الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DR. YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département du Génie des Procédés



Mémoire de Fin d'Études

Présenté pour l'obtention du Diplôme
De Master en Génie des Procédés

Option : Pollution Chimique Et Gestion Environnementale

THEME

Etude de la pollution de l'air par les métaux lourds, nitrates et sulfates dans l'agglomération de la ville de Médéa

Proposé et dirigé par :

Dr. KERCHICH Yacine

Préparé et présenté par :

BOUKACHACHE Adel

DAHLOUK Zakaria

Année universitaire: 2015/2016

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes très chers parents ma mère et mon père

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs

Encouragements

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

A mes amies et mes camarades

A mes meilleurs Amis: Zakaria, Amine, Abdenour, Mohamed Et Ahmed TAIBI

A toute la promotion 5ème année GPE

Adel

Dédicace

Ames très chers parents qui ont toujours été là pour

moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A ma tante Zohra

A mon uncle miliani

A mon frère et mais sœurs

A Mon cousin Malek

A chaque cousins et cousines

A mes meilleurs Amis: Smail, Sidaali, Yousef, Adel, Amine, Abdenour, Aymen et Ahmed TAIBI

Je dédie ce mémoire

Zakaria

REMERCIEMENT

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

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

Un immense remerciement à Mr kerchich Yacine, pour l'effort fourni pour L'encadrement de ce travail sur " Etude de la pollution de l'air par les métaux lourds, nitrates et sulfates dans l'agglomération de la ville de Médéa" et de nous avoir aidé à mener ce projet sur les bonne voies. Et la pertinence de ses remarques nous le remercie également pour sa disponibilité quotidienne et pour son degré d'implication dans ce travail, merci aussi pour sa sympathie, sa simplicité, et sa convivialité.

Merci à nos familles, nos parents qui l'ont toujours soutenu et aidé à réaliser nos rêves.

Nous adressons de même nos vifs remerciements à toutes les personnes qui Ont contribué moralement et matériellement'Geurroumi.L' à la réalisation de ce travail.

Mes responsables et collègues de travail.

Sans oublier tous les enseignants du département.

A TOUS UN

GRAND MERCI.



ملخص:

يهدف هذا العمل إلى قياس نسبة تلوث الهواء بالجزيئات TSP و بعض العناصر المتعلقة بها المعادن الثقيلة (As,Cr,Zn,Fe,Pb) و العناصر الحمضية في الهواء بولاية المدية. إن النتائج المتحصل عليها تبين أن التركيز المتوسط ل TSP يقدر ب($223.77\mu g /m^3$) و هي قيمة تساوي ضعف القيمة المسموح بها من طرف المنظمة العالمية للصحة(OMS).

بالنسبة إلى التراكيز المتوسطة ل TSP للمركبات الحمضية (الكبريتات ,النترات و الكلور) هي 2.87 ,0.71 و $7.11\mu g /m^3$على التوالي. و التركيز المتوسط ل (Pb) يقدر ب($21.62 ng /m^3$).

أما النسبة الكتلية و المتمثلة في التركيبة الحمضية (كبريتات+نترات +امونيوم +كلور) هي7.11% من أل TSP.

كلمات مفتاحية : تلوث الهواء, TSP, المعادن الثقيلة , العناصر الحمضية, المدية.

Résumé :

Le travail effectué a pour objectif la mesure de la pollution atmosphérique par les particules totales en suspension (TSP) et certains éléments qui leurs sont associés tels que les métaux lourds (Pb, Fe, Zn, Cr, As) et la fraction acide dans l'air ambiant à Médéa. Les résultats obtenus indiquent que la concentration moyenne pour le TSP est de 223.**77** $\mu g/m^3$. Cette valeur dépasse à environ deux fois la valeur admissible fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS),

La caractérisation des TSP, a montrée que les concentrations moyennes en composés acides tels que les sulfates, nitrates et le chlore, sont de 2 .87, 0.71 et 7.11 $\mu g/m^3$ respectivement. La concentration moyenne en Pb est de 21.62 ng/m^3

Le rapport massique des composés acides enregistré dans les TSP atteint 7.11% du TSP.

Mots clés : Pollution de l'air, TSP, Métaux lourds, Aérosol acide, Médéa.

Abstract:

The work aims to measure air pollution by total suspended particulates (TSP) and elements associated with them such as heavy metals (Pb, Fe, Zn, Cr, As) and the acid fraction in ambient air Médéa. The results indicate that the average concentration for the TSP is 223.77 $\mu g/m^3$. This value exceeds about twice the permissible value set by the World Health Organization (WHO).

