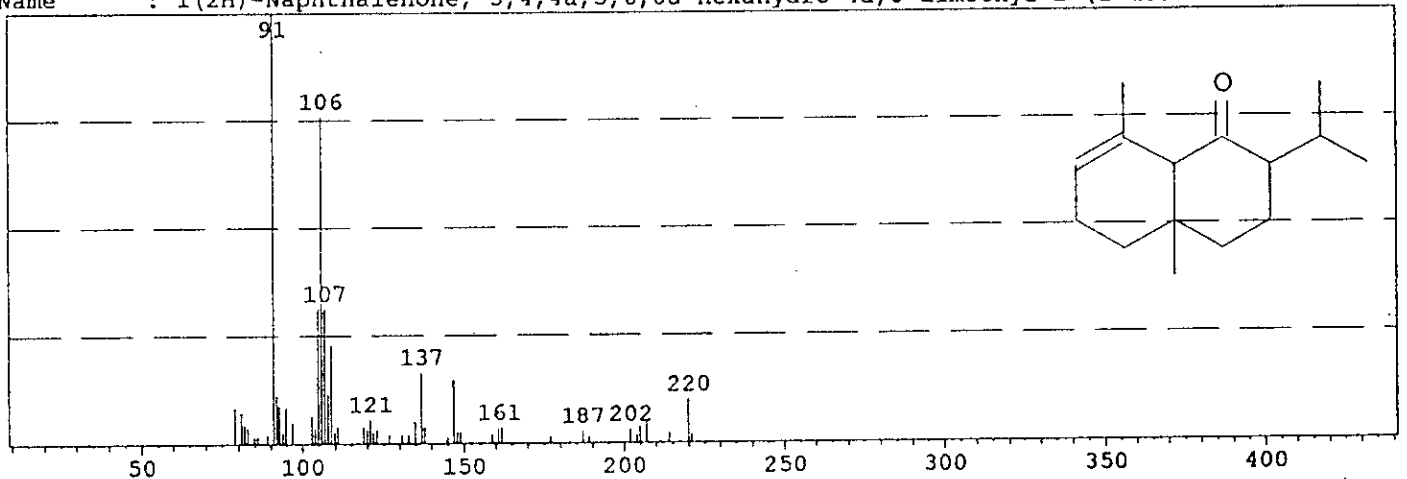


Data3 NIST62.LIB

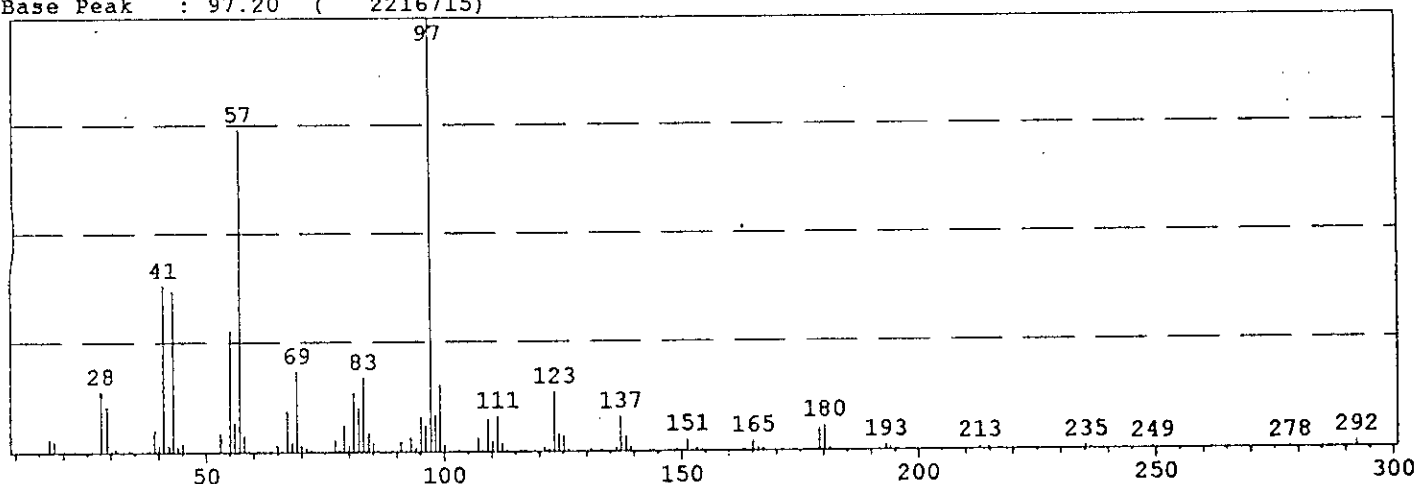
Entry : 27702 CAS : 56772-20-4 Mol.Wgt. : 220

Mol.Form. : C₁₅H₂₄O

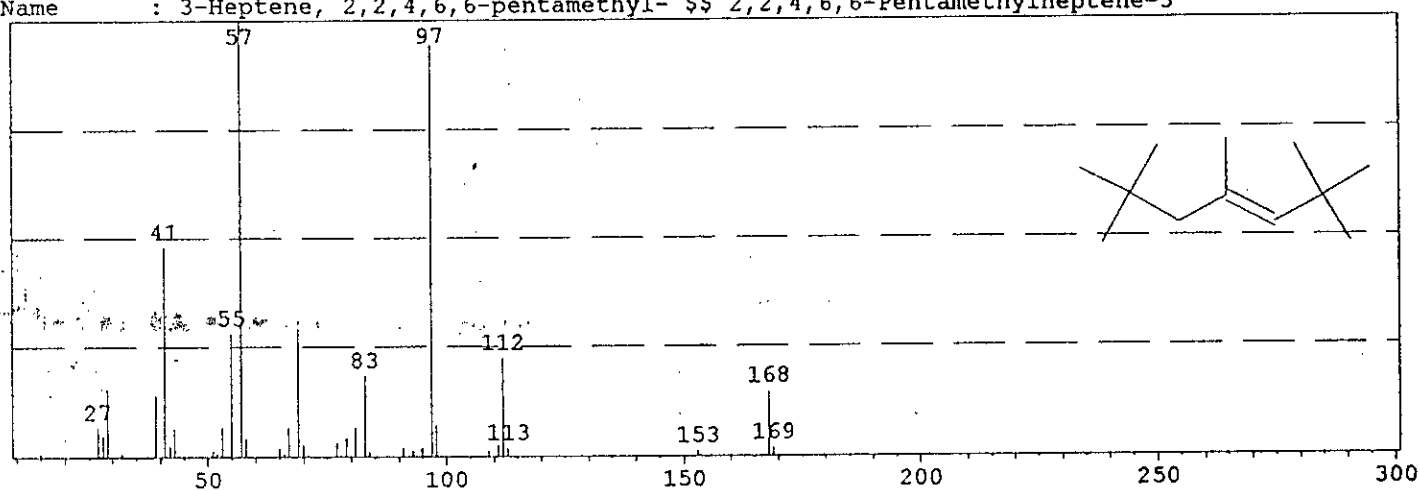
Name : 1(2H)-Naphthalenone, 3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-met



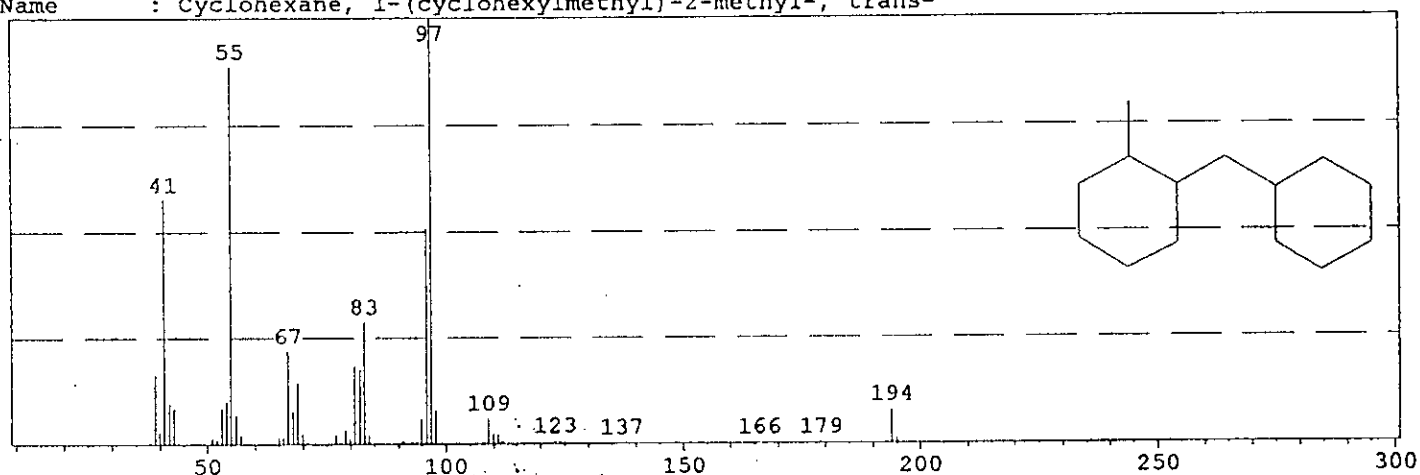
Data1 ECH4.D10
Scan # : 6050 B.G. Scan # : 6152
Mass Peak #: 161 Ret. Time : 25.704 B.G. Time : 26.129
Base Peak : 97.20 (2216715)



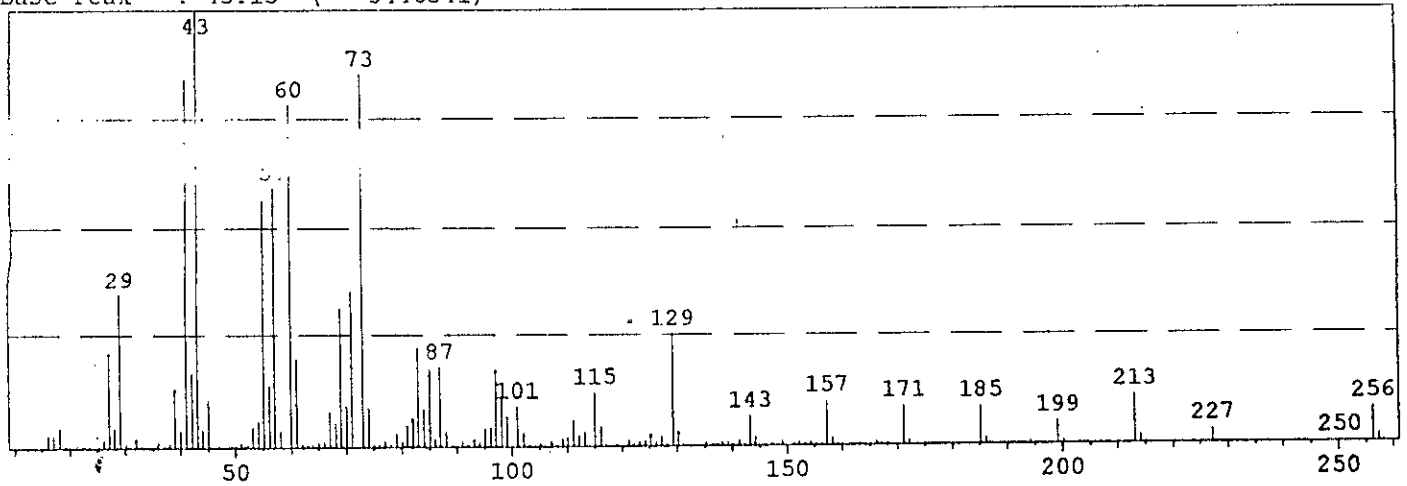
Data2 NIST62.LIB
Entry : 14738 CAS : 123-48-8 Mol.Wgt. : 168
Mol. Form. : C₁₂H₂₄
Name : 3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl- \$\$ 2,2,4,6,6-Pentamethylheptene-3



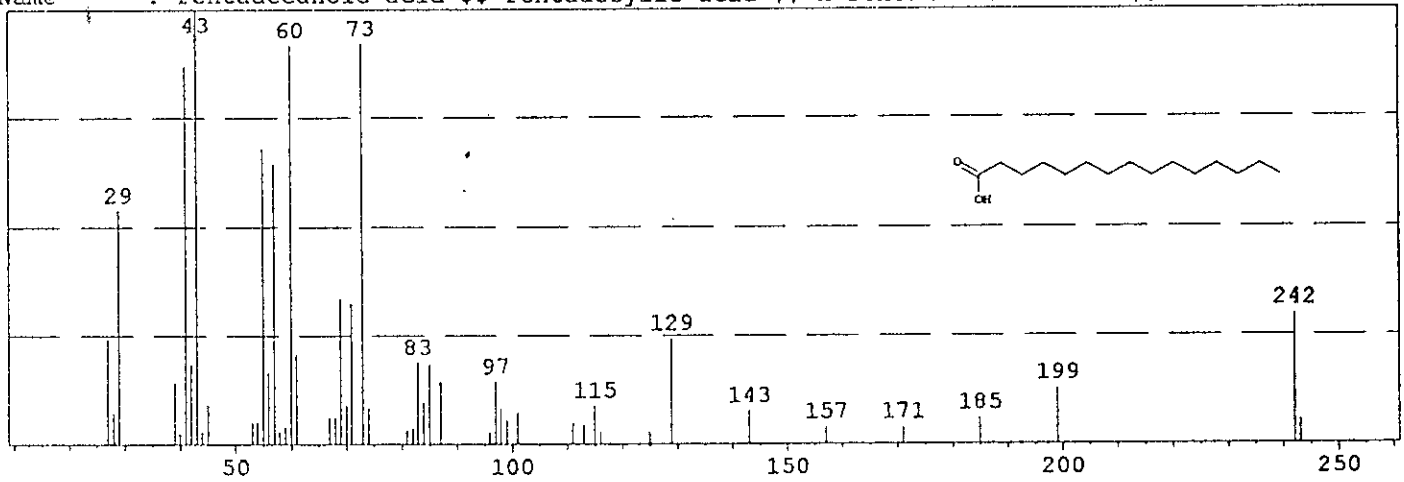
Data3 NIST62.LIB
Entry : 21408 CAS : 54823-94-8 Mol.Wgt. : 194
Mol. Form. : C₁₄H₂₆
Name : Cyclohexane, 1-(cyclohexylmethyl)-2-methyl-, trans-



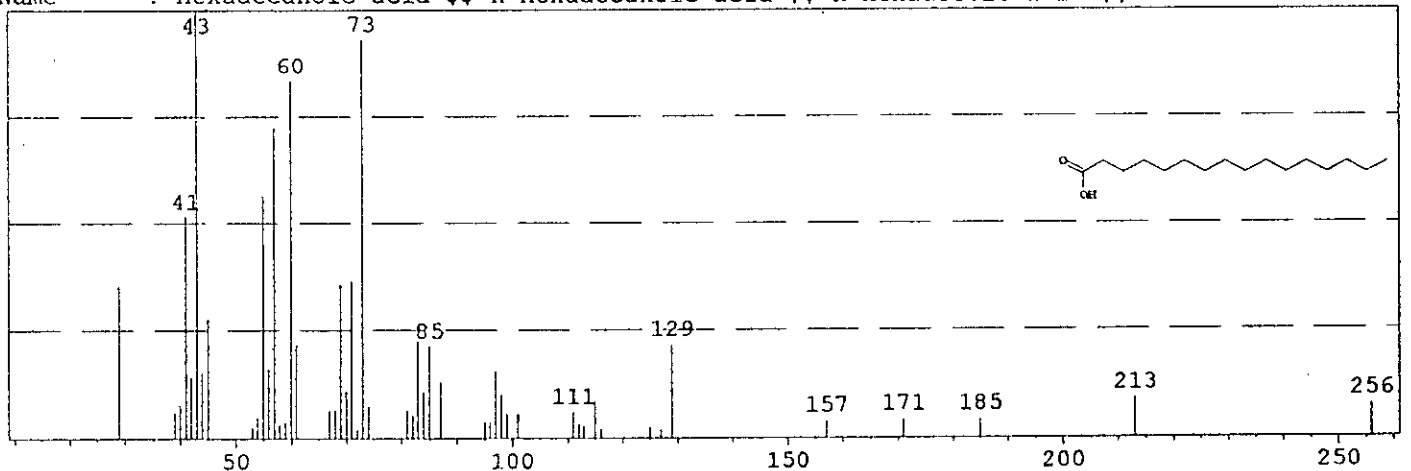
Data1 ECH4.D10
Scan # : 7701 B.G. Scan # : 7789
Mass Peak # : 204 Ret. Time : 32.583 B.G. Time : 32.950
Base Peak : 43.15 (3446341)



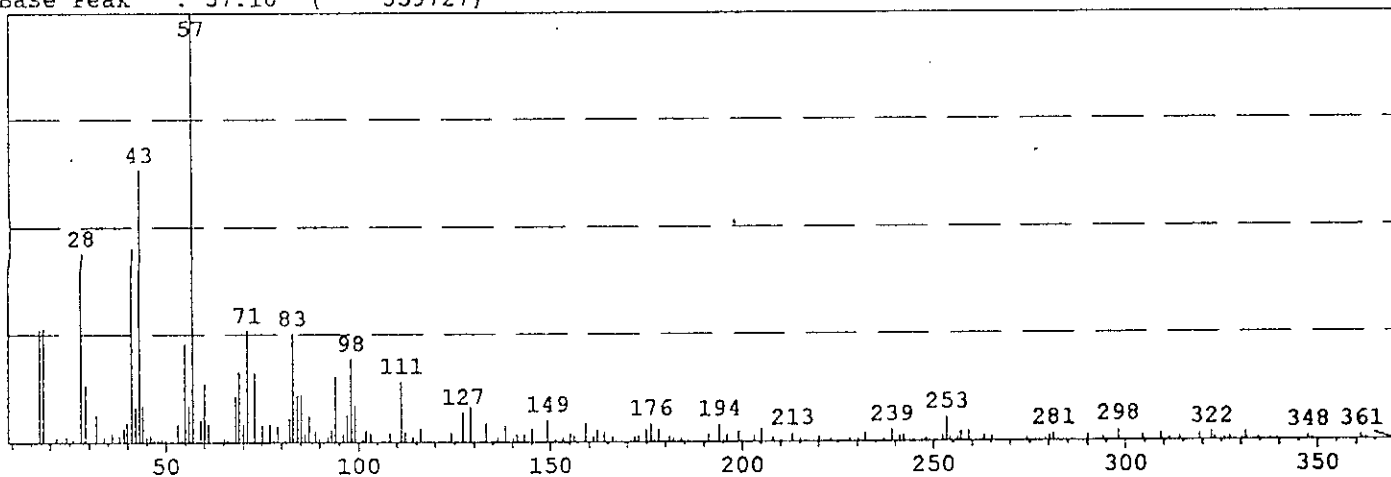
Data2 NIST62.LIB
Entry : 32396 CAS : 1002-84-2 Mol.Wgt. : 242
Mol.Form. : C₁₅H₃₀O₂
Name : Pentadecanoic acid \$\$ Pentadecyclic acid \$\$ n-Pentadecanoic acid \$\$