Characterization of TSP has shown that the average concentrations of acid compounds such as sulfates, nitrates and chlorine, are 2 .87, 0.71 and 7.11 $\mu g/m^3$ respectively. The average concentration of Pb is 21.62 ng / m3

The mass ratio of compounds recorded acids in TSP reached 7.11% of TSP.

Key words: Air pollution, TSP, Heavy metals, Acid aerosol, Médéa.

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale……..... 1

Chapitre I : La pollution de l'air

I.1. L'atmosphère : généralités……... 3

I.1.1 .Structure de l'atmosphère ……. 3

I.1.2. Identification des strates atmosphériques…….. …….. 3

I.1.3. Composition chimique de l'atmosphère……... 5

I.2. Les polluants atmosphériques……. 7

I.2.1. Définition de la pollution atmosphérique……. 7

I.2.2. Source de pollution et de différents polluants…….. 8

I.2.2.1. Les sources naturelles…… 8

I.2.2.2. Les sources dues aux activités industrielles…….. 8

I.2.2.3. Les différentes échelles de la pollution atmosphérique……. 9

I.2.2.4. Classification des polluants atmosphériques……. 10

I.3. Les principaux polluants et leurs sources……... 11

I.4. Météorologie et pollution …….. 13

I.4.1. Influence du vent ……. 13

I4.2. Influence de la température et de l'ensoleillement …….. 13

I.4.3. Influence de la pluviométrie ……. 14

I.4.4. Influence de la couche d'inversion ……... 15

I.5.La transformation des polluants……. 15

I.6.Les retombées des polluants …… 16

I.6.1. Le dépôt des particules ……... 16

I.6.1.1. Le dépôt sec …… 16

I.6.1.2. Le dépôt humide …… 16

Chapitre II : Généralités sur les particules

II.1. Introduction…… 18

II.2. Définitions…….. 18
II.3.Sources des particules …… …… 19
II.3.1. Particules de sources naturelles……... 19
II.3.1.1.La source terrigène……..……... 19
II.3.1.2.La source marine…….. 20
II.3.1.3.La source volcanique……... 20
II.3.1.4. La source biogénique……..... 20
II.3.2. Particules de sources anthropogéniques…….. 20
II.3.2.1.Trafic motorisé……. 20
II.3.2.2.Procédés industriels…….. 21
II.3.2.3. Traitement des déchets……. 21
II.3.2.4.Agriculture……... 21
II.4.Origine des particules……. 21
II.4.1. Les aérosols primaires……. 21
II.4.2. Les aérosols secondaires……. 22
II.5. Propriétés des particules…… 24
II.5.1.Composition chimique…… 24
II.5.1.1.Composante primaire……... 25
II.5.1.2.Composante secondaire……... 27
II.5.2. Caractéristiques physiques…….. 28
II.5.2.1.Structure des particules……. 28
II.5.2.2. Formes des particules……... 29
II.5.3. Distribution en taille et mécanismes de formation…….. 30
II.5.4. Temps de séjour des particules dans l'atmosphère…….. 31
II.6. Aérosols acides…….. 32
II.6.1. Composition chimique……. 32
II.6.2. Sources d'émission…….. 33
II.6.3. Voies de formation…….. 34
II.6.3.1. Formation des sulfates particulaires……. 34
II.6.3.1.*a.* Formation photochimique des sulfates…….. 34
II.6.3.1.*b.* Oxydation du SO_2 en phase liquide…… 35
II.6.3.2. Formation des nitrates particulaires…….. 36

Chapitre III : Effet de l'aérosol acide sur la santé et l'environnement

III.1. Effets des sulfates et nitrates sur la santé humaine……... 40
III.1.1. Une taille fine mauvaise pour la santé……... 40
III.1.2. Effets de l'aérosol acide sur la santé humaine…….. 40
III.1.3. Absence de seuil sécuritaire…….. 43
III.1.4. Effets à long terme d'une exposition au PM_{10}, au SO_2 et à l'aérosol acide……... 44
III.2. Effets des sulfates et des nitrates sur l'environnement……. 45
III.2.1. Effets sur la visibilité…… 45
III.2.2. Effets des particules sur les animaux…… 46
III.2.3. Effets des particules sur les végétaux…… 46
III.2.4. Effets des particules sur les matériaux…….. 47
III.2.5. Effet des aérosols sur le climat……. 48

Chapitre IV : Techniques de mesure, d'échantillonnage et d'analyse des particules en suspension

IV.1. Aperçu sur les principales techniques et méthodes de mesure et d'analyse des particules en suspension…… 49
IV.1.1. Echantillonnage de l'air……. 49
IV.1.1.1. Les prélèvement sans coupure granulométrique spécifique……... 51
IV.1.1.1.*a.* Les Fumées Noires…….. 51
IV.1.1.1.*b.* Méthode de prélèvement sur filtres ouvert à débit moyen…….. 51
IV.1.1.1.*c.* Méthode de prélèvement à très fort débit…… 52
IV.1.1.2. Prélèvement avec coupure granulométrique……... 52
IV.1.1.2.*a.* Mesure des PM_{10}……. 52
IV.1.1.2.*b.* La jauge à absorption bêta…… 53
IV.1.1.2.*c.* Microbalance oscillante (TEOM)…… 53
IV.1.1.3. Les prélèvements avec fractionnement granulométrique……... 54
IV.1.2. Les filtres et membranes de rétention……..... 56
IV.1.2.1. Les filtres en fibre en de verre……..... 57
IV.1.2.2. Les filtres membranes…… 57
IV.1.3. Les artefacts observés dans le prélèvement des sulfates et nitrates

atmosphérique…… 57
IV.1.4. Analyse des particules en suspension…… 58
IV.1.4.1 Méthodes d'analyse des métaux lourds……... 59
IV.1.4.1.*a.* La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)……. 59
IV.1.4.1.*b.* La spectrométrie par fluorescence X où (XRF : X-Ray Fluorescence)…….... 60
IV.1.4.1.*b.1.*Définition de la XRF……..... 61
IV.1.4.1.*b.2.*Domaine d'utilisation de la XRF……... 61
IV.1.4.1.*b.3.*Principe de la technique……..... 61
IV.1.4.1.*b.4.*Excitation avec les rayons X émis par les isotopes radioactifs…….. 62
IV.1.4.2. Extraction et analyse de l'aérosol acide……... 63
IV.1.4.2.*a.*Méthode spectrométrique……. 63
IV.1.4.2.*b.*Méthode chromatographique……... 64

Chapitre V : Méthodologie

V.1 Site de prélèvement…… 65
V.2 Mode de prélèvement…….. 66
V.3. Analyse des échantillons……..... 68
V.3.1. Analyse des métaux lourds par XRF…….. 69
V.3.2. Extraction et analyse des composantes acides…… 69
V.3.2.1. Dosage des sulfates par spectrophotomètre UV visible…….. 70
V.3.3.2. Dosage des nitrates par spectrophotomètre UV visible…….. 70
V.3.2.3.Dosage des chlorures par méthode de Mohr ……. 70

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI. Résultats et discussions…… 71
VI.1. Etude des concentrations de TSP……. 72
VI.1.1. Ampleur de la pollution et comparaison avec les normes algériennes et internationales…… 75
VI.2.Etude des métaux lourds associés aux TSP…… 78
VI.2.1Niveau de pollution de l'air par les métaux lourds…….. 78
VI.2.2. Comparaison des teneurs en métaux lourds mesurent avec des résultats d'autres pays…… 87

VI.3. Evaluation de l'aérosol acide…… 89
VI.3.1. Evaluation des teneurs atmosphériques en sulfates véhiculés par les TSP…….. 89
VI.3.2 Evaluation des teneurs atmosphériques en nitrates associés aux TSP…….. 91
VI.3.3. Etude des chlorures atmosphérique…… 92
VI.3.4. Evaluation des teneurs atmosphériques en chlorure associés aux TSP…… 93
VI.3.5. Comparaison de l'aérosol acide……. 95
VI.3.6 Comparaison des teneurs en composés de l'aérosol acide avec des résultats d'autre pays…… 97

Conclusion générale…… 100
Références bibliographiques
Annexes

Liste des abréviations

ADEME : Agence De l'Environnement et la Maitrise de l'Energie.

BC : Black Carbon (Fumée Noire).

CLA : Couche Limite Atmosphérique

COV : Composé Organique Volatile.

DMS : DimethylSulfide.

HVS: High Volume Sampler.

IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

LOSU: Level Of Scientific Understanding.

MSA: Méthane Sulfonic Acide.

OMS : Organisation Mondiale de la Santé.

PM : ParticulateMatter.

PM_{10} : Particules de diamètre aérodynamique < 10 µm.