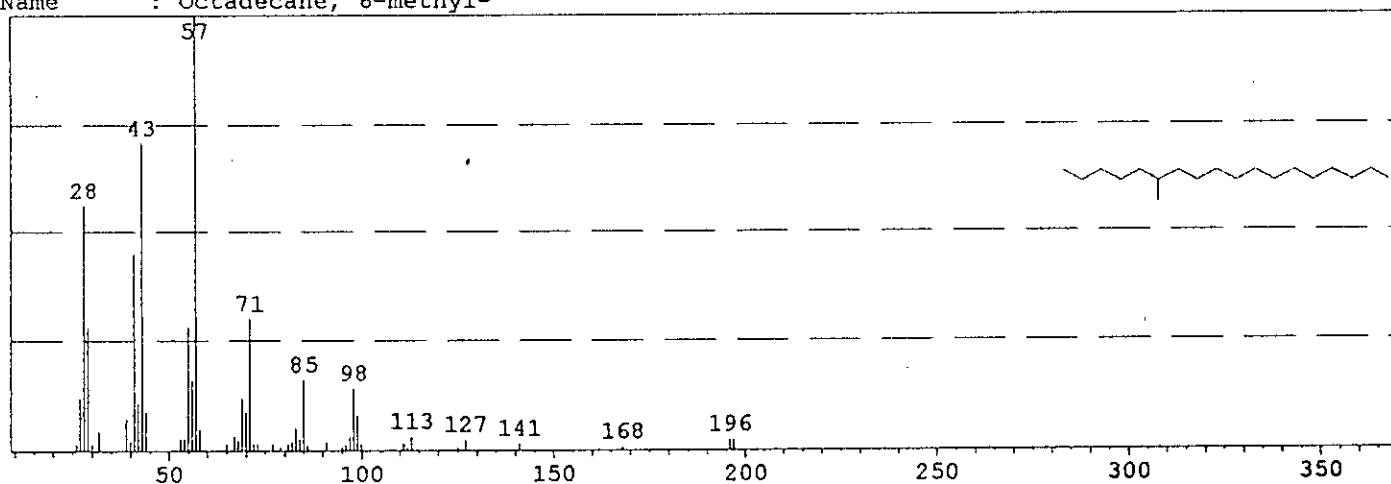
Data3 NIST62.LIB
Entry : 35186 CAS : 57-10-3 Mol.Wgt. : 256
Mol.Form. : C₁₆H₃₂O₂
Name : Hexadecanoic acid \$\$ n-Hexadecanoic acid \$\$ n-Hexadecoic acid \$\$ Pa



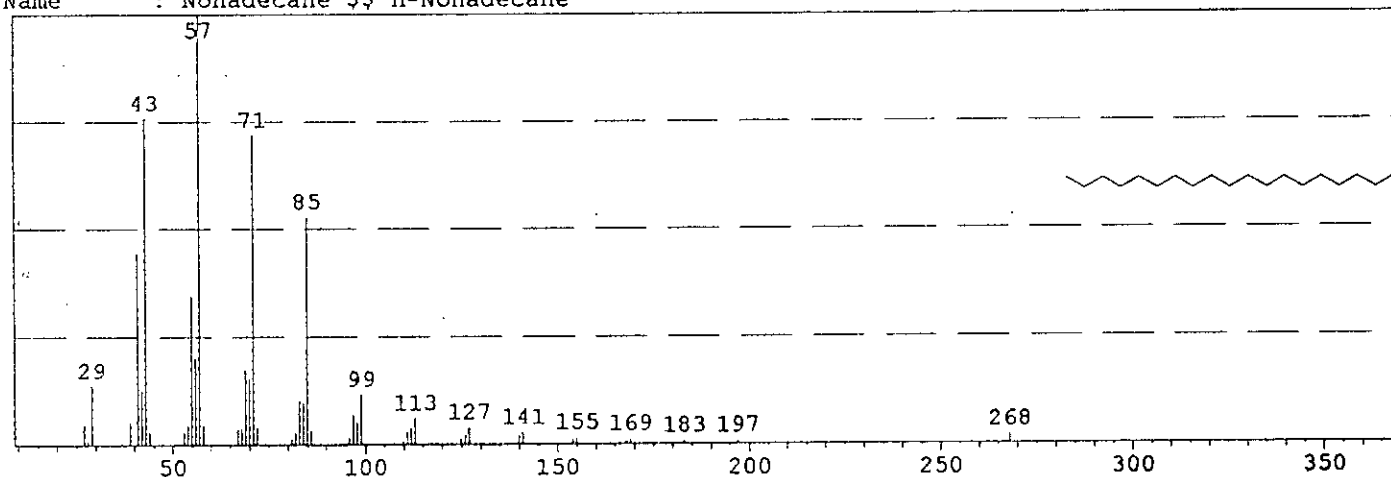
Data1 ECH4.D10
Scan # : 9329 B.G. Scan # : 9382
Mass Peak # : 170 Ret. Time : 39.367 B.G. Time : 39.588
Base Peak : 57.10 (359727)



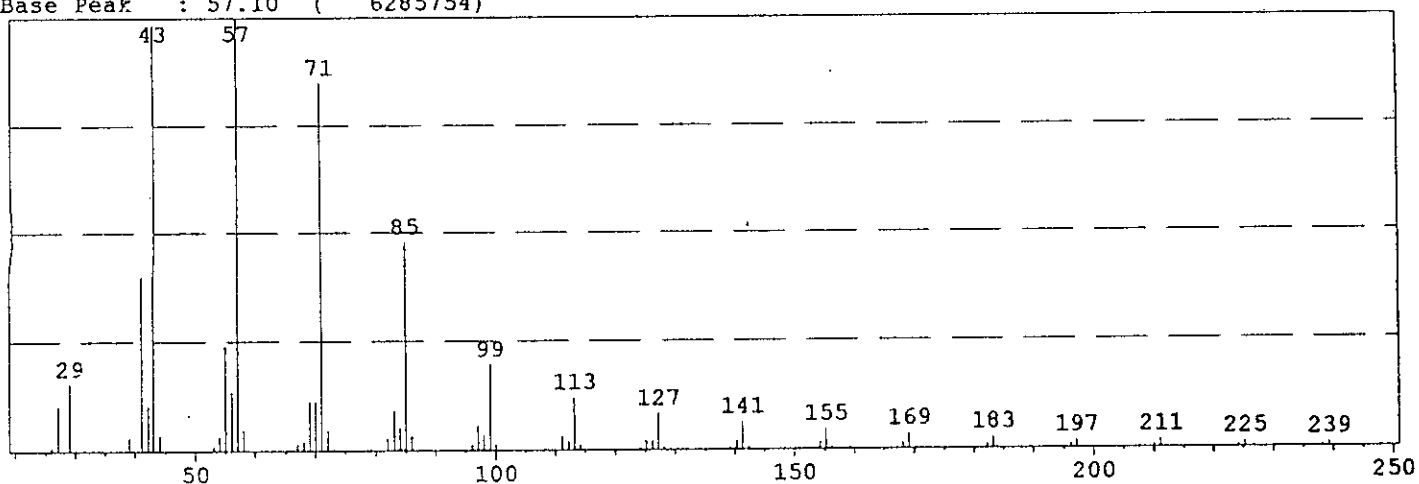
Data2 NIST62.LIB
Entry : 37465 CAS : 10544-96-4 Mol.Wgt. : 268
Mol.Form. : C₁₉H₄₀
Name : Octadecane, 6-methyl-



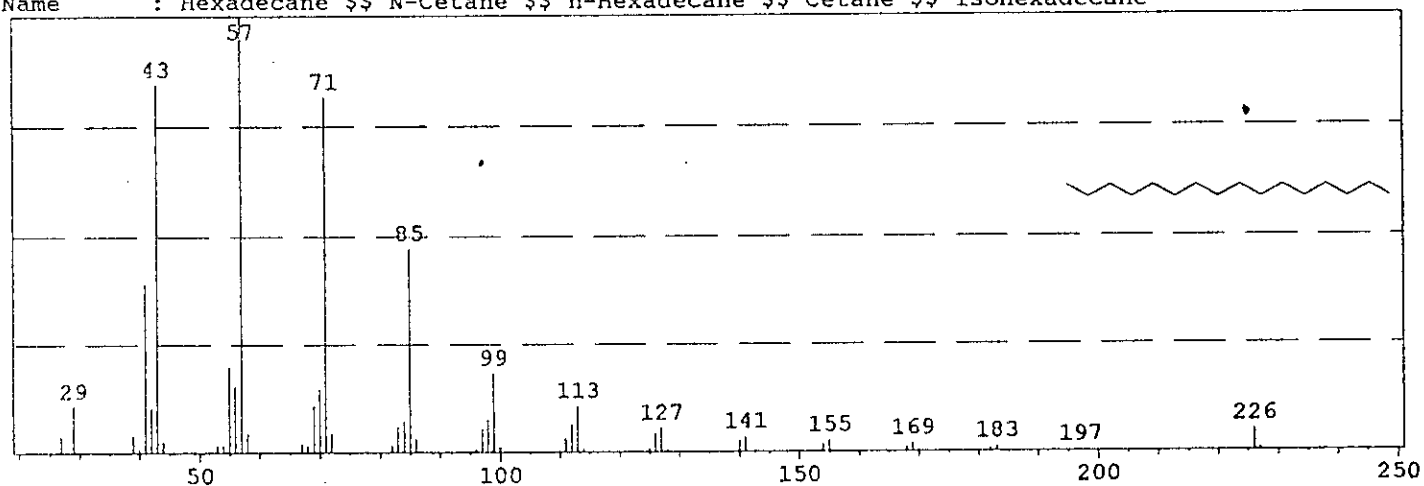
Data3 NIST62.LIB
Entry : 37469 CAS : 629-92-5 Mol.Wgt. : 268
Mol.Form. : C₁₉H₄₀
Name : Nonadecane \$\$ n-Nonadecane



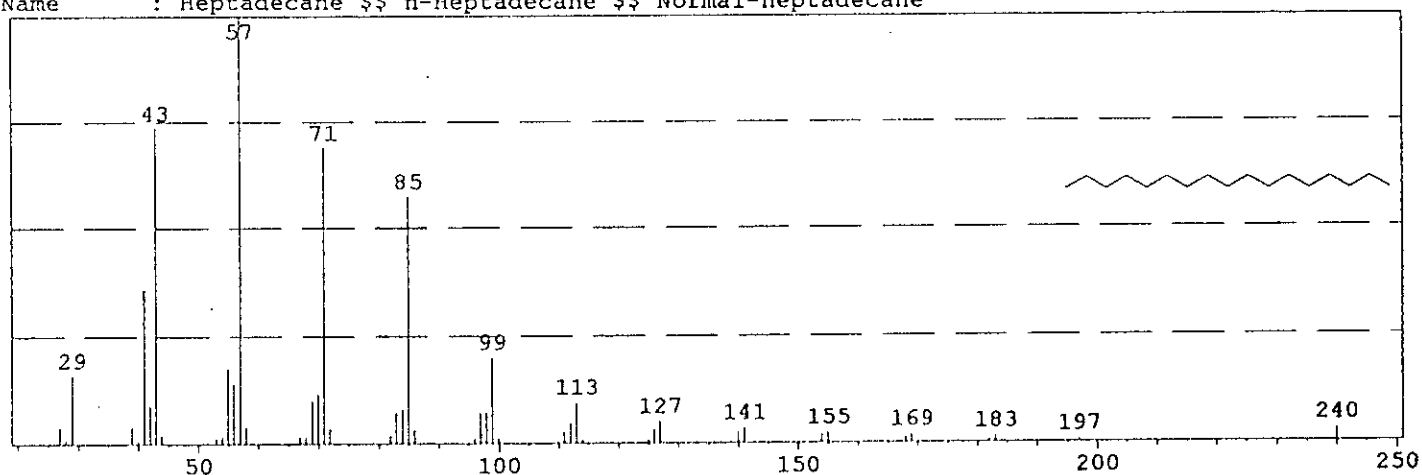
Data1 ECH4.D10
Scan # : 10125 B.G. Scan # : 10149
Mass Peak # : 118 Ret. Time : 42.683 B.G. Time : 42.783
Base Peak : 57.10 (6285754)



Data2 NIST62.LIB
Entry : 29267 CAS : 544-76-3 Mol.Wgt. : 226
Mol.Form. : C₁₆H₃₄
Name : Hexadecane \$\$ N-Cetane \$\$ n-Hexadecane \$\$ Cetane \$\$ Isohexadecane

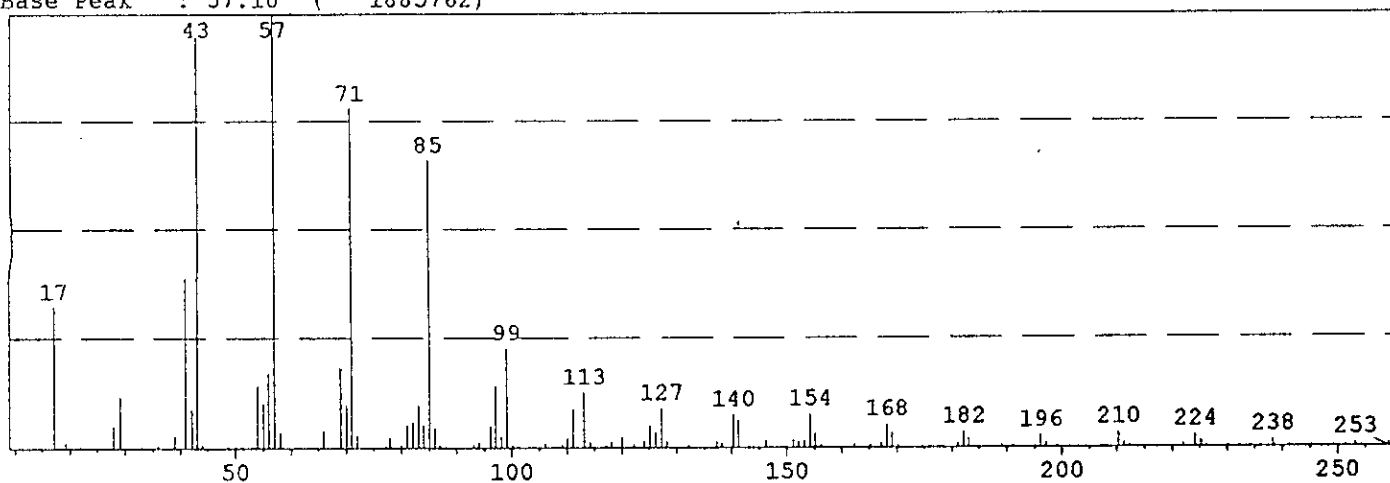


Data3 NIST62.LIB
Entry : 32063 CAS : 629-78-7 Mol.Wgt. : 240
Mol.Form. : C₁₇H₃₆
Name : Heptadecane \$\$ n-Heptadecane \$\$ Normal-heptadecane



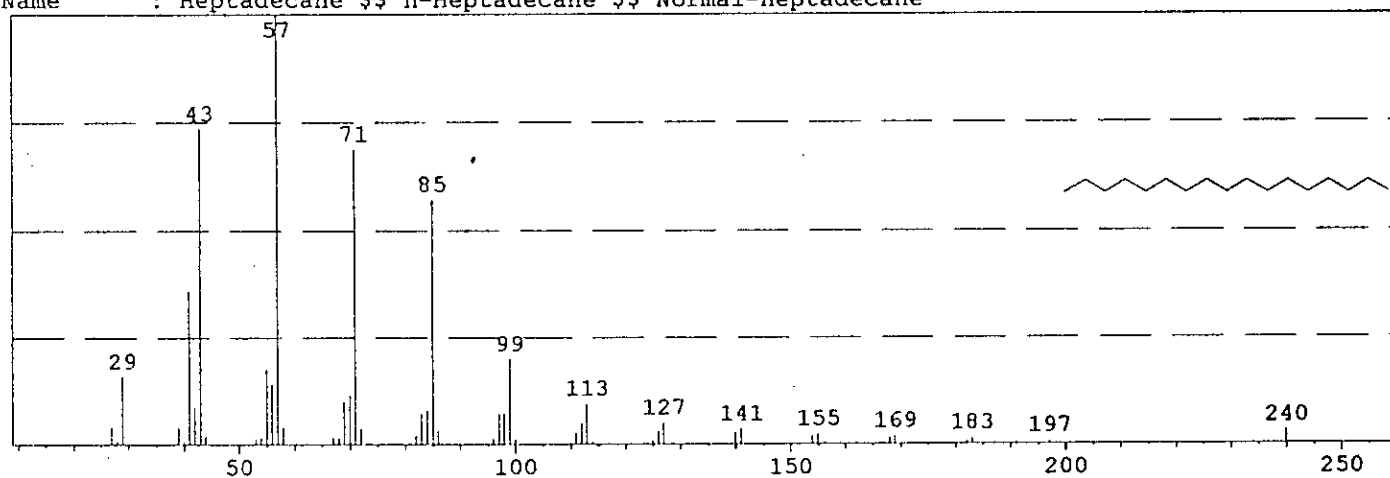
Data1 ECH4.D10

Scan # : 10309 B.G. Scan # : 10344
Mass Peak # : 146 Ret. Time : 43.450 B.G. Time : 43.596
Base Peak : 57.10 (1885762)



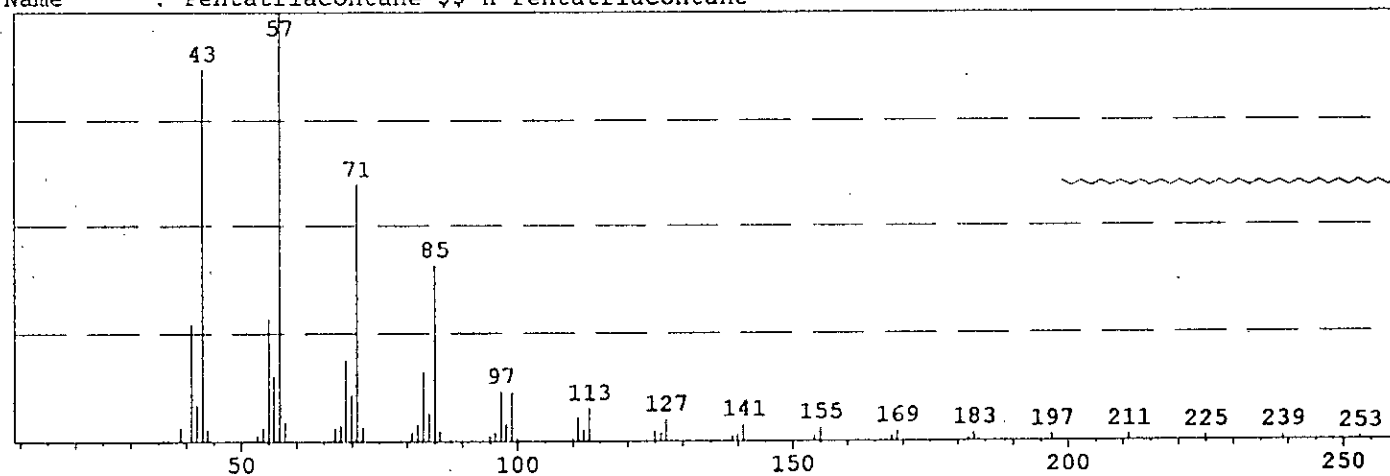
Data2 NIST62.LIB

Entry : 32063 CAS : 629-78-7 Mol.Wgt. : 240
Mol.Form. : C₁₇H₃₆
Name : Heptadecane \$\$ n-Heptadecane \$\$ Normal-heptadecane