$PM_{2.5}$: Particules de diamètre aérodynamique < 2.5 µm.

ppm : Partie par million.

SAA : Spectrométrie d'Absorption Atomique.

TEOM: Tapered Element Oscillating Microbalance.

TSP : Totale Suspended Particules (Particules Totales en Suspension)

US EPA: United States Environmental Protection Agency.

XRF : X-Ray Fluorescence.

Chapitre I : La pollution de l'air

Figure I.1 : Structure verticale de l'atmosphère ……..…… 4

Figure I.2 : Distribution verticale moyenne de la concentration de différents gaz en traces dans l'atmosphère **…… 5**

Figure I.3 : Mode d'abattement des polluants de l'atmosphère par la pluie …… 14

Chapitre II : généralités sur les particules

Figure II.1 : Divers types d'aérosols primaires a) embruns marins, b) poussières minérales, c) incendie de forêts, d) rejet industriel, e) trafic routier et f) éruption volcanique……..22

Figure II.2 : Relation entre les divers processus physico-chimique atmosphérique (oxydation en phase gazeuse, formation et évolution des aérosols et des nuages) et principales « sphères » concernées par les principales questions environnementales……23

Figure II.3 : Composition de l'aérosol atmosphérique et ses principales sources……...25

Figure II.4 : Composition des particules suivant leur diamètre……...28

Figure II.5 : Constitution type d'une particule fine…….28

Figure II.6 : Quelques caractéristiques des aérosols atmosphériques : forme, taille et composition……...30

Figure II.7 : Représentation schématique de la distribution granulométrique des aérosols et de leurs mécanismes de formation et de déposition……..31

Figure II.8 : les principales voies de formation des sulfates troposphérique……..36

Figure II.9 : Les principales voies de formation des nitrates troposphérique…….38

Figure II.10 : Les réactions chimiques atmosphériques permettant la formation des $PM_{2.5}$...39

Chapitre III : Effet de l'aérosol acide sur la santé et l'environnement

Figure III.1 : Pénétration des particules fines dans le corps humain……..41

Figure III.2 : Hospitalisation pour troubles respiratoires……44

Figure III.3 : Estimations des forçages radiatifs des différents composants de l'atmosphère et incertitudes associées…… 48

Chapitre IV : Techniques de mesure, d'échantillonnage et d'analyse des particules en suspension

Figure IV.1 : schéma des différents éléments d'un dispositif de collection par filtration…...50

Figure IV.2 : Schéma de principe d'un impacteur en cascade…….55

Figure IV.3 : Schéma de base d'un appareil de Spectrométrie d'absorption atomique……..60

Figure IV.4 : Principe de la spectroscopie par fluorescence X……62

Figure IV.5 : Le dispositif de la XRF avec une source d'excitation……63

Figure IV.6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau…….64

Chapitre V : Méthodologie

Figure V.1 : Localisation du site de mesure à Médéa (Halle de technologie)…….66

Figure V.2 : Photo illustrant le Poste de prélèvement au niveau du Halle de technologie de l'université de Médéa……66

Figure V.3 : schéma de prélèvement……67

Figure V.4 : porte filtre ou cassette……..68

Figure V.5 : filtres en ester de cellulose [(a) filtre blanc, (b) filtre avec poussières]……..68

Figure V.6 : Schéma du spectromètre de fluorescence X (XRF)…….69

Chapitre VI : Résultats et discussions

Figure VI.1 : variation des teneurs en TSP en fonction de la période de prélèvement……73

Figure VI.2 : Comparaison avec la norme OMS des teneurs de TSP en $\mu g/m^3$……..76

Figure VI.3 : Evolution des teneurs atmosphérique en Plomb mesurées à Médéa (Hall de technologie)……...78

Figure VI.4 : fractions massiques du Plomb véhiculé par les TSP……..79

Figure VI.5 : Evolution des teneurs atmosphérique en Chrome mesurées à Médéa (Hall de technologie)……...80

Figure VI.6 : Fractions massiques du Chrome véhiculé par les TSP……..80

Figure VI.7 : Evolution des teneurs atmosphérique en L'arsenic mesurées à Médéa (Hall de technologie)……...80

Figure VI.8 : fractions massiques du L'arsenic véhiculé par les TSP…….. 81

Figure VI.9 : Evolution des teneurs atmosphérique en Fer mesurées à Médéa (Hall de technologie)……...81

Figure VI.10 : fractions massiques du Fer véhiculé par les TSP…….....82

Figure VI.11 : Evolution des teneurs atmosphérique en Zinc mesurées à Médéa (Hall de technologie)……...82

Figure VI.12: Fractions massiques du Zinc véhiculé par les TSP……...83

Figure VI.13: Teneurs moyennes des éléments étudiés……..84

Figure VI.14 : Fractions massiques moyennes des éléments étudiés……..84

Figure VI.15 : Evolution des teneurs en plomb en fonction des teneurs en TSP……86

Figure VI.16 : Facteurs d'enrichissement des éléments étudiés à Médéa……87

Figure VI.17 : Evolution temporelle des teneurs atmosphériques en sulfates associés aux TSP……89

Figure VI.18 : Evolution temporelle des fractions massiques des sulfates associés aux TSP……90

Figure VI.19 : Evolution temporelle des teneurs atmosphériques en nitrates associés aux TSP……91

Figure VI.20 : Evolution temporelle des fractions massiques des nitrates associés aux TSP……92

Figure VI.21 : Evolution temporelle des teneurs atmosphériques en chlorure associés aux TSP……..…….94

Figure VI.22 : Evolution temporelle des fractions massiques des chlorure associés aux TSP……...….94

Figure VI.23 : Composition de l'aérosol acide dans les TSP……..96

Chapitre I : La pollution de l'air

Tableau I.1 Composition chimique de l'atmosphère l'atmosphère…….6

Tableau I.2: Classification des polluants atmosphériques……...9

Chapitre II : généralités sur les particules

Tableau II.1 : Estimation des émissions annuelles (Tg/an) des principaux types d'aérosols pour l'année 2000……..24

Tableau II.2 : Rapport activité/nature de la pollution en métaux lourds…….26

Tableau II.3 : Comparaison des particules fines et grossières……32

Chapitre III : Effet de l'aérosol acide sur la santé et l'environnement

Tableau III.1 : Taux d'hospitalisation quotidienne par millions de population correspondant aux niveaux choisis de sulfates 1983-1988 à l'Ontario et au Canada…….....43

Chapitre IV : Techniques de mesure, d'échantillonnage et d'analyse des particules en suspension

Tableau IV.1 : Principales méthodes d'échantillonnage de la matière particulaire en suspension ……..... 56

Tableau IV.2 : les méthodes d'analyse des polluants……..59

Chapitre VI : Résultats et discussions

Tableau VI.1 : conditions météorologiques pendant la période d'échantillonnage……71

Tableau VI.2 : Échelle des vitesses du vent……..……..72

Tableau VI.3 : Les teneurs en TSP ($\mu g/m^3$) en fonction des dates de prélèvements…….....73

Tableau VI.4 : Teneurs moyennes et extrêmes des TSP mesurées à Médéa……...74

Tableau VI.5 : Norme réagissant les teneurs en TSP……..75

Tableau VI.6 : Norme et valeurs guides régissant les PM_{10}……75

Tableau VI.7 : Teneurs atmosphériques en TSP mesurées dans certaines villes……76

Tableau VI.8 : Teneurs atmosphériques et fractions massiques moyennes des métaux lourds étudiés……...83

Tableau VI.9 : Comparaison des teneurs atmosphériques de Pb mesuré dans certaines grandes villes…….88

Tableau VI.10 : Comparaison des teneurs atmosphériques de Zn, Cr, Fe et As mesuré dans certaines grandes villes…….88

Tableau VI.11 : teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des TSP, du sulfate et ses fractions massiques…….....90

Tableau VI.12 : teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des TSP, du nitrate et ses fractions massiques……...92

Tableau VI.13 : teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des TSP, du chlorure et ses fractions massiques……...94

Tableau VI.14 : teneurs en sulfates et nitrates mesurées dans certaines villes……..….97

Tableau VI.15 : teneurs en chlorures mesurées dans certaines villes……...….99.

Introduction générale

Introduction générale :

De nos jours, la Terre se trouve de plus en plus menacée par l'émission dans son atmosphère de la matière particulaire par des sources naturelles ou anthropiques. Cette matière, en effet, constitue un élément clé dans l'altération de la composition chimique de l'atmosphère mettant ainsi en danger la vie de l'homme et perturbant l'évolution naturelle de l'environnement et du climat. Parmi toutes les molécules responsables de ces effets, l'importance les particules en suspension dans l'air (aérosols), une catégorie de polluants, est prépondérante. Une fois émis dans l'atmosphère, les aérosols peuvent subir des transformations chimiques et donner naissance à d'autres composés parfois plus toxiques que leurs précurseurs **[1]**.