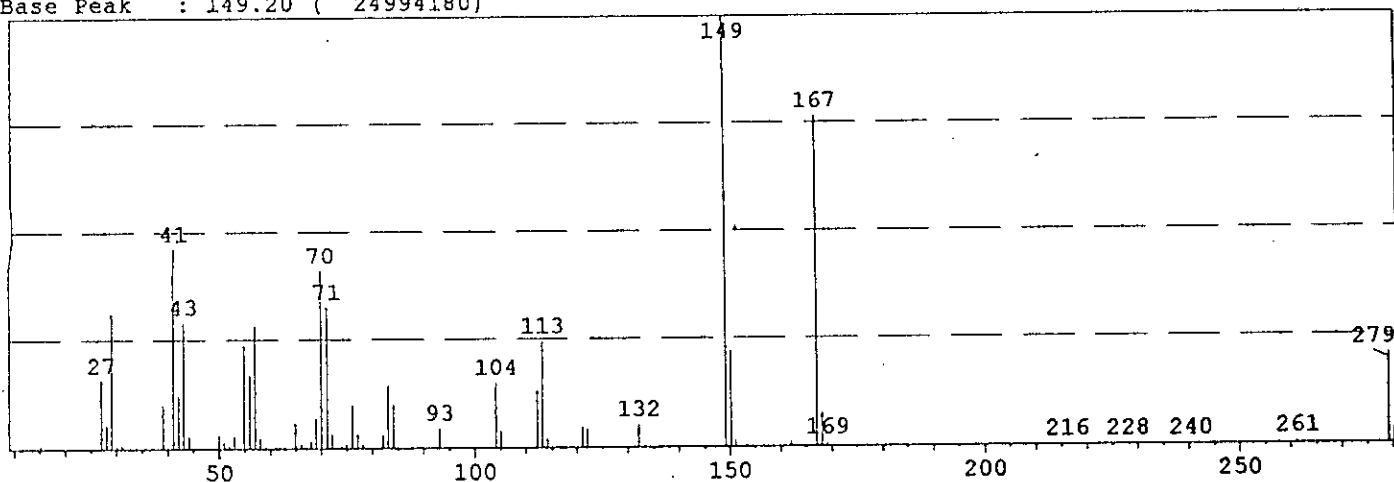


Data3 NIST62.LIB

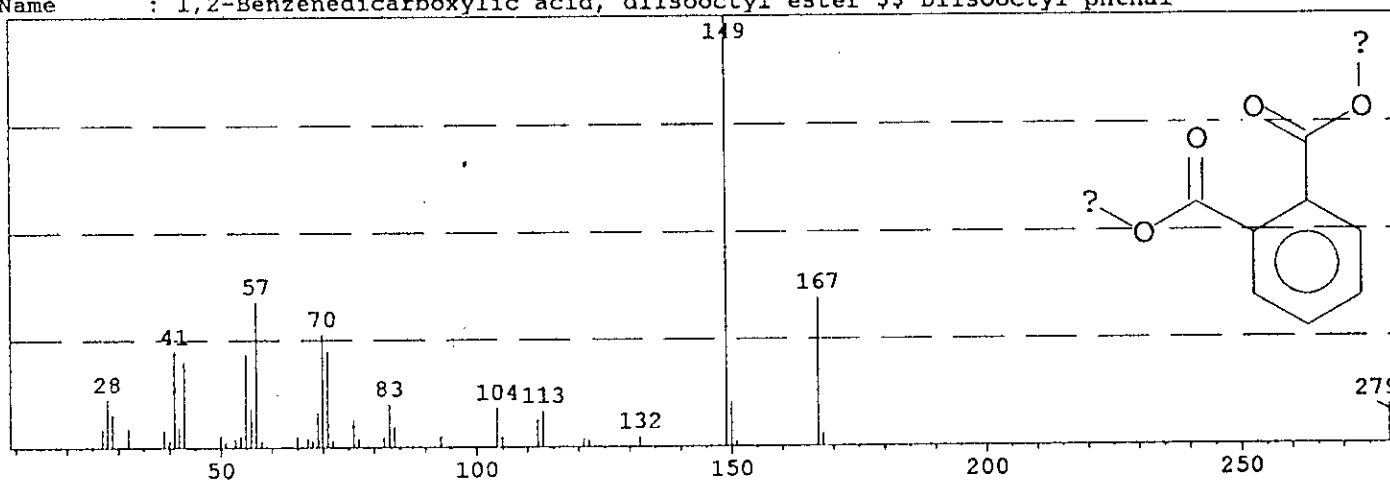
Entry : 58743 CAS : 630-07-9 Mol.Wgt. : 492
Mol.Form. : C₃₅H₇₂
Name : Pentatriacontane \$\$ n-Pentatriacontane



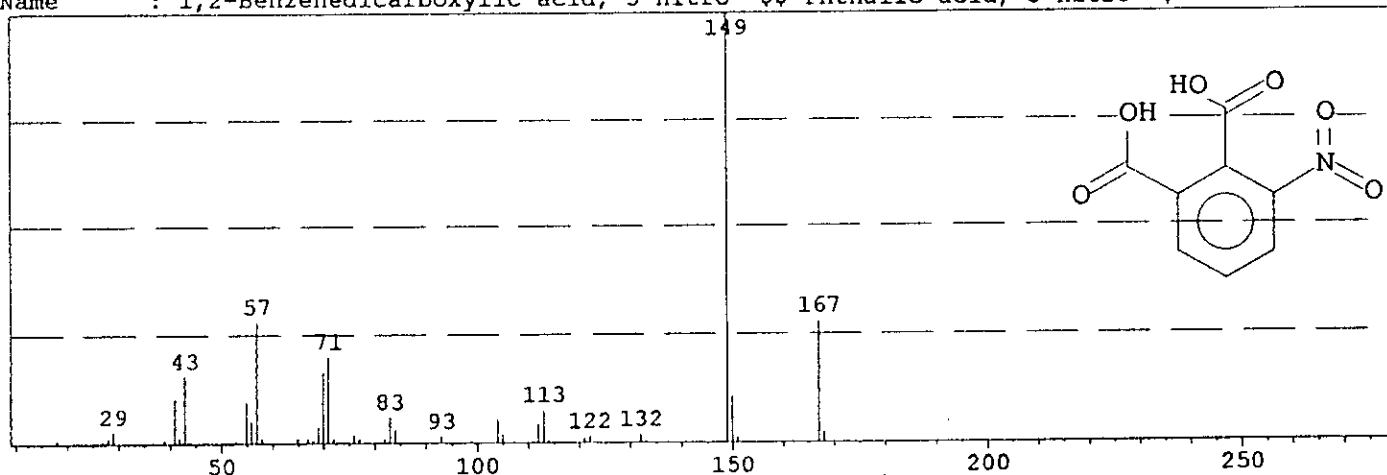
Data1 ECH4.D10
 Scan # : 10675 B.G. Scan # : 10841
 Mass Peak # : 82 Ret. Time : 44.975 B.G. Time : 45.667
 Base Peak : 149.20 (24994180)



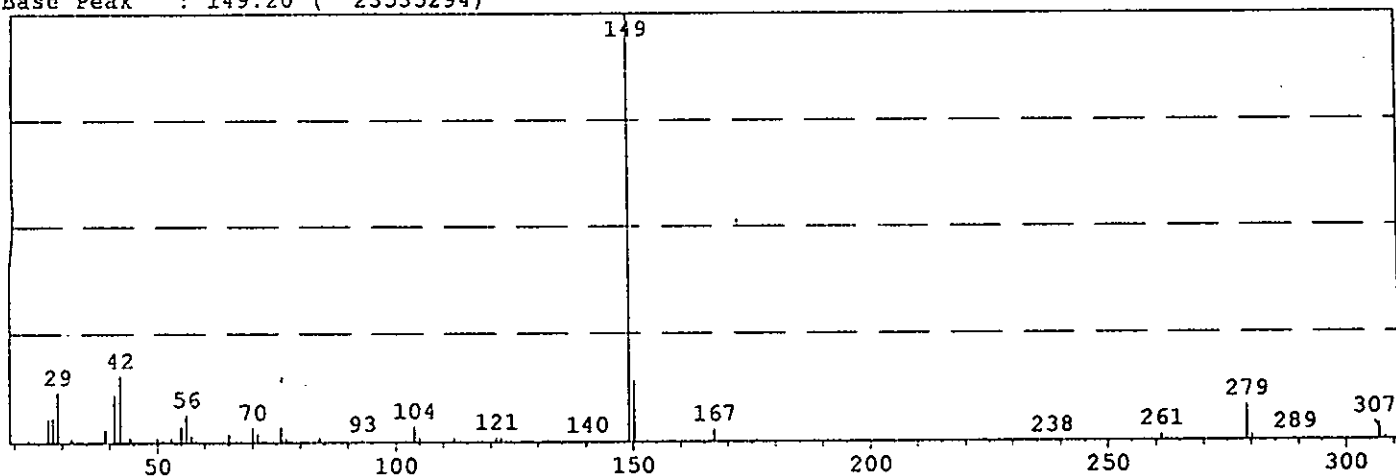
Data2 NIST62.LIB
 Entry : 53134 CAS : 27554-26-3 Mol.Wgt. : 390
 Mol.Form. : C₂₄H₃₈O₄
 Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester \$\$ Diisooctyl phthal



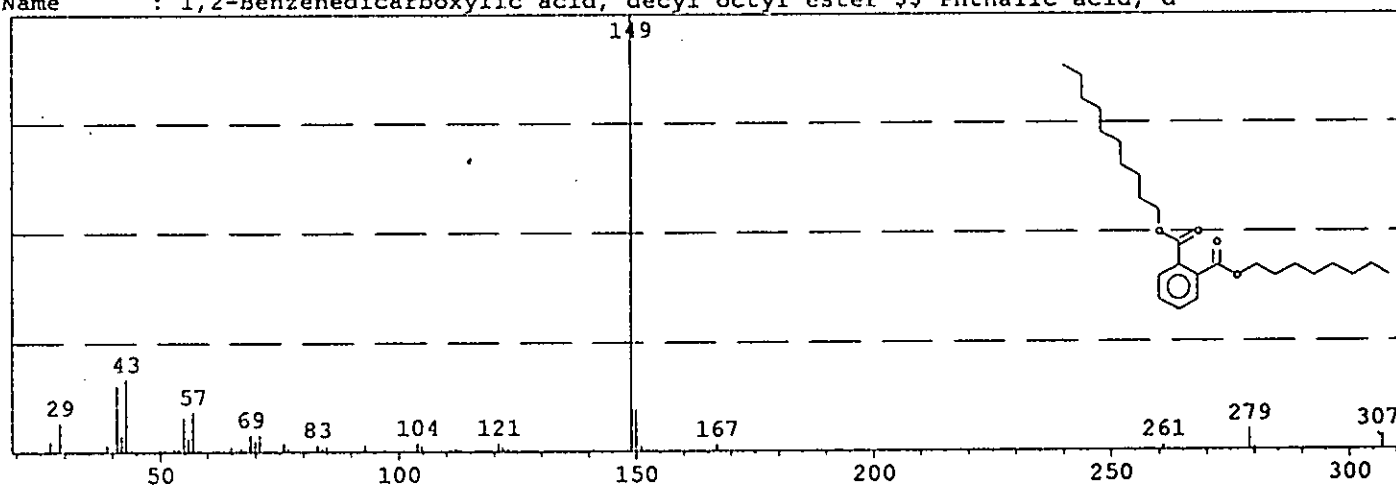
Data3 NIST62.LIB
 Entry : 25513 CAS : 603-11-2 Mol.Wgt. : 211
 Mol.Form. : C₈H₅NO₆
 Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, 3-nitro- \$\$ Phthalic acid, 3-nitro-



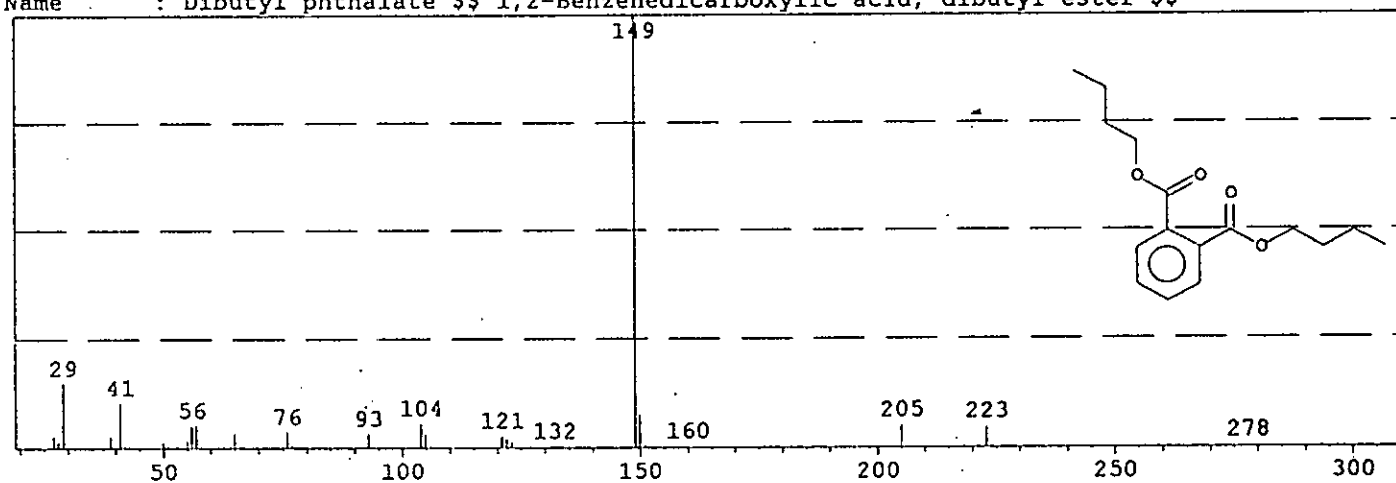
Data1 ECH4.D10
Scan # : 12406 B.G. Scan # : 12571
Mass Peak # : 66 Ret. Time : 52.188 B.G. Time : 52.875
Base Peak : 149.20 (23535294)



Data2 NIST62.LIB
Entry : 55241 CAS : 119-07-3 Mol.Wgt. : 418
Mol.Form. : $C_{26}H_{42}O_4$
Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, decyl octyl ester \$\$ Phthalic acid, d

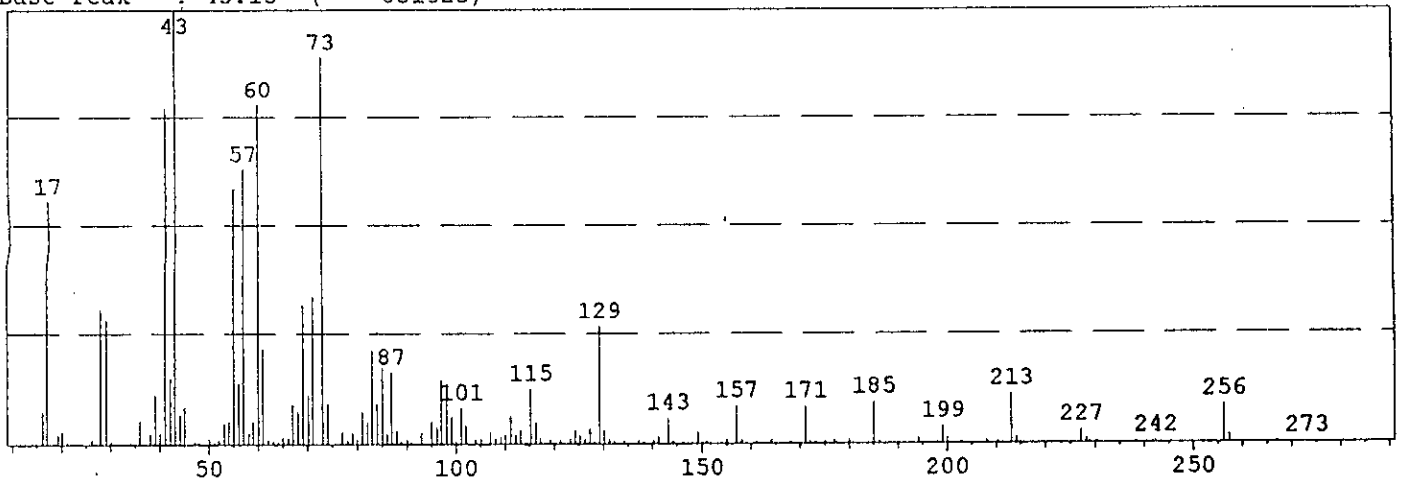


Data3 NIST62.LIB
Entry : 39127 CAS : 84-74-2 Mol.Wgt. : 278
Mol.Form. : $C_{16}H_{22}O_4$
Name : Dibutyl phthalate \$\$ 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester \$\$



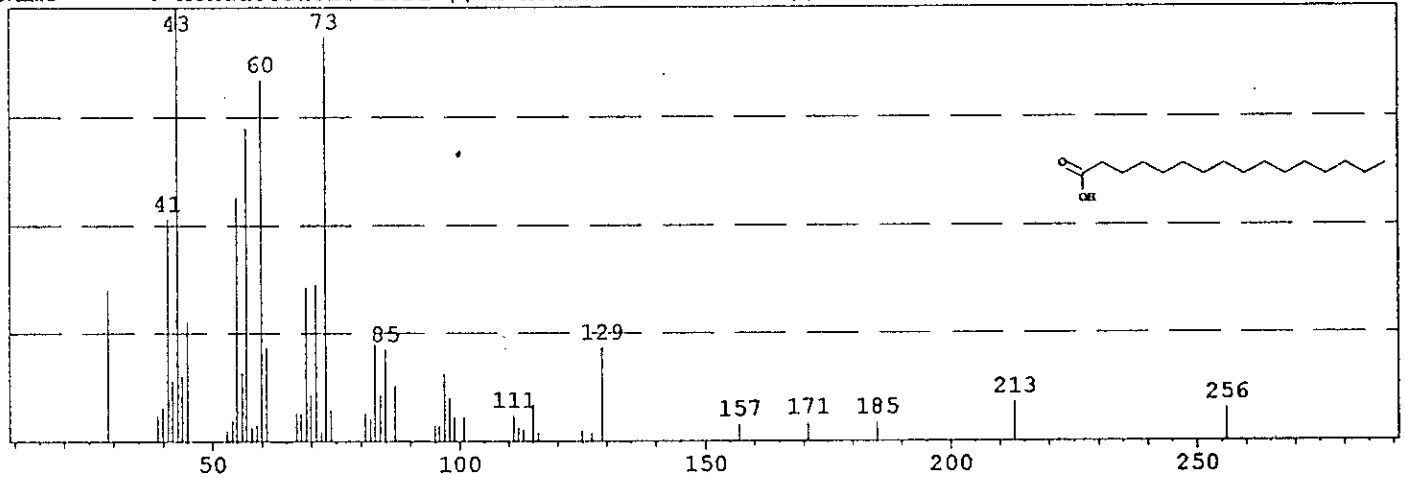
Data1 ENECH5D.d09

Scan # : 7637 B.G. Scan # : 7789
Mass Peak # : 174 Ret. Time : 32.317 B.G. Time : 32.950
Base Peak : 43.15 (831323)



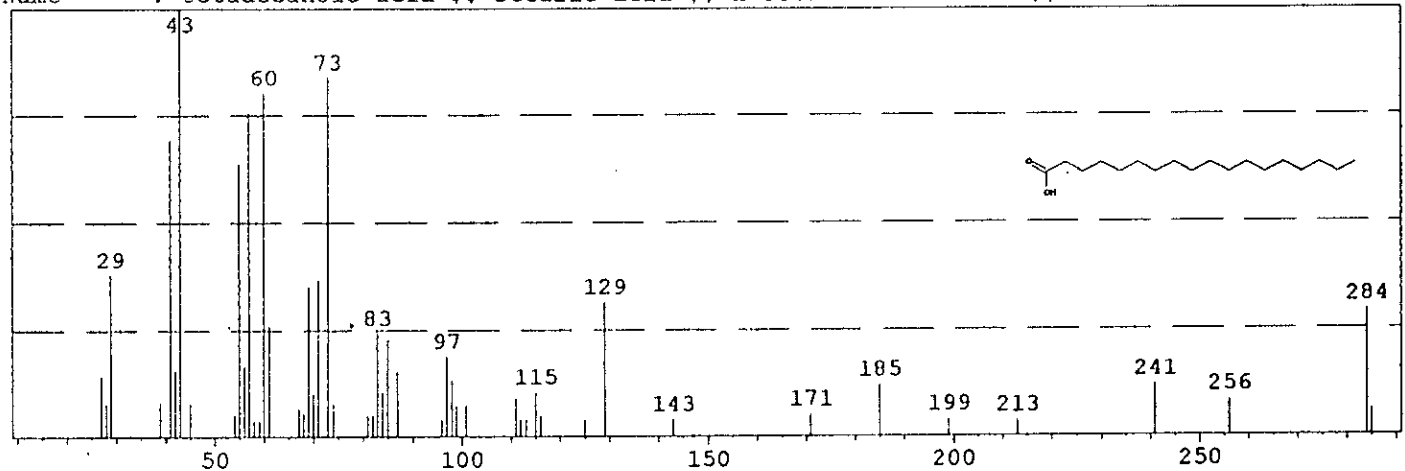
Data2 NIST62.LIB

Entry : 35186 CAS : 57-10-3 Mol.Wgt. : 256
Mol.Form. : C₁₆H₃₂O₂
Name : Hexadecanoic acid \$\$ n-Hexadecanoic acid \$\$ n-Hexadecoic acid \$\$ Pa