L'étude des émissions de soufre particulaire en est un exemple. Ces aérosols sont constitués de sulfates provenant du dioxyde de soufre, dont 50% environ est d'origine anthropique (combustion des combustibles fossiles). Les différents mécanismes d'oxydation troposphérique du dioxyde de soufre conduisent tous à la formation de microgouttelettes d'acide sulfurique qui, en définitive, donneront naissance à des sulfates (d'ammonium et de sodium, notamment). Les microgouttelettes d'acide sulfurique (et également d'acide nitrique) concourent à l'acidification des pluies, phénomène de pollution très étudié dès les années 70 [2].

Les nitrates contribuent également à l'acidité des précipitations et comme le nitrate sous forme de particules a juste la taille voulue pour diffuser la lumière, il pourrait donc dans certaines conditions nuire à la visibilité [3].

Parmi les polluants acides les plus étudiés, on peut citer le chlore particulaire qui se dégage dans l'atmosphère à partir de la combustion de déchets ménagers ou par les embruns marins contribuant ainsi à l'acidité de l'air, aux pluies acides et à la destruction de la forêt [9].

En plus des particules acides ces aérosols peuvent véhiculer dans leur composition des éléments métalliques toxiques tels que le Fe, Pb, Cu, Ni, Mn, Co et Cd. [4]

Les particules acides qui sont généralement de faible granulométrie, peuvent entrainer divers effets néfastes sur les voies respiratoires. Certaines études ont mis en évidence des corrélations entre les teneurs en sulfate particulaire qui est un indicateur de l'aérosol acide et les taux de mortalité dus à des problèmes respiratoires et le taux de mortalité totale [5].

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

Aussi et en continuité des travaux réalisées précédemment, nous nous sommes proposés d'évaluer pour la première fois à Médéa l'ampleur de la pollution acide véhiculée par les particules totales en suspension (TSP) en un site urbain exposé aux émissions du trafic routier. Certains métaux lourds associés aux particules et leur contribution à la pollution globale ont été également étudiés.

L'objectif de notre travail consiste à l'évaluation de la pollution de l'air par les particules totales en suspension (TSP) et aux polluants associés (aérosols acides et métaux lourds).

Le travail de notre étude est composé comme suit :

Introduction générale

Chapitre I : la pollution de l'air

Chapitre II : Généralités sur les particules

Chapitre III : Effet de l'aérosol acide sur la santé et l'environnement

Chapitre IV : Techniques de mesure, d'échantillonnage et d'analyse des particules en suspension

Chapitre V : Méthodologie

Chapitre VI : Résultats et discussions

Chapitre I

La pollution de l'air

I.1. L'atmosphère : généralités

I.1.1. Structure de l'atmosphère

D'après M. Pierre et al **[6]**, les propriétés de l'atmosphère vont jouer un rôle plus ou moins moteur dans la dispersion d'un produit **[6].**

Dans le cadre de pollution atmosphérique, les phénomènes liés à la dispersion d'un produit ne se produisent que dans la couche inférieure de l'atmosphère, dite **couche limite atmosphérique CLA,** de quelques centaines de mètres d'épaisseur dans la plupart des cas **[7]**. Dans ce domaine, il importe donc de connaître, en particulier, la structure de l'écoulement du vent et du champ des températures qui vont être caractérisés par deux paramètres fondamentaux :

- Le gradient vertical de vitesse ;
- Le gradient vertical de température **[8]**.

Ces gradients vont particulièrement être influencés principalement par deux mécanismes physiques :

- d'une part, les effets de frottement de l'air sur le sol. Ces effets dépendent des conditions orographiques locales ;

- d'autre part, les échanges de chaleur entre le sol et l'atmosphère. Ces échanges vont varier avec le cycle diurne, les conditions météorologiques et la nature du sol **[9].**

I.1.2. Identification des strates atmosphériques

En fonction des gradients de température et de composition de la couche atmosphérique, on distingue 3 strates et suivant leur distance par rapport au sol, on note :

1. la troposphère : du sol jusqu'à la tropopause située à une altitude de 8 à 18 km selon les régions. Son gradient thermique vertical est négatif, la température diminue avec l'altitude. L'air chaud près de la surface de la Terre peut aisément se lever car il est moins dense que l'air plus froid au-dessus de lui. Cependant, dans la couche limite atmosphérique (0 -1 km), la température peut augmenter avec l'altitude. Une telle situation appelée « inversion de température » limite le mélange vertical de l'air ce qui peut entraîner des épisodes de pollution. La troposphère contient 85-90% de la masse de l'atmosphère et environ 10 % de l'ozone atmosphérique. Celui-ci est au contact des espèces vivantes avec lesquelles il agit comme une espèce irritante et polluante. Il est alors qualifié de « mauvais ozone » en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine et sur les végétaux.

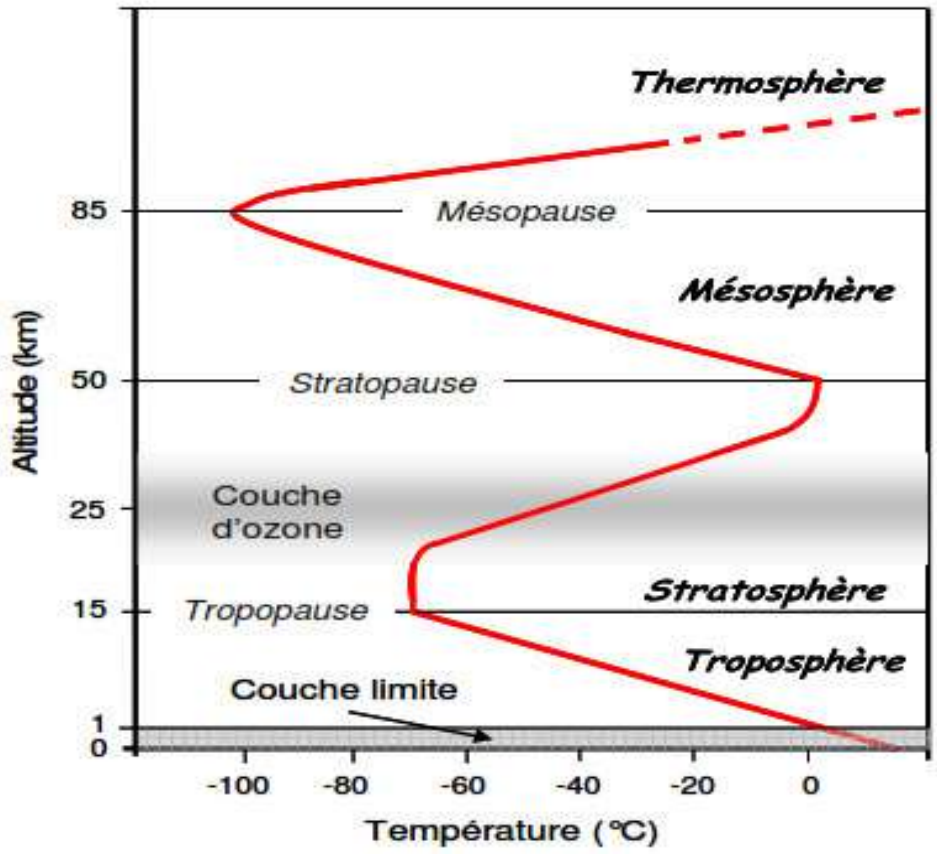


Figure I.1 : Structure verticale de l'atmosphère **[10].**

2. La couche suivante est la stratosphère et s'étend de la tropopause à une altitude d'environ 50 km. Les mouvements verticaux y sont peu importants du fait du gradient de température positif. C'est dans cette couche que se concentre 90 % de l'ozone de l'atmosphère. L'ozone stratosphérique agit comme une couche protectrice en absorbant le rayonnement ultraviolet solaire le plus énergétique ($\lambda < 290$ nm). L'ozone de la stratosphère est au contraire de l'ozone troposphérique qualifié de «bon ozone» puisqu'il nous protège du rayonnement UV (ultraviolet) solaire néfaste pour les différentes formes de vie terrestre. L'augmentation de la température avec l'altitude résulte de l'absorption du rayonnement solaire par la couche d'ozone. La température atteint 0°C à 50 km.

3. Au delà se trouve la mésosphère qui voit une nouvelle décroissance de la température jusqu'à environ -100°C vers 80-90 km.

Ces trois couches de l'atmosphère constituent l'homosphère. Au-delà de 90 km se trouve l'hétérosphère qui comporte :

1. la thermosphère qui s'étend jusqu'à une altitude de 700 km. et où la température augmente pour atteindre des valeurs maximales qui dépendent étroitement des quantités d'énergie reçues du soleil. Les molécules peuvent y être fortement ionisées ou dissociées en atomes, on parle alors de l'ionosphère.