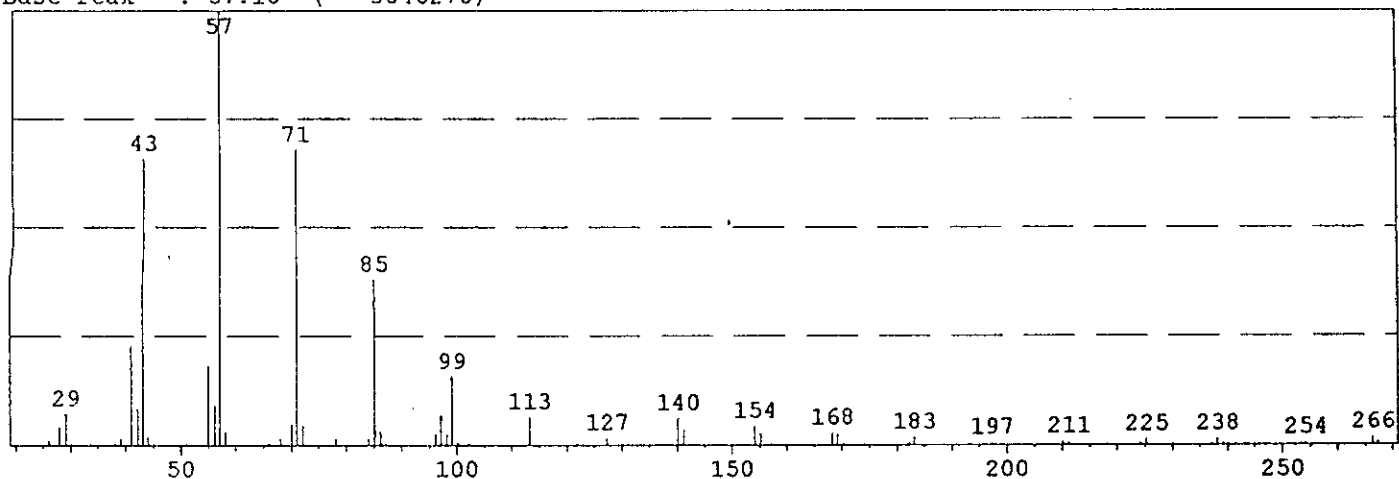


Data3 NIST62.LIB

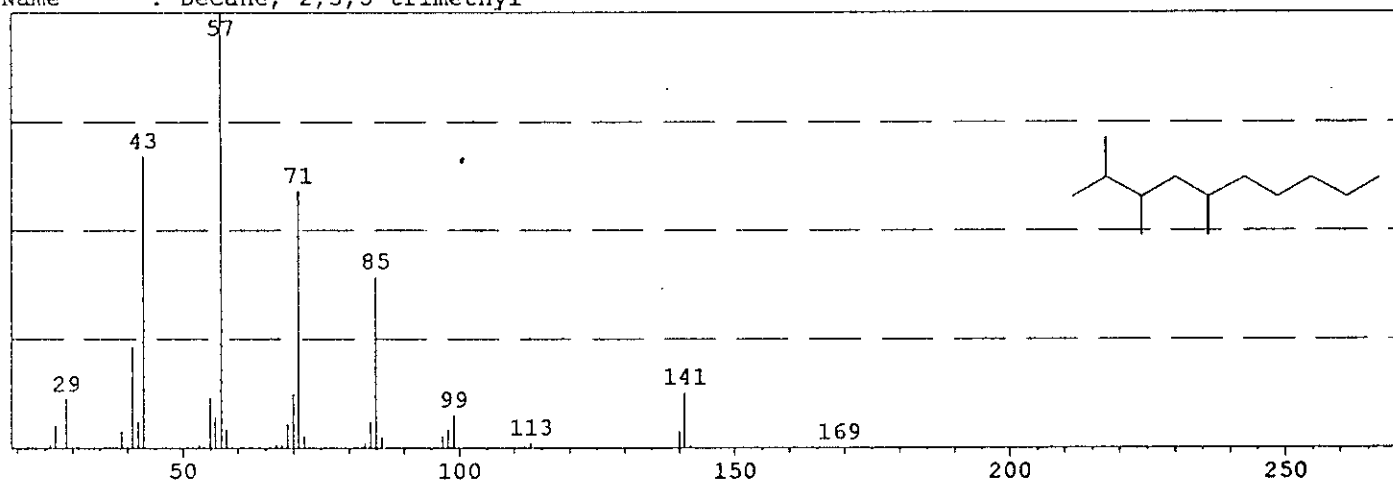
Entry : 40188 CAS : 57-11-4 Mol.Wgt. : 284
Mol.Form. : C₁₈H₃₆O₂
Name : Octadecanoic acid \$\$ Stearic acid \$\$ n-Octadecanoic acid \$\$ Humko I



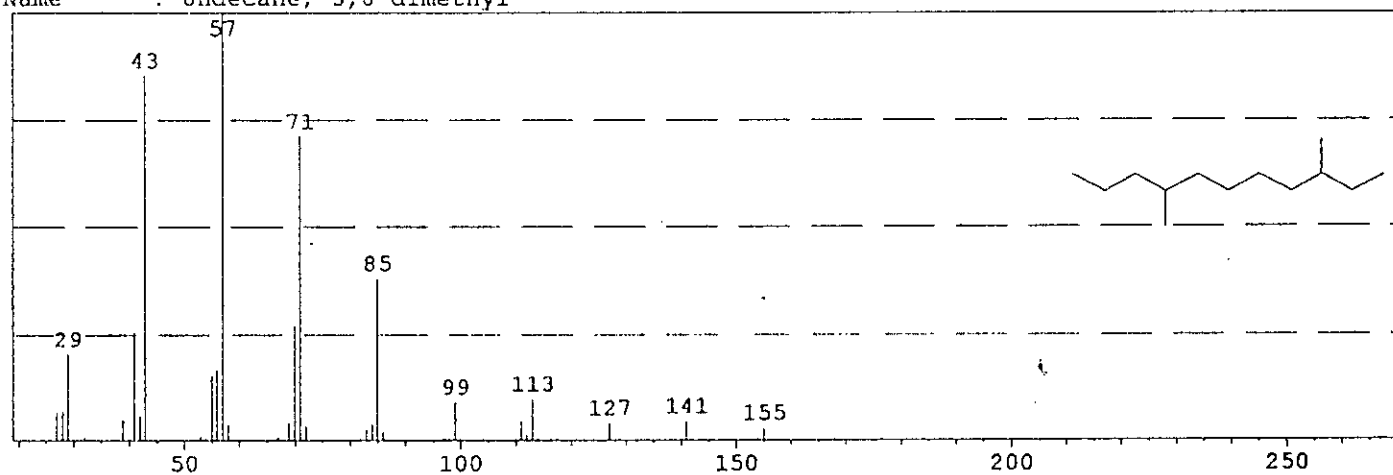
Data1 ENECH5D.d09
Scan # : 11251 B.G. Scan # : 11342
Mass Peak # : 91 Ret. Time : 47.375 B.G. Time : 47.754
Base Peak : 57.10 (3046270)



Data2 NIST62.LIB
Entry : 19043 CAS : 62238-11-3 Mol.Wgt. : 184
Mol. Form. : C₁₃H₂₈
Name : Decane, 2,3,5-trimethyl-



Data3 NIST62.LIB
Entry : 19009 CAS : 17301-30-3 Mol.Wgt. : 184
Mol. Form. : C₁₃H₂₈
Name : Undecane, 3,8-dimethyl-

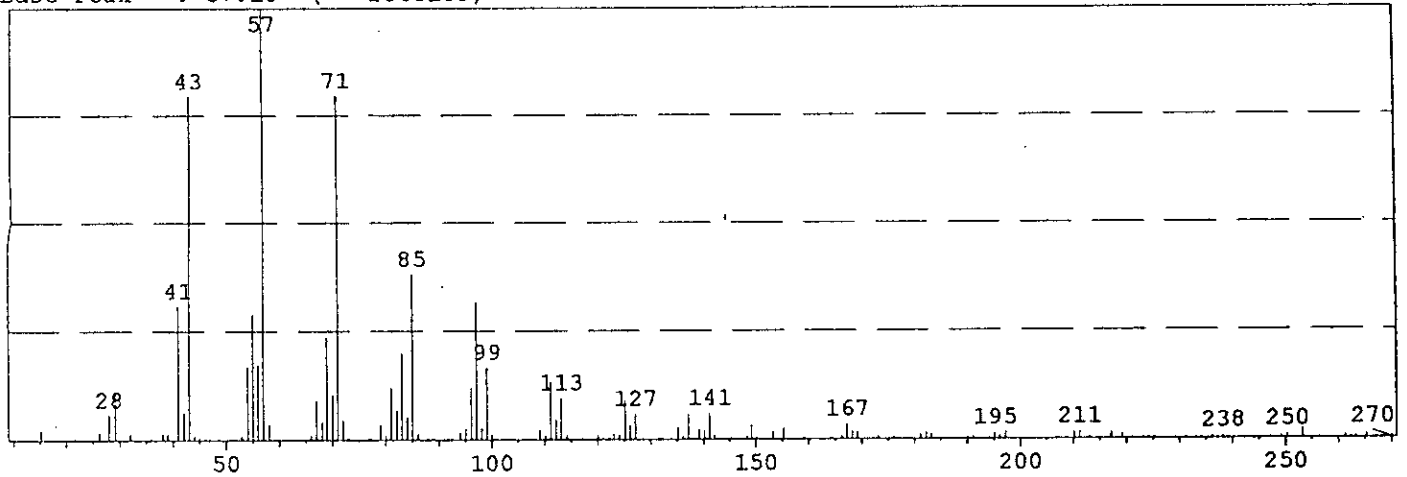


Data1 ENECH5D.d09

Scan # : 11561 B.G. Scan # : 11607

Mass Peak # : 159 Ret. Time : 48.667 B.G. Time : 48.858

Base Peak : 57.10 (2040109)

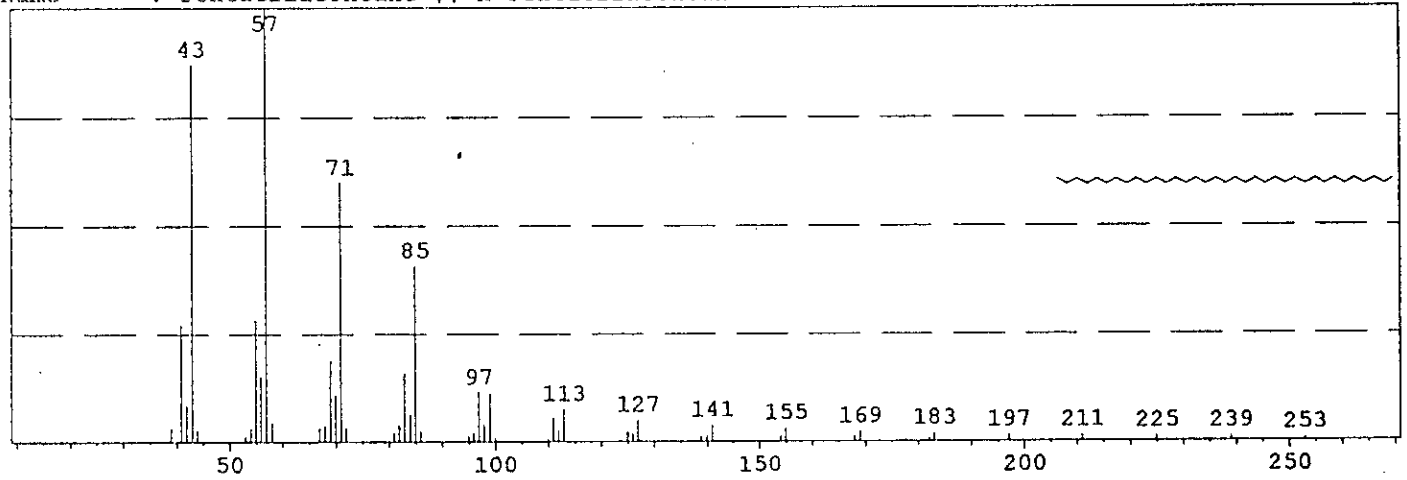


Data2 NIST62.LIB

Entry : 58743 CAS : 630-07-9 Mol.Wgt. : 492

Mol.Form. : C₃₅H₇₂

Name : Pentatriacontane \$\$ n-Pentatriacontane

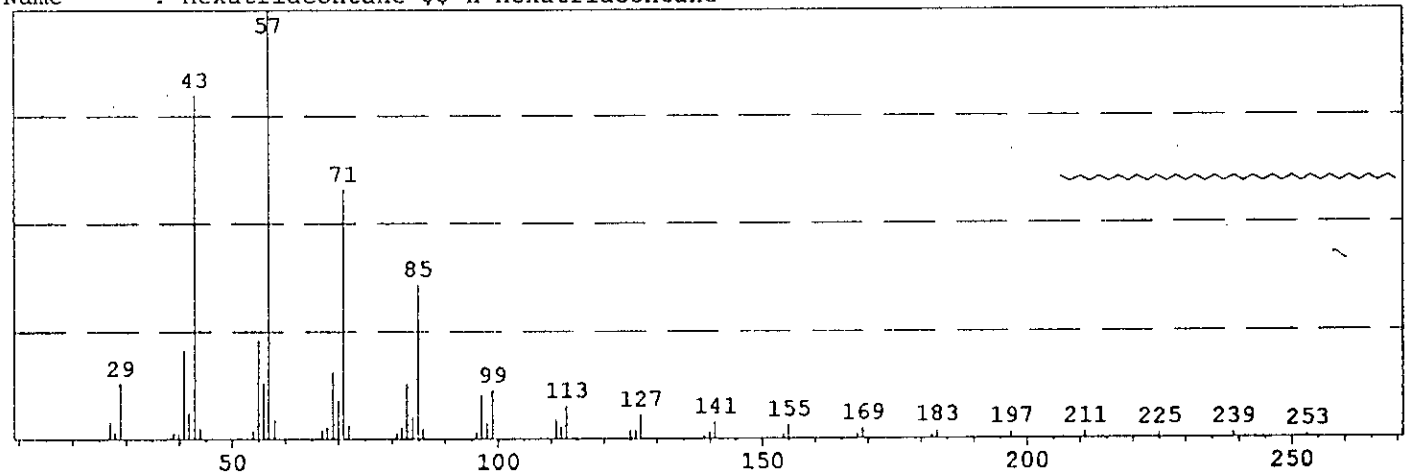


Data3 NIST62.LIB

Entry : 59136 CAS : 630-06-8 Mol.Wgt. : 506

Mol.Form. : C₃₆H₇₄

Name : Hexatriacontane \$\$ n-Hexatriacontane

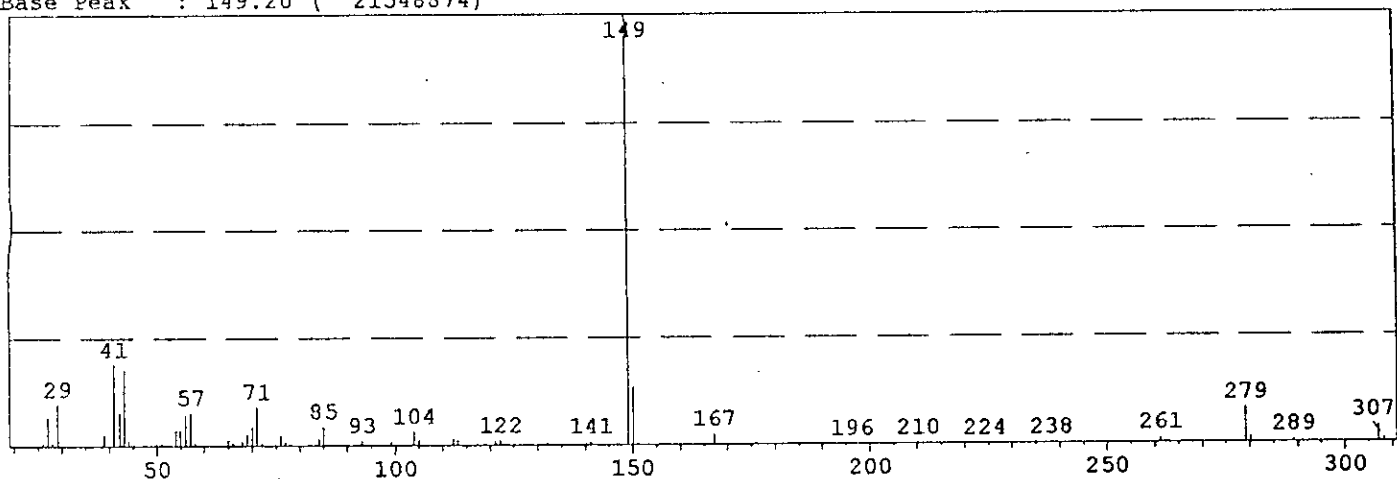


Data1 ENECH5D.d09

Scan # : 12338 B.G. Scan # : 12383

Mass Peak # : 129 Ret. Time : 51.904 B.G. Time : 52.092

Base Peak : 149.20 (21548874)

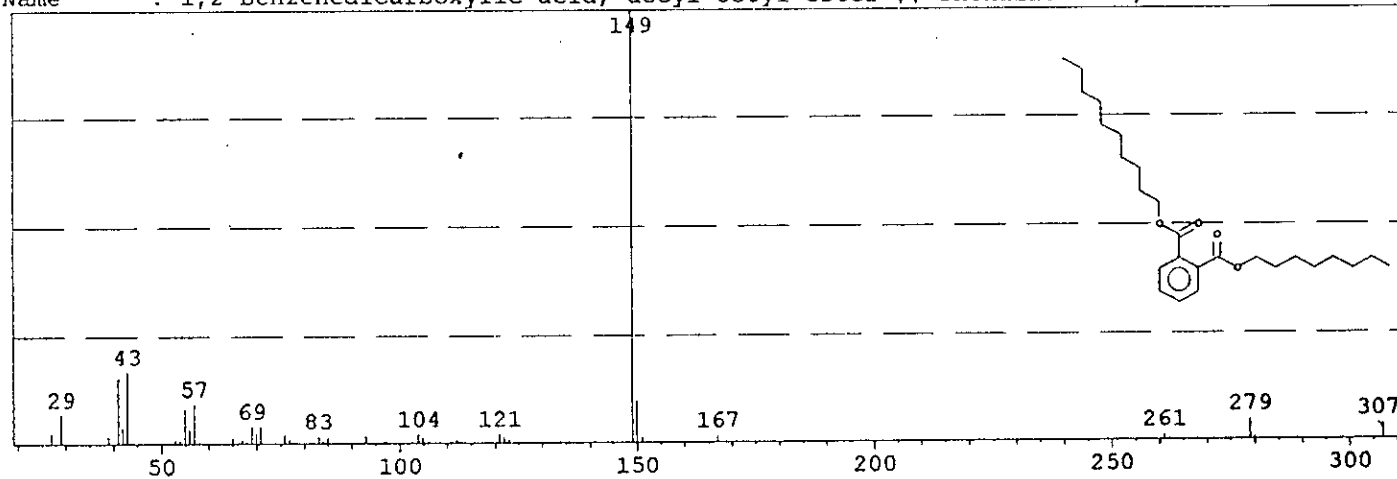


Data2 NIST62.LIB

Entry : 55241 CAS : 119-07-3 Mol.Wgt. : 418

Mol.Form. : C₂₆H₄₂O₄

Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, decyl octyl ester \$\$ Phthalic acid, d

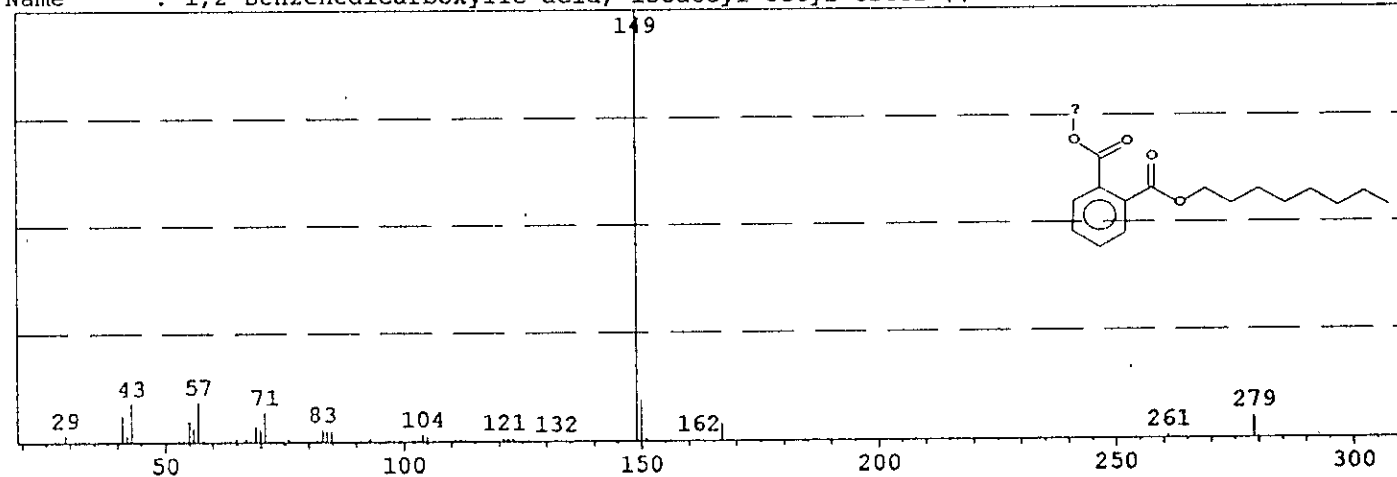


Data3 NIST62.LIB

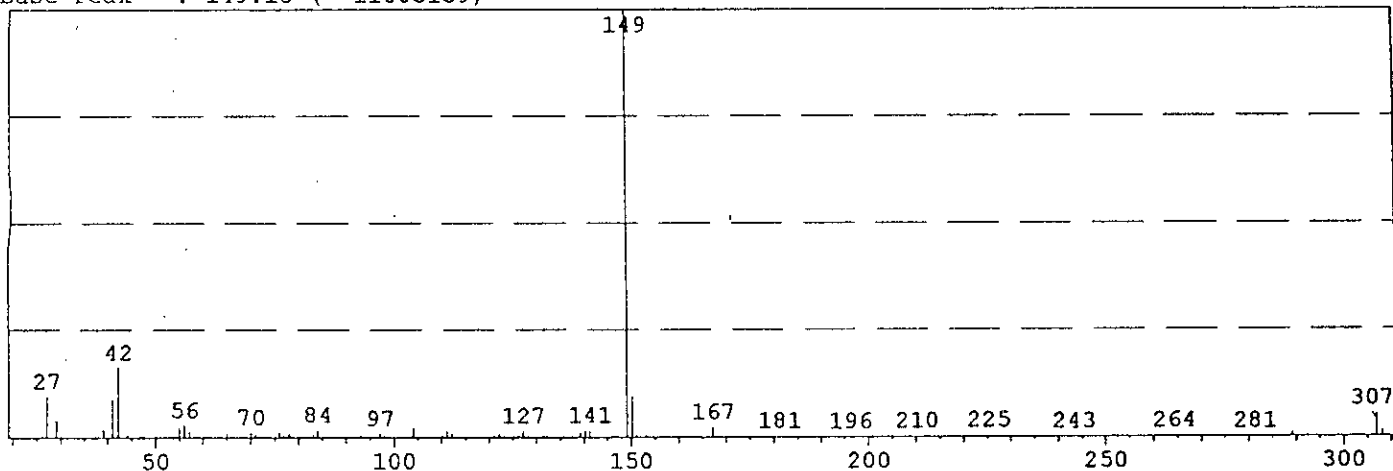
Entry : 55239 CAS : 1330-96-7 Mol.Wgt. : 418

Mol.Form. : C₂₆H₄₂O₄

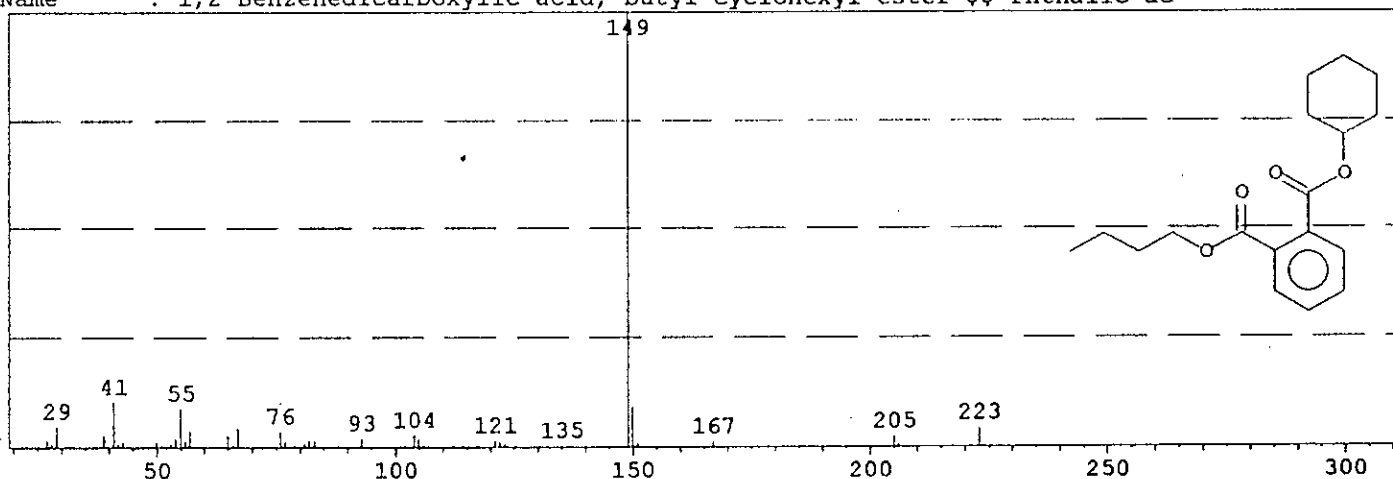
Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, isodecyl octyl ester \$\$ Phthalic acid



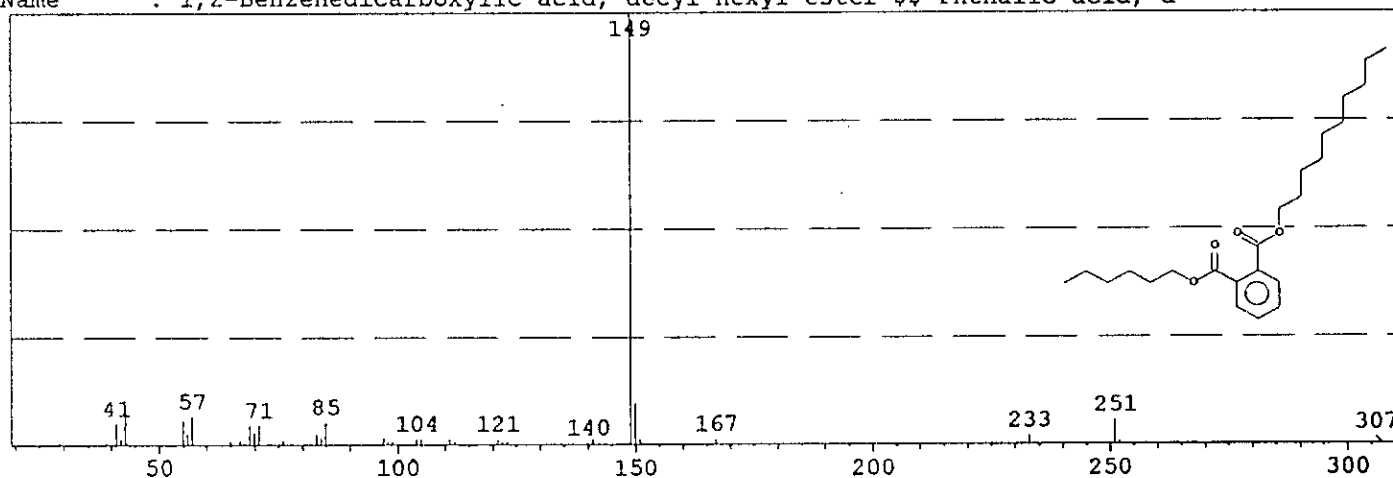
Data1 ENECH5D.d09
Scan # : 13174 B.G. Scan # : 13302
Mass Peak # : 121 Ret. Time : 55.388 B.G. Time : 55.921
Base Peak : 149.15 (11005159)



Data2 NIST62.LIB
Entry : 43452 CAS : 84-64-0 Mol.Wgt. : 304
Mol.Form. : C₁₈H₂₄O₄
Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl cyclohexyl ester \$\$ Phthalic ac



Data3 NIST62.LIB
Entry : 53133 CAS : 25724-58-7 Mol.Wgt. : 390
Mol.Form. : C₂₄H₃₈O₄
Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, decyl hexyl ester \$\$ Phthalic acid, d

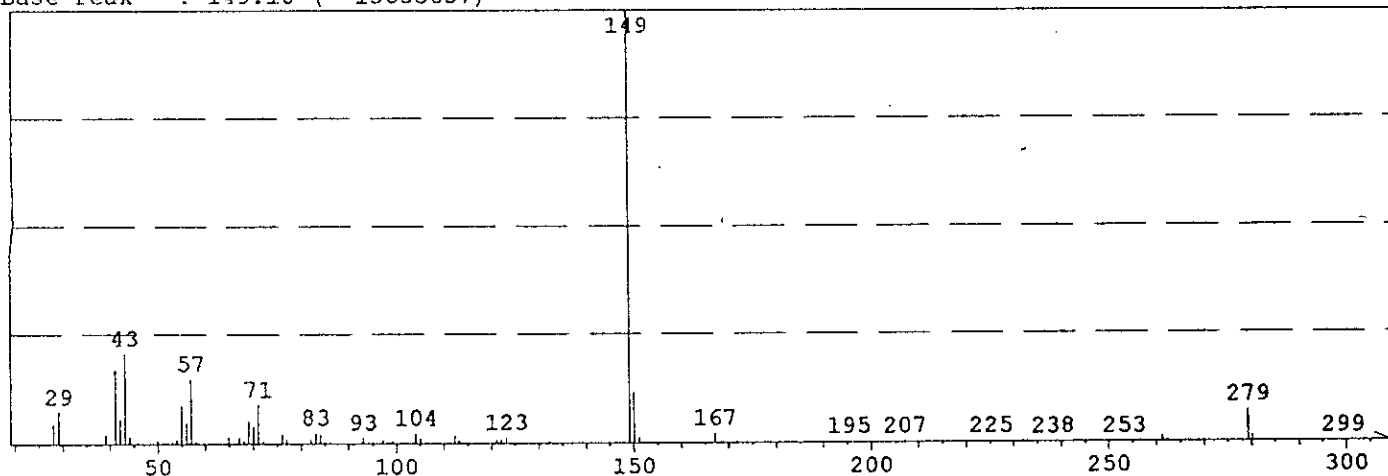


Datal ENPECH7.D08

Scan # : 11404 B.G. Scan # : 11475

Mass Peak # : 186 Ret. Time : 48.013 B.G. Time : 48.308

Base Peak : 149.10 (13655637)

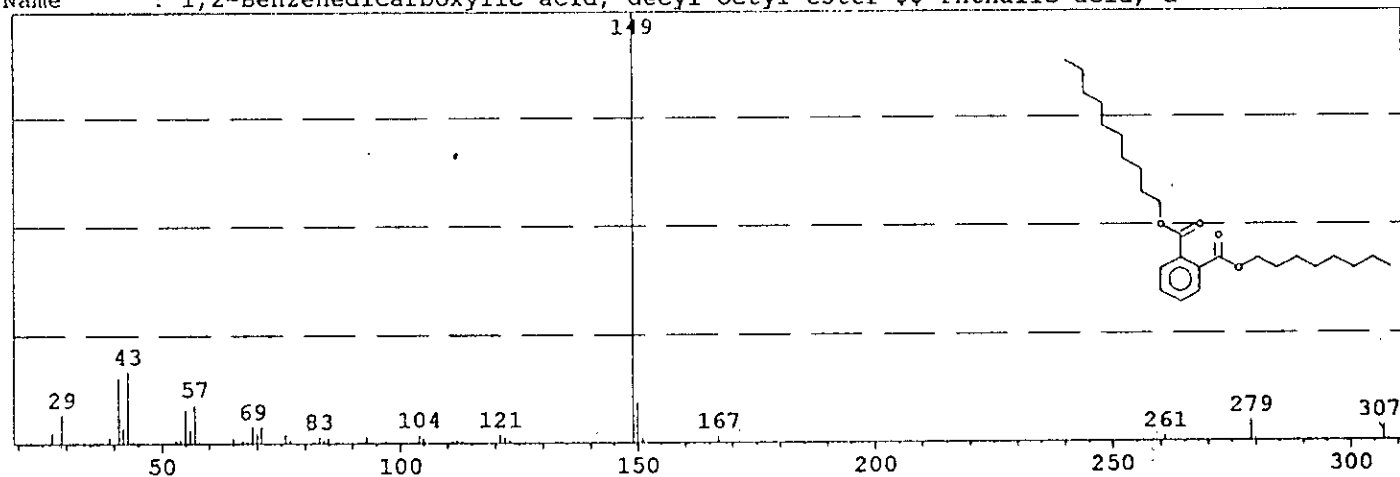


Data2 NIST62.LIB

Entry : 55241 CAS : 119-07-3 Mol.Wgt. : 418

Mol.Form. : C₂₆H₄₂O₄

Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, decyl octyl ester \$\$ Phthalic acid, d

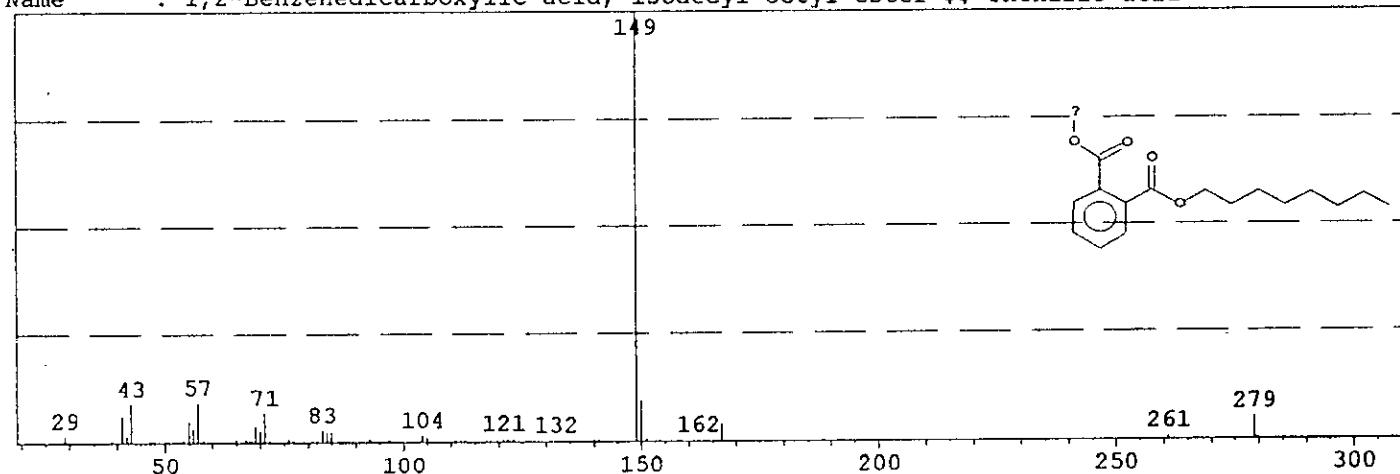


Data3 NIST62.LIB

Entry : 55239 CAS : 1330-96-7 Mol.Wgt. : 418

Mol.Form. : C₂₆H₄₂O₄

Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, isodecyl octyl ester \$\$ Phthalic acid

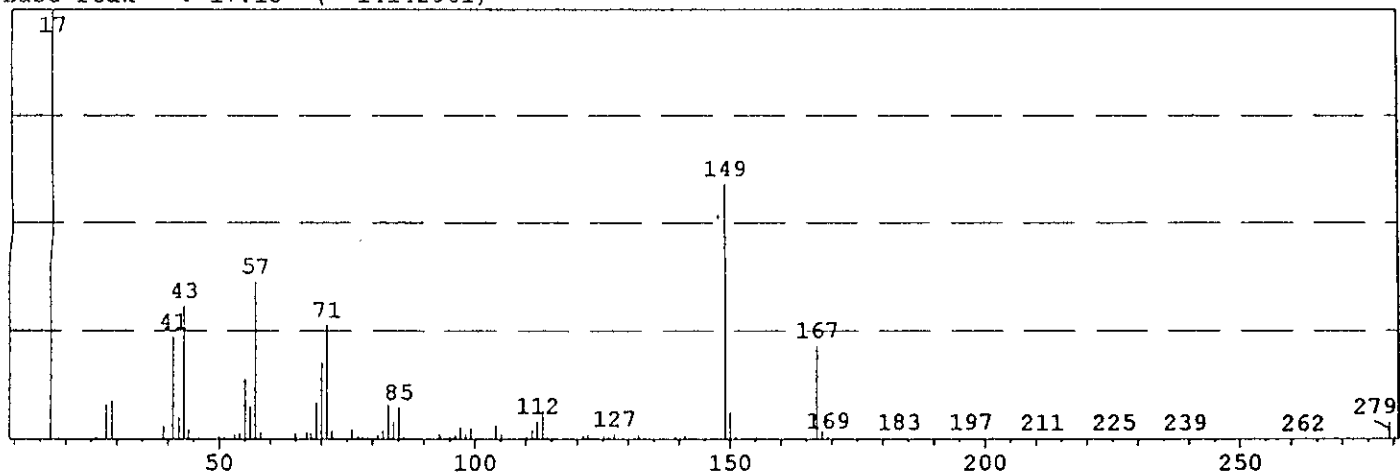


Data1 ENPECH7.D08

Scan # : 10619 B.G. Scan # : 10716

Mass Peak # : 196 Ret. Time : 44.742 B.G. Time : 45.146

Base Peak : 17.15 (14142861)

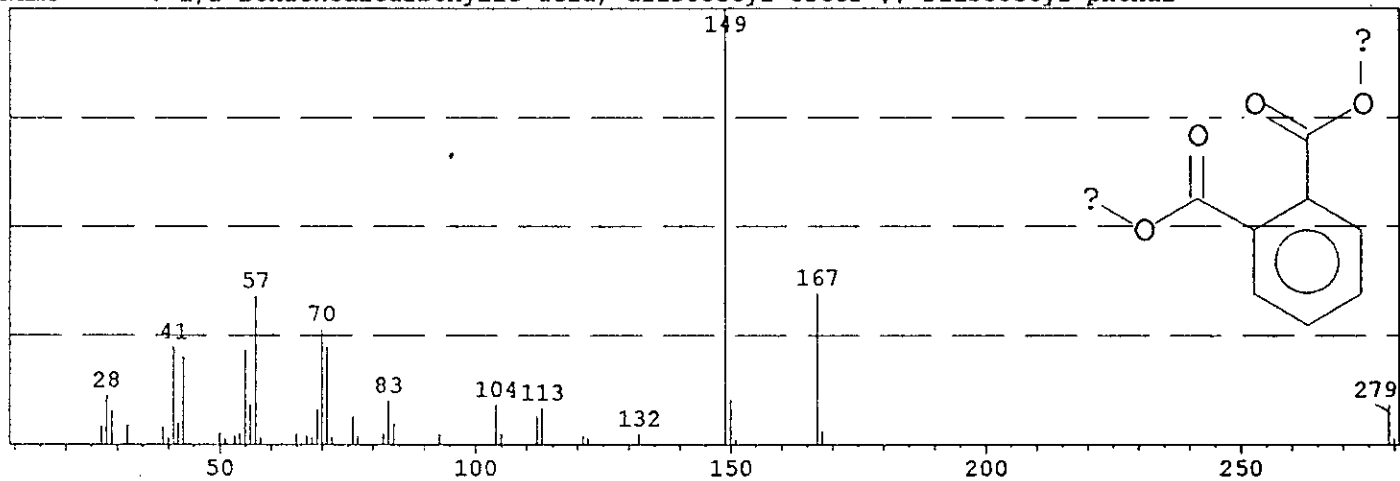


Data2 NIST62.LIB

Entry : 53134 CAS : 27554-26-3 Mol.Wgt. : 390

Mol.Form. : C₂₄H₃₈O₄

Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester \$\$ Diisooctyl phthal

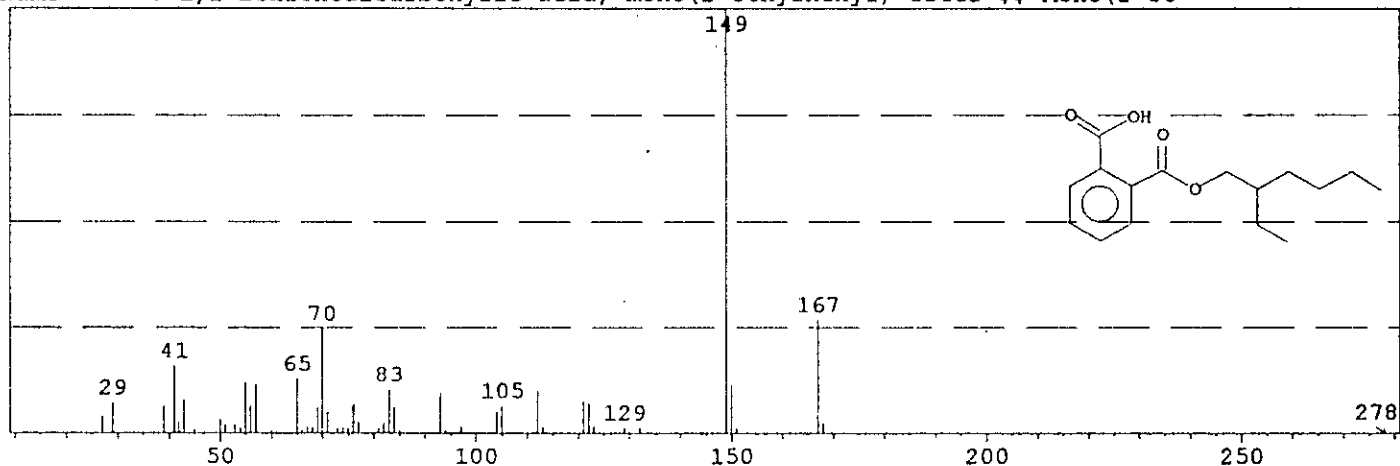


Data3 NIST62.LIB

Entry : 39132 CAS : 4376-20-9 Mol.Wgt. : 278

Mol.Form. : C₁₆H₂₂O₄

Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester \$\$ Mono(2-et

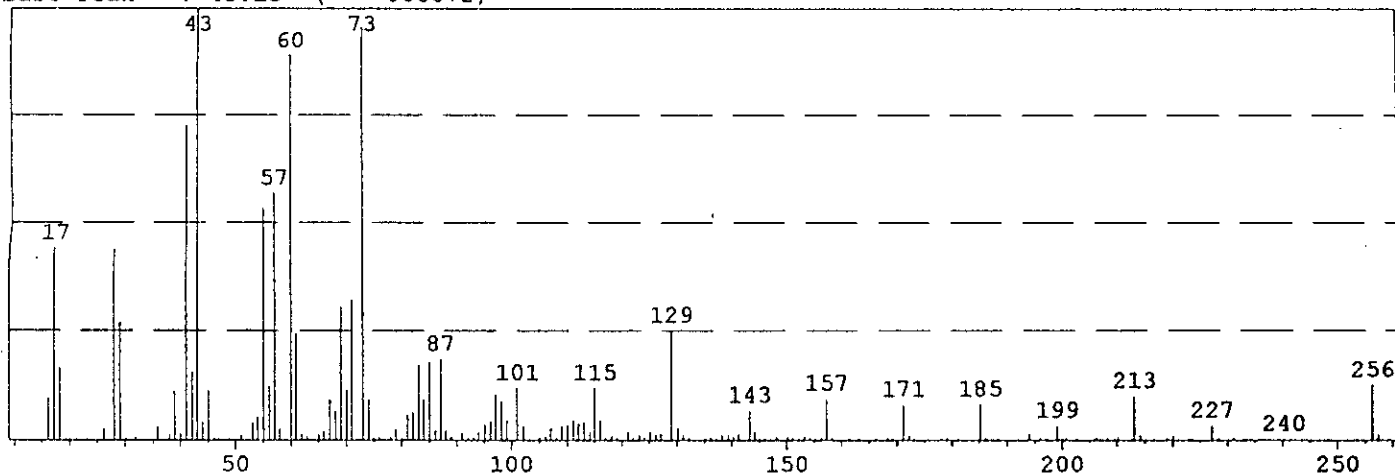


Data1 ENPECH7.D08

Scan # : 7633 B.G. Scan # : 7717

Mass Peak # : 169 Ret. Time : 32.300 B.G. Time : 32.650

Base Peak : 43.15 (800072)

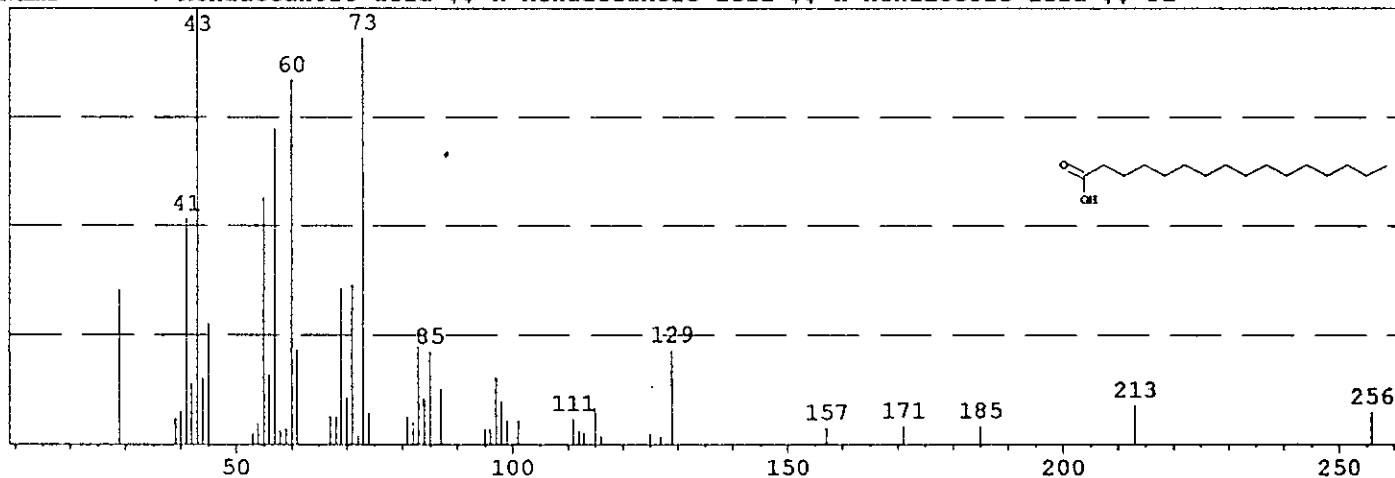


Data2 NIST62.LIB

Entry : 35186 CAS : 57-10-3 Mol.Wgt. : 256

Mol.Form. : C₁₆H₃₂O₂

Name : Hexadecanoic acid \$\$ n-Hexadecanoic acid \$\$ n-Hexadecoic acid \$\$ Pa

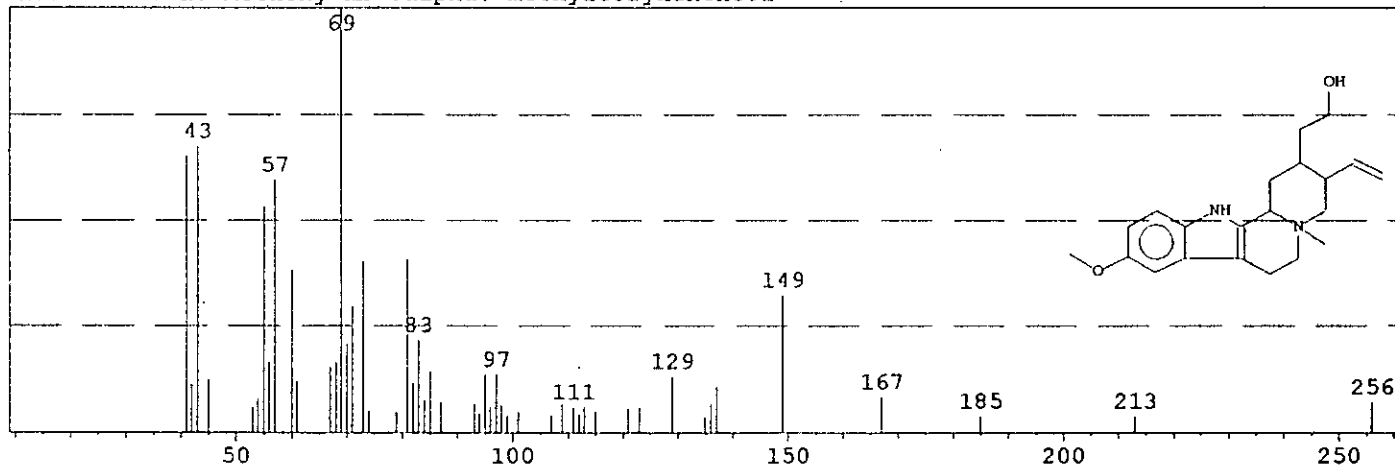


Data3 NIST62.LIB

Entry : 48280 CAS : 55322-92-4 Mol.Wgt. : 341

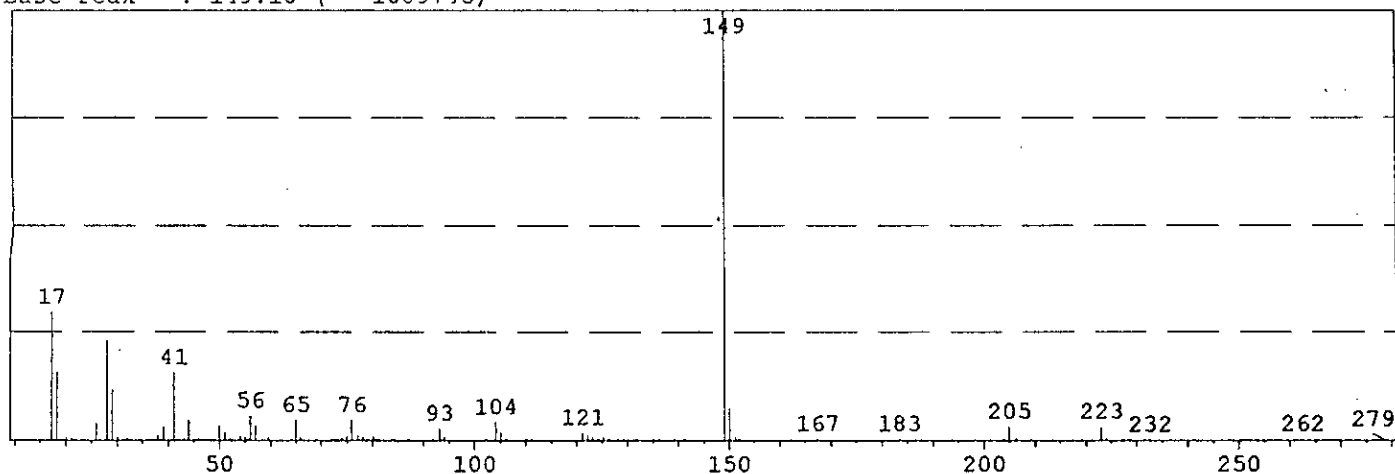
Mol.Form. : C₂₁H₂₉N₂O₂

Name : 10-Methoxy-nb-.alpha.-methylcorynantheol



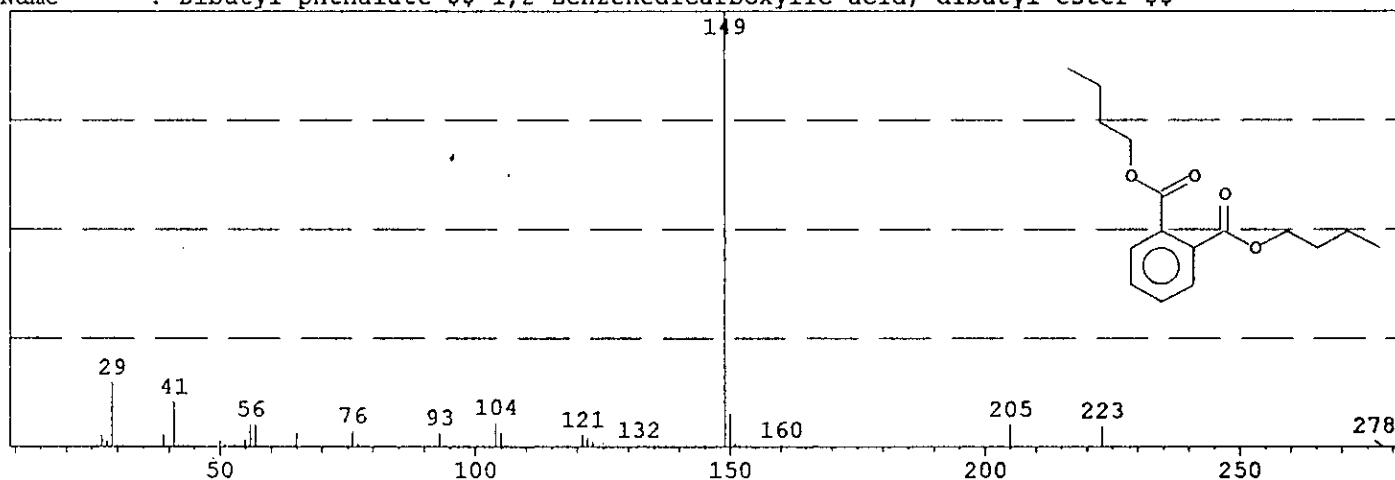
Datal ENPECH7.D08

Scan # : 7413 B.G. Scan # : 7544
Mass Peak # : 115 Ret. Time : 31.383 B.G. Time : 31.929
Base Peak : 149.10 (1089745)



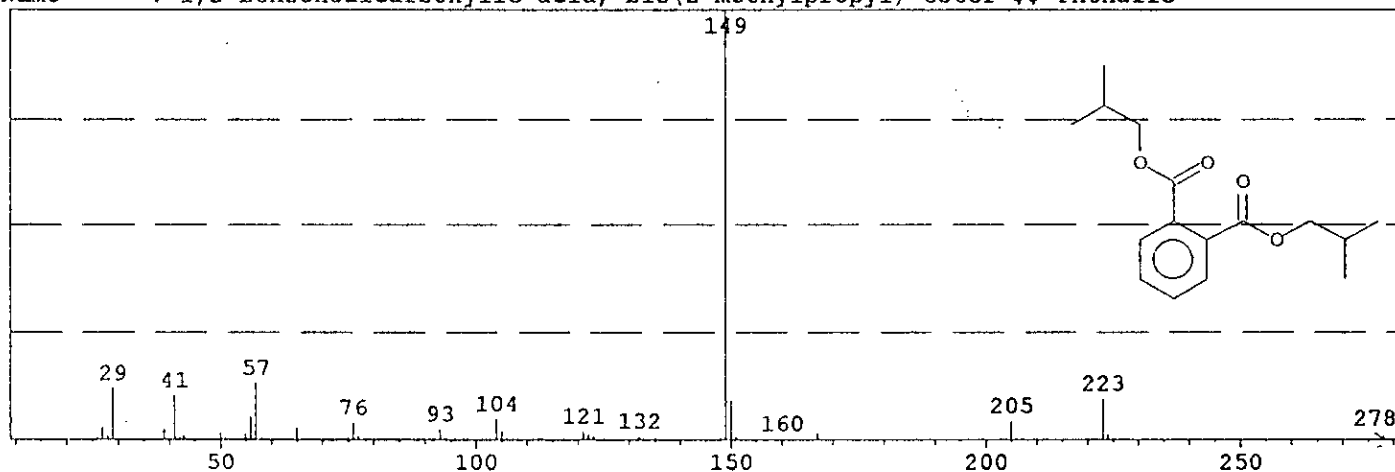
Data2 NIST62.LIB

Entry : 39127 CAS : 04-74-2 Mol.Wgt. : 278
Mol.Form. : C₁₆H₂₂O₄
Name : Dibutyl phthalate \$\$ 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester \$\$



Data3 NIST62.LIB

Entry : 39134 CAS : 84-69-5 Mol.Wgt. : 278
Mol.Form. : C₁₆H₂₂O₄
Name : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester \$\$ Phthalic

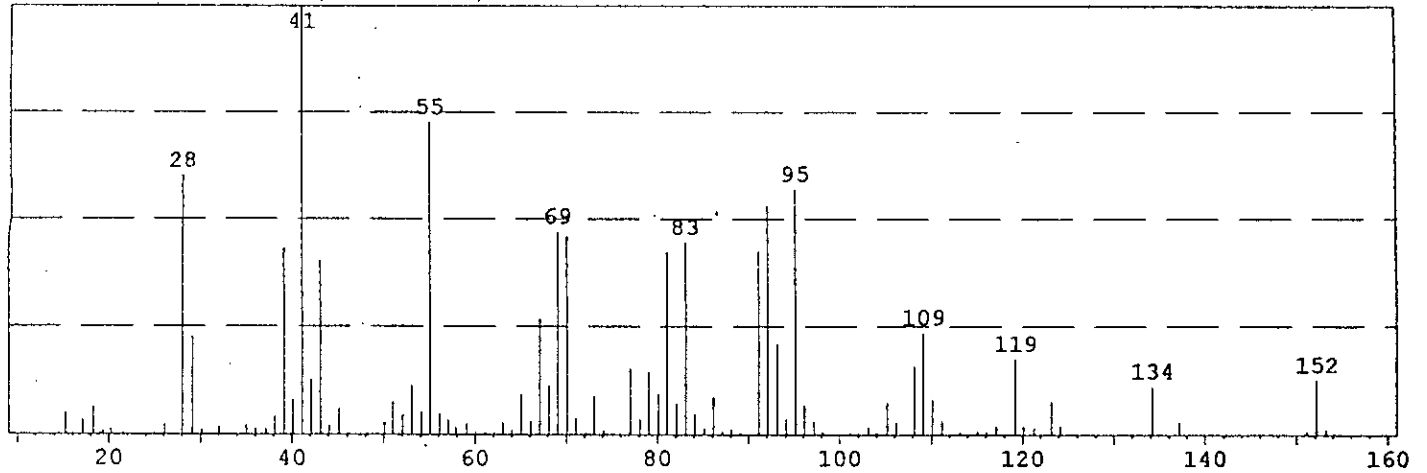


Data1 ENPECH7.D08

Scan # : 1749 B.G. Scan # : 1840

Mass Peak # : 112 Ret. Time : 7.783 B.G. Time : 8.163

Base Peak : 41.15 (1606848)

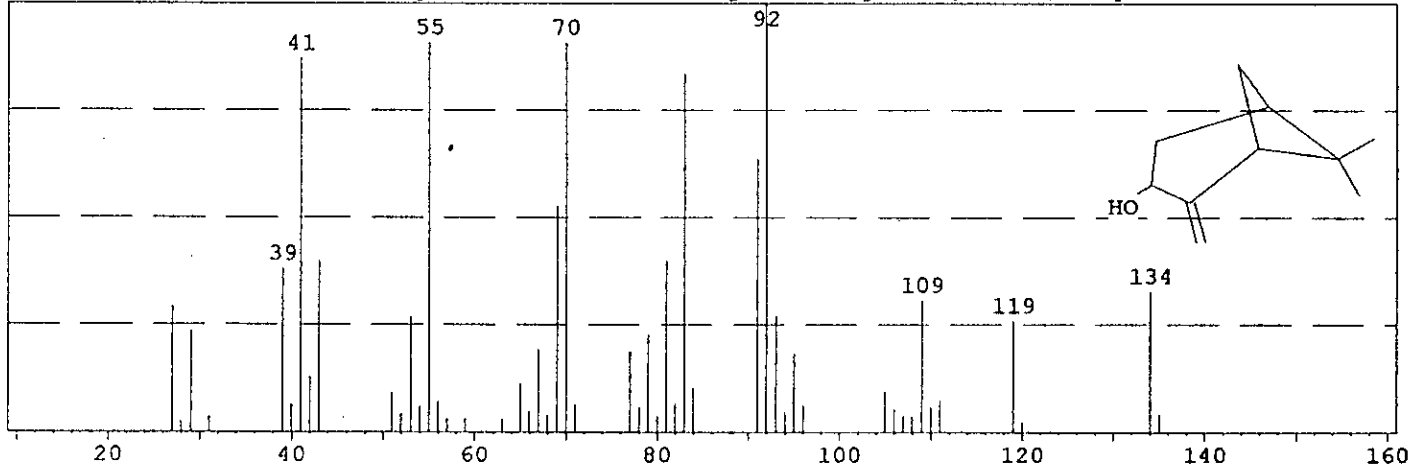


Data2 NIST62.LIB

Entry : 10311 CAS : 547-61-5 Mol.Wgt. : 152

Mol.Form. : C₁₀H₁₆O

Name : Bicyclo 3.1.1 heptan-3-ol, 6,6-dimethyl-2-methylene-, 1S-(1.alpha.)

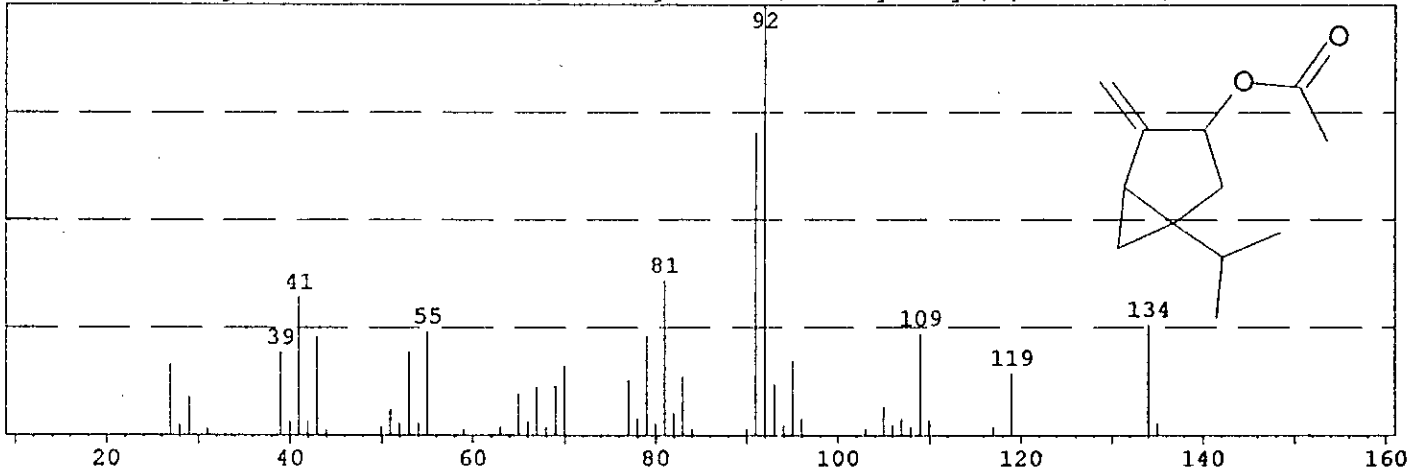


Data3 NIST62.LIB

Entry : 21335 CAS : 3536-54-7 Mol.Wgt. : 194

Mol.Form. : C₁₂H₁₈O₂

Name : Bicyclo 3.1.0 hexan-3-ol, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-, acetate \$

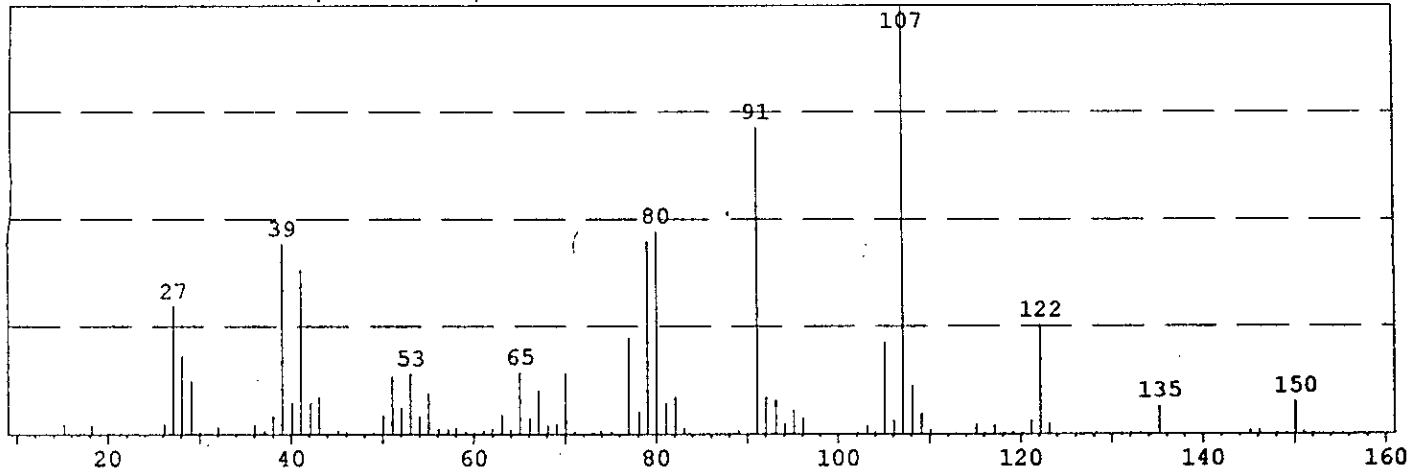


Data1 ENPECH7.D08

Scan # : 1610 B.G. Scan # : 1678

Mass Peak # : 111 Ret. Time : 7.204 B.G. Time : 7.488

Base Peak : 107.15 (3619153)

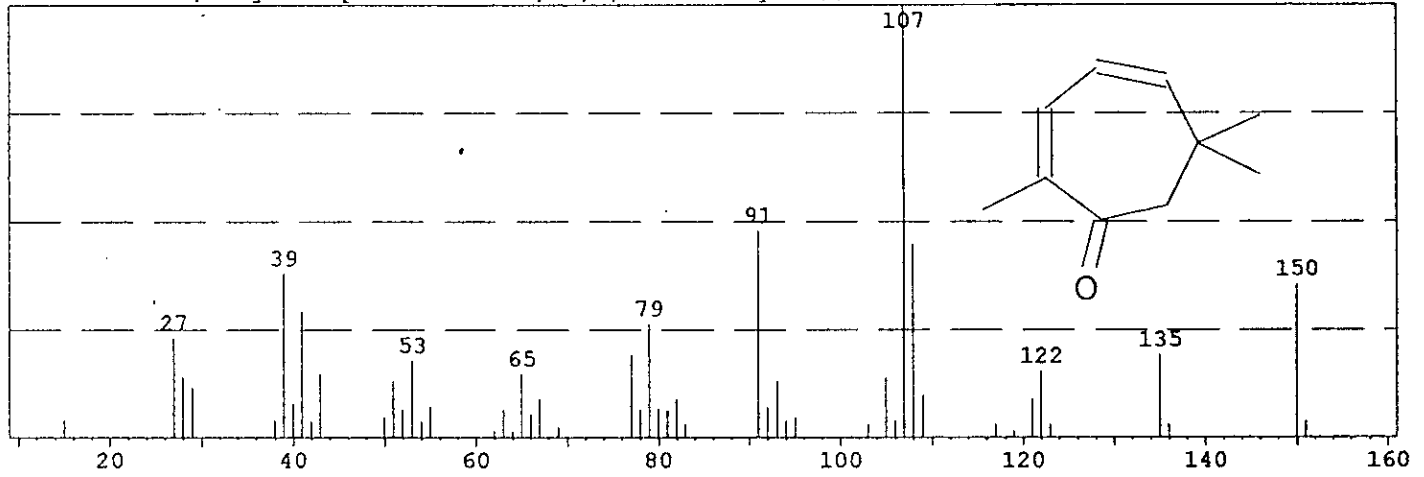


Data2 NIST62.LIB

Entry : 9827 CAS : 503-93-5 Mol.Wgt. : 150

Mol.Form. : C₁₀H₁₄O

Name : 2,4-Cycloheptadien-1-one, 2,6,6-trimethyl- \$\$ Eucarvone

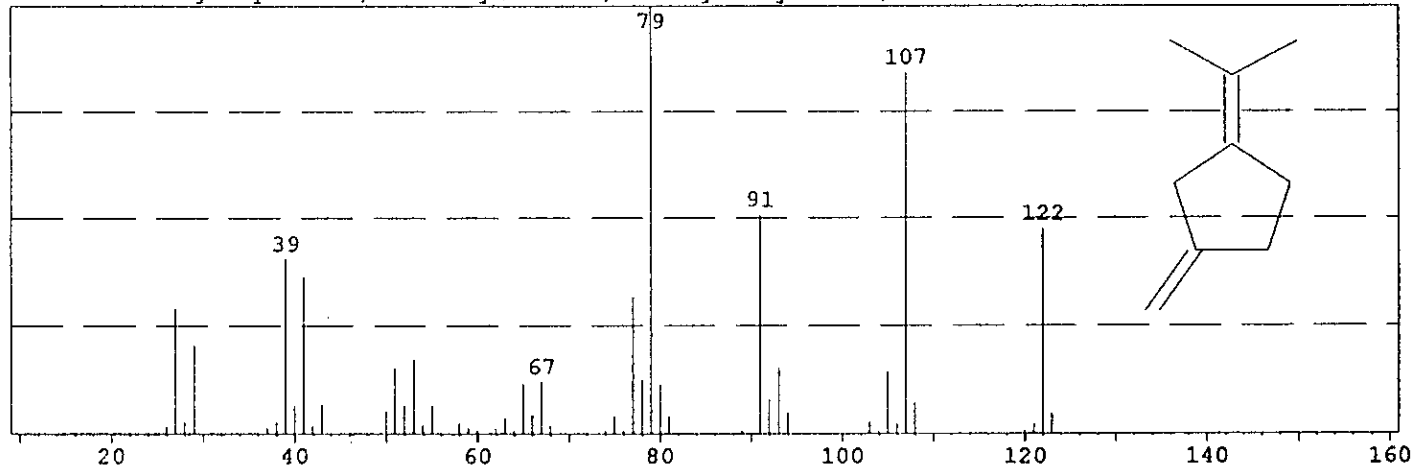


Data3 NIST62.LIB

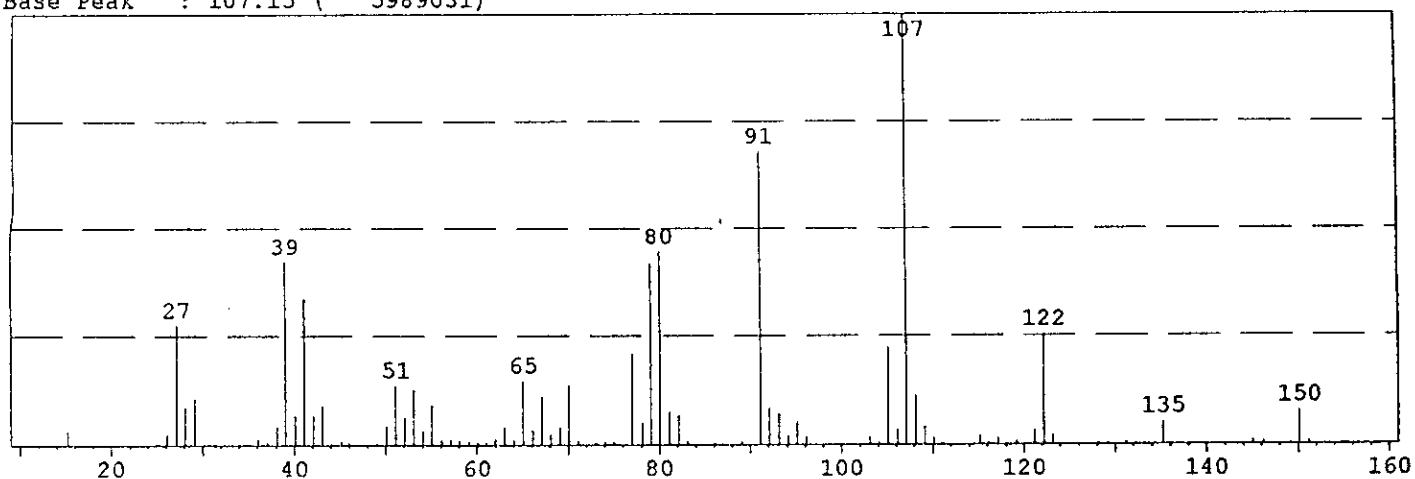
Entry : 3986 CAS : 73913-74-3 Mol.Wgt. : 122

Mol.Form. : C₉H₁₄

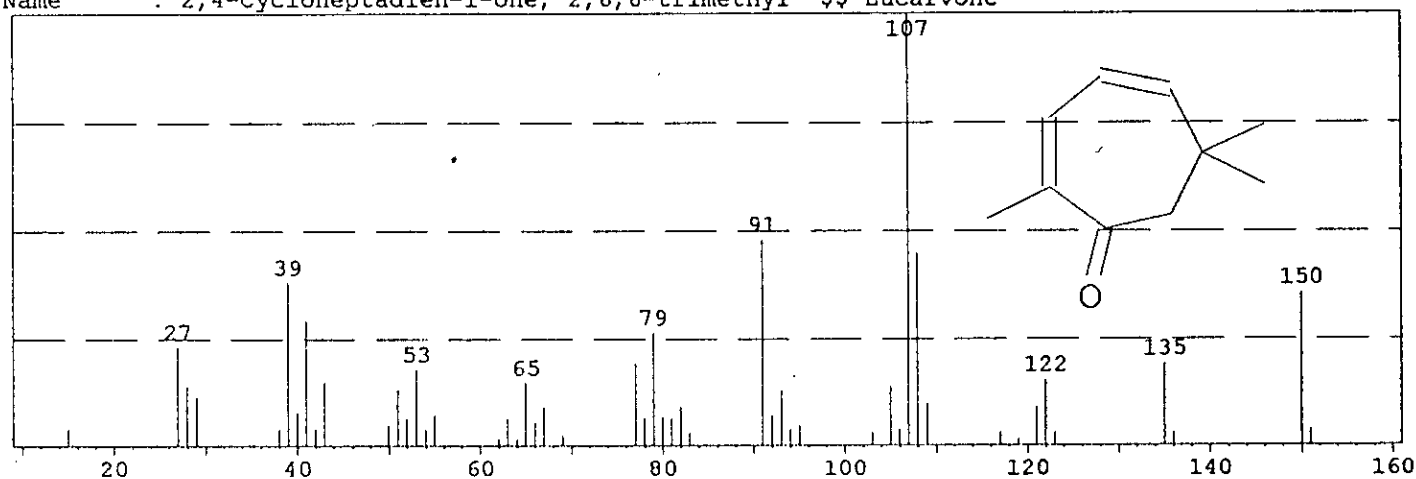
Name : Cyclopentane, 1-methylene-3-(1-methylethylidene)-



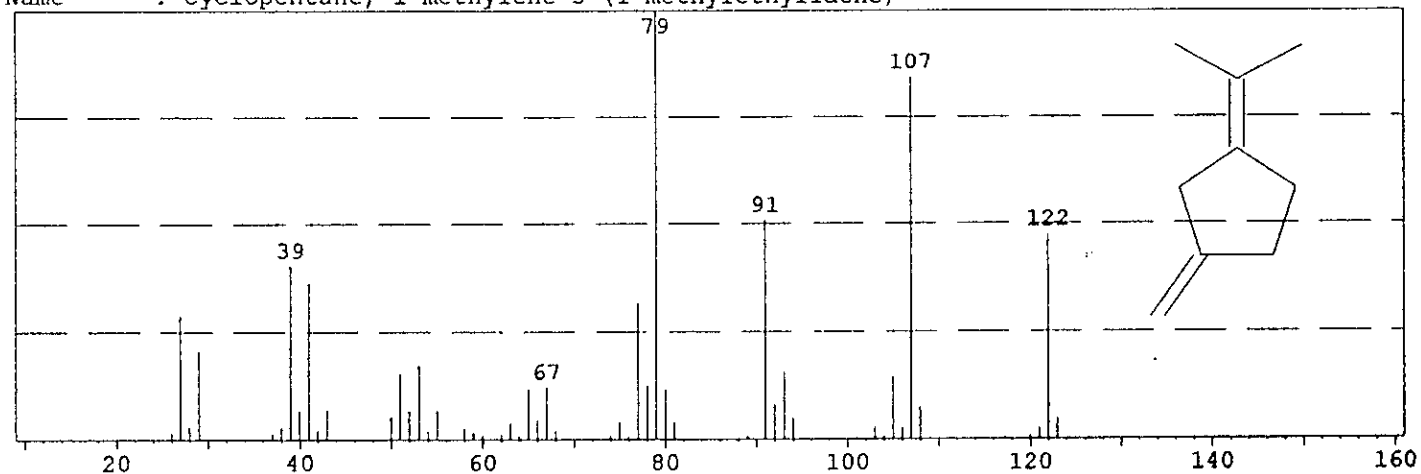
Data1 ENPECH7.D08
Scan # : 1602 B.G. Scan # : 1683
Mass Peak # : 117 Ret. Time : 7.171 B.G. Time : 7.508
Base Peak : 107.15 (5989031)



Data2 NIST62.LIB
Entry : 9827 CAS : 503-93-5 Mol.Wgt. : 150
Mol.Form. : C₁₀H₁₄O
Name : 2,4-Cycloheptadien-1-one, 2,6,6-trimethyl- \$\$ Eucarvone



Data3 NIST62.LIB
Entry : 3986 CAS : 73913-74-3 Mol.Wgt. : 122
Mol.Form. : C₉H₁₄
Name : Cyclopentane, 1-methylene-3-(1-methylethylidene)-

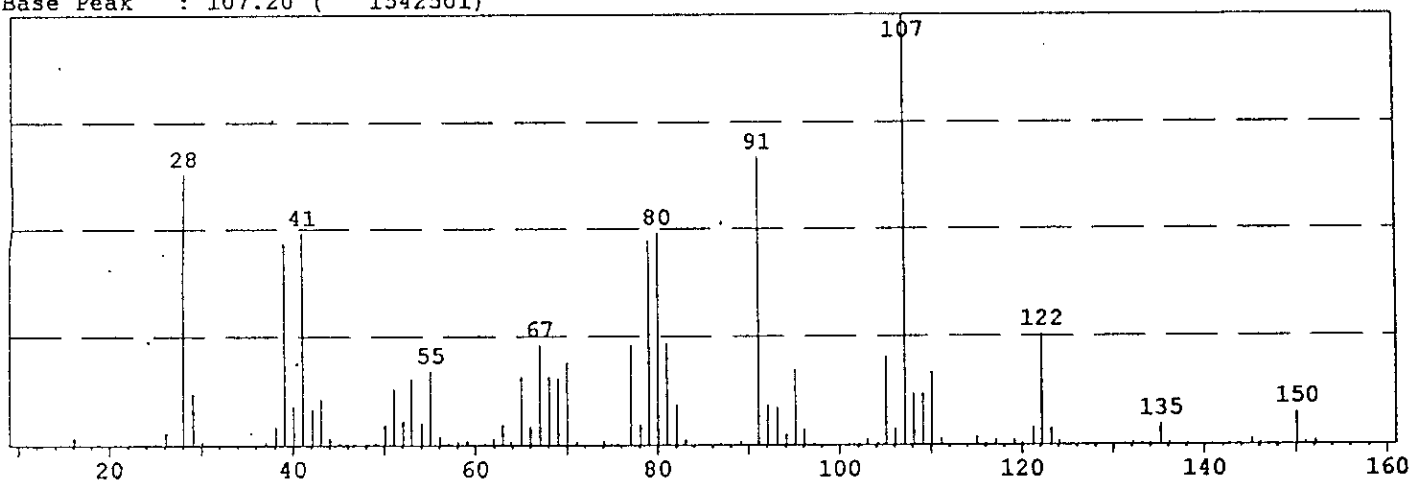


Data1 ENPECH7.d08

Scan # : 1589 B.G. Scan # : 1695

Mass Peak # : 111 Ret. Time : 7.117 B.G. Time : 7.558

Base Peak : 107.20 (1542501)

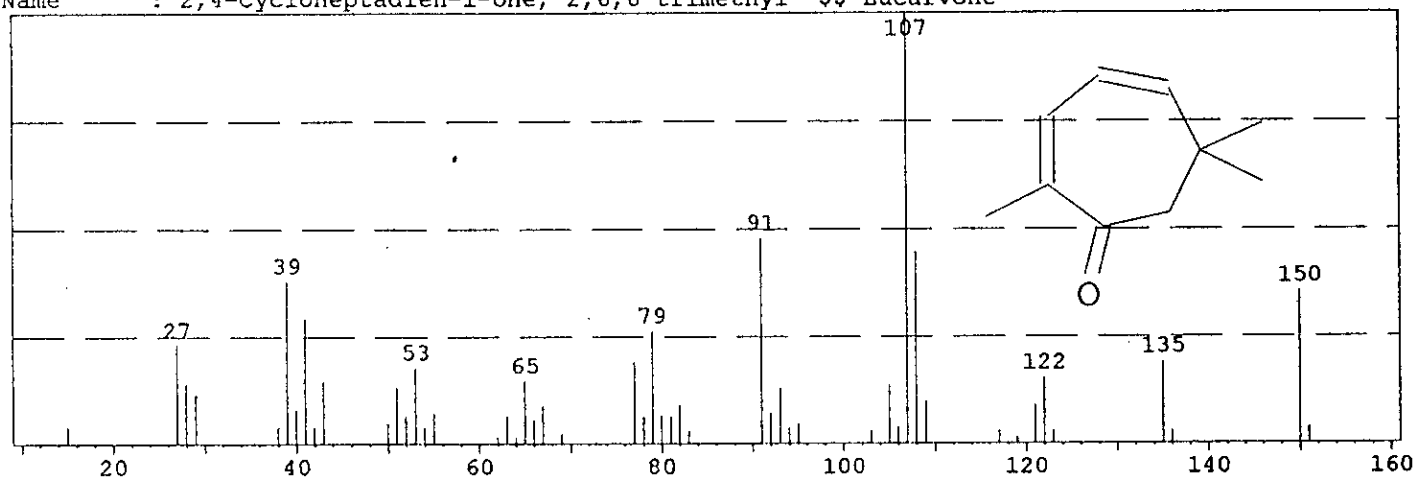


Data2 NIST62.LIB

Entry : 9827 CAS : 503-93-5 Mol.Wgt. : 150

Mol.Form. : C₁₀H₁₄O

Name : 2,4-Cycloheptadien-1-one, 2,6,6-trimethyl- \$\$ Eucarvone

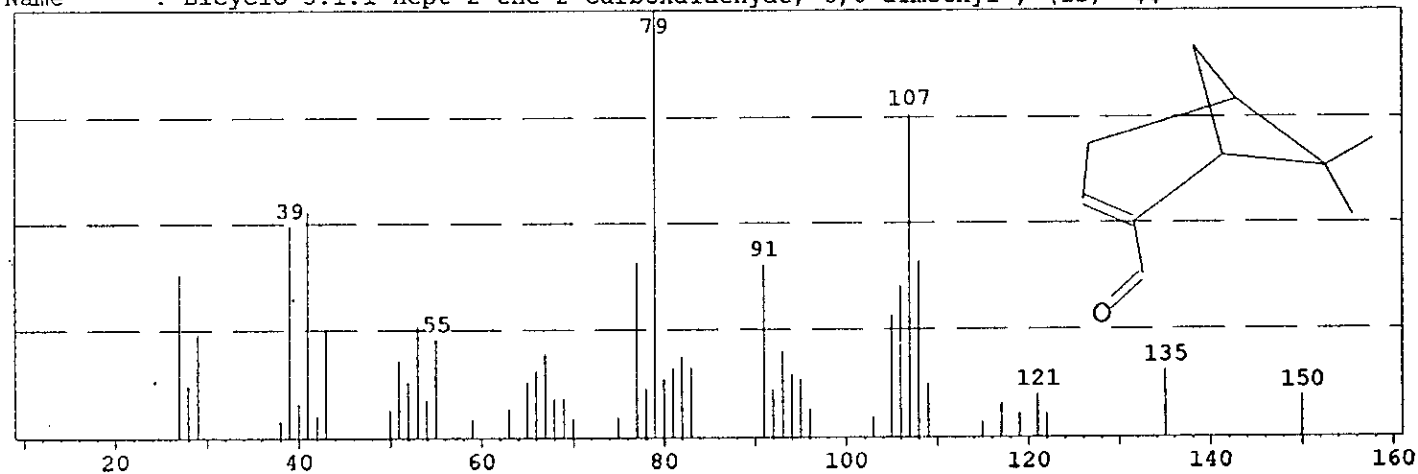


Data3 NIST62.LIB

Entry : 9797 CAS : 23727-16-4 Mol.Wgt. : 150

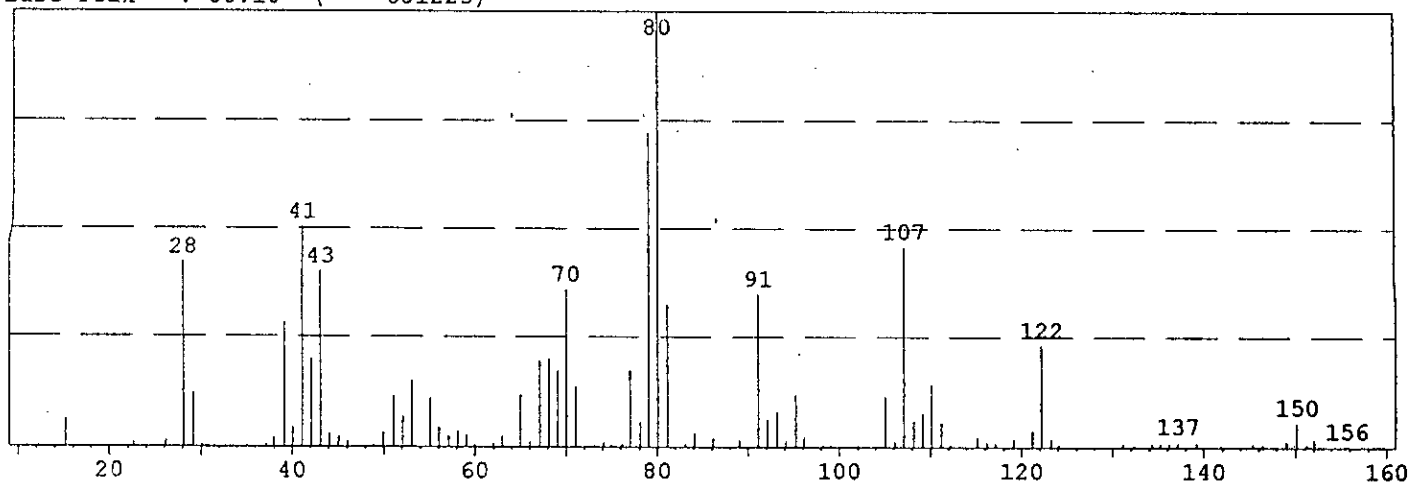
Mol.Form. : C₁₀H₁₄O

Name : Bicyclo 3.1.1 hept-2-ene-2-carboxaldehyde, 6,6-dimethyl-, (1S)- \$\$



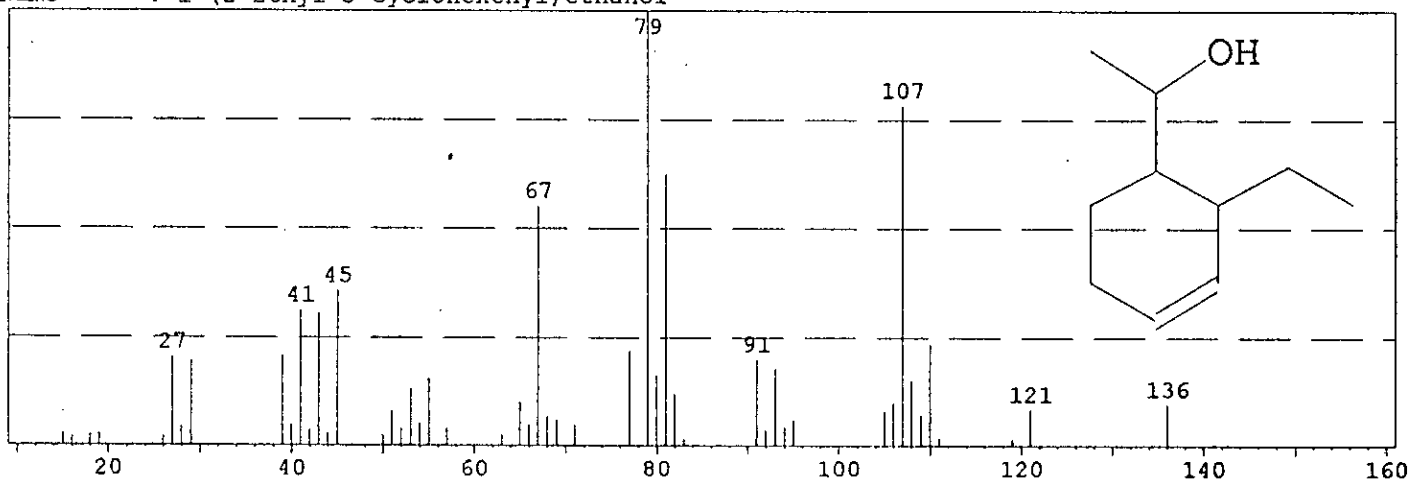
Data1 ENPECH7.D08

Scan # : 1507 B.G. Scan # : 1554
Mass Peak # : 97 Ret. Time : 6.775 B.G. Time : 6.971
Base Peak : 80.10 (681223)



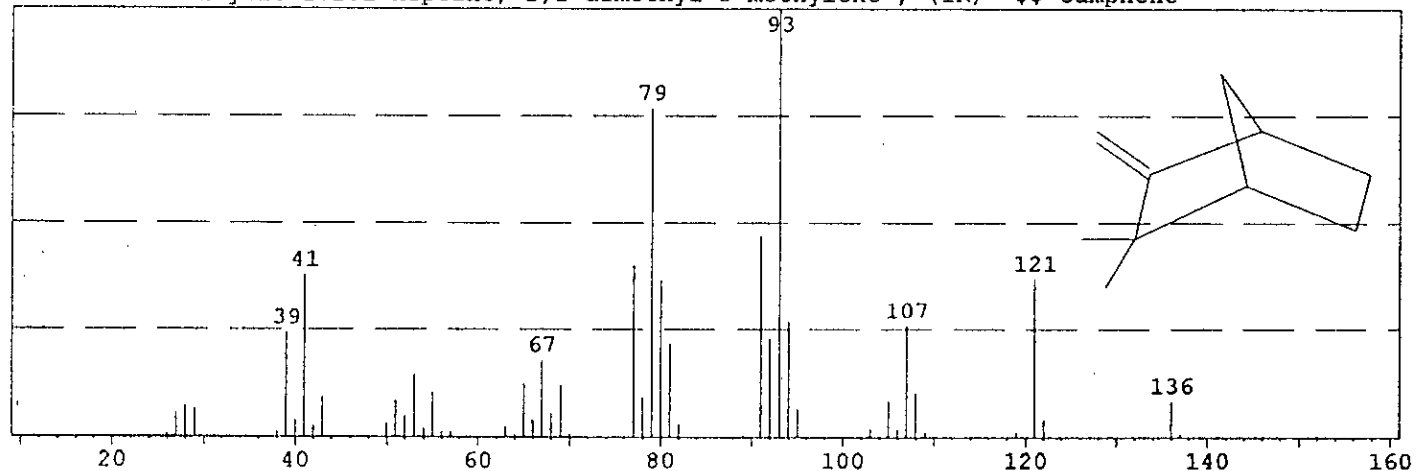
Data2 NIST62.LIB

Entry : 10858 CAS : - -0 Mol.Wgt. : 154
Mol.Form. : C₁₀H₁₈O
Name : 1-(2-Ethyl-3-cyclohexenyl)ethanol

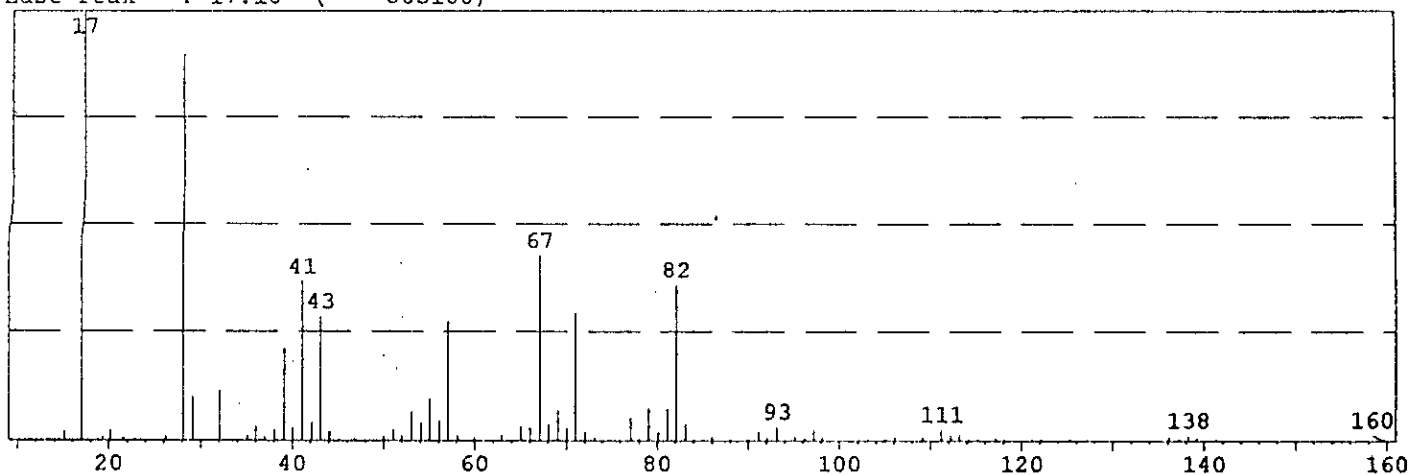


Data3 NIST62.LIB

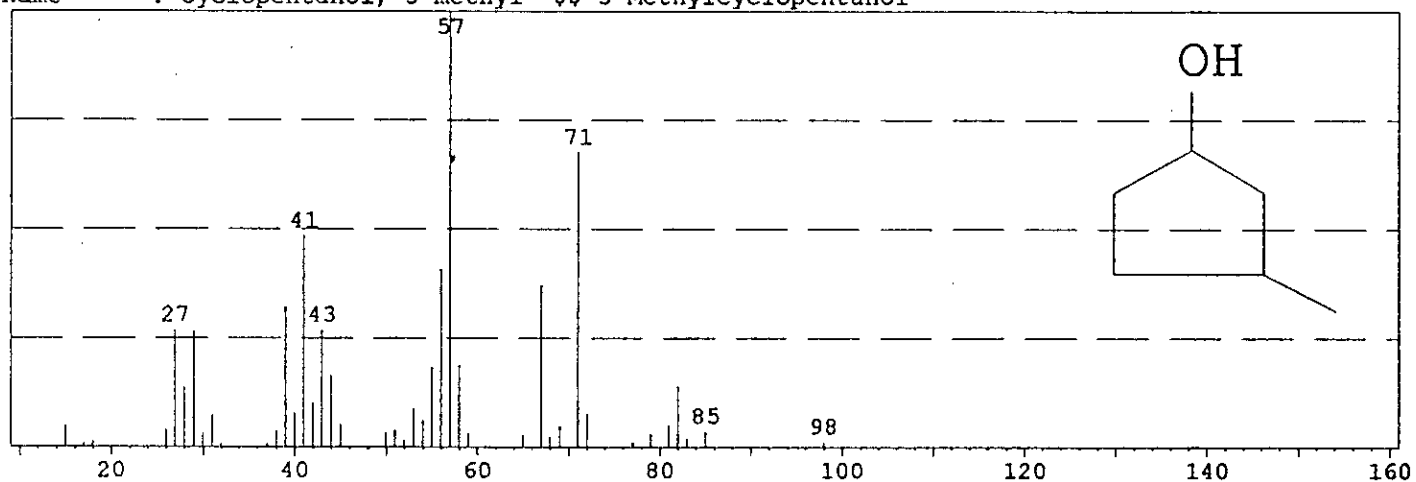
Entry : 6695 CAS : 5794-03-6 Mol.Wgt. : 136
Mol.Form. : C₁₀H₁₆
Name : Bicyclo 2.2.1 heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1R)- \$\$ Camphene



Datal ENPECH7.D08
Scan # : 1340 B.G. Scan # : 1382
Mass Peak # : 86 Ret. Time : 6.079 B.G. Time : 6.254
Base Peak : 17.10 (805108)



Data2 NIST62.LIB
Entry : 1508 CAS : 18729-48-1 Mol.Wgt. : 100
Mol.Form. : C₆H₁₂O
Name : Cyclopentanol, 3-methyl- \$\$ 3-Methylcyclopentanol



Data3 NIST62.LIB
Entry : 11377 CAS : - -0 Mol.Wgt. : 156
Mol.Form. : C₈H₁₂O₃
Name : trans-2,5-Dioxabicyclo 4.4.0 decan-3-one