2. l'exosphère où les molécules échappent à l'attraction terrestre **[11].**

I.1.3. Composition chimique de l'atmosphère

L'atmosphère terrestre est un mélange de différentes espèces chimiques. Les plus abondantes sont l'azote (78%) et l'oxygène (21%). Ces gaz, aussi bien que les gaz rares, ont des durées de vie très longues face aux destructions chimiques. Par conséquent, ils sont bien mélangés dans toute l'atmosphère. Les composés minoritaires, tels que la vapeur d'eau, le gaz carbonique, l'ozone, le méthane et les espèces azotées jouent un rôle important en dépit de leurs faibles concentrations. Ils influent sur la transmission des rayonnements solaires échangés (incidents et réfléchis) dans l'atmosphère pour influencer le système climatique de la terre. De plus, ils déterminent la capacité oxydante de l'atmosphère. Outre en contrôlant les durées de vie des espèces biogéniques et anthropiques. La figure I-2 montre la distribution verticale de certain gaz **[11, 12].**

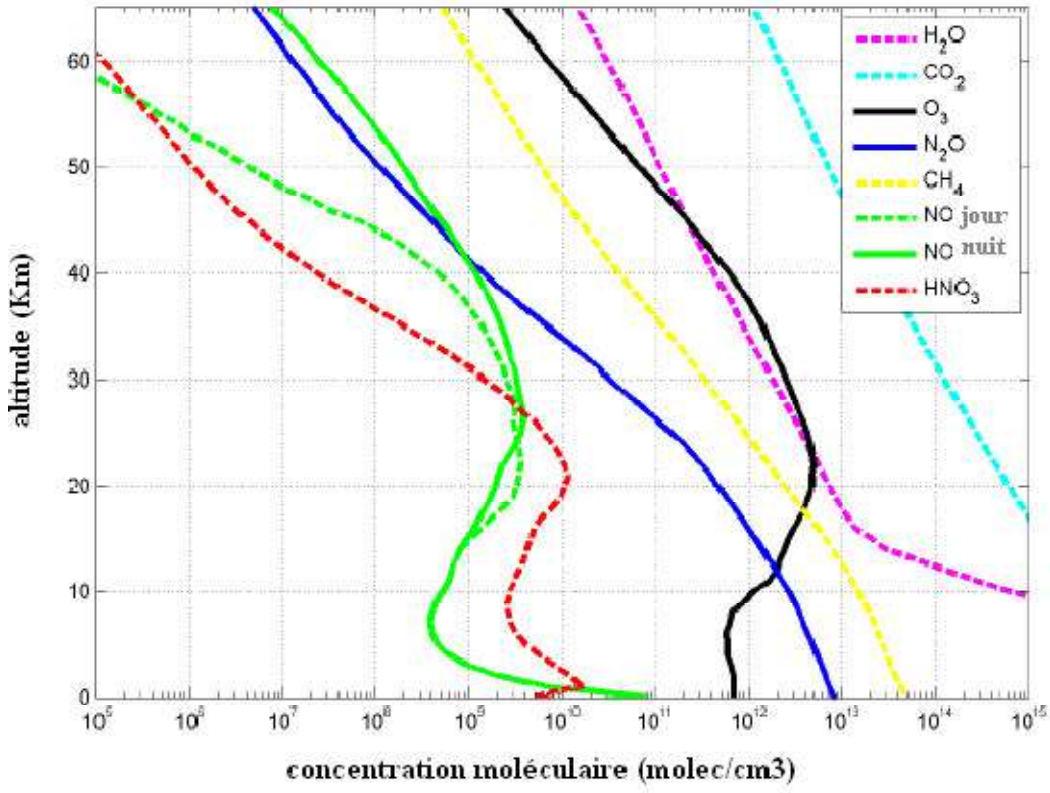


Figure I.2 : Distribution verticale moyenne de la concentration de différents gaz en traces dans l'atmosphère **[10].**

Le tableau I.1 illustre la composition chimique, les formules, les sources et le rapport volumique de certains polluants dans l'atmosphère :

Tableau I.1 Composition chimique de l'atmosphère **[10].**

Constituant	**Formule chimique**	**Rapport volumique**	**Sources majoritaires**
Azote	N_2	78,084%	Biologique
Oxygène	O_2	20,948%	Biologique
Argon	Ar	0,934%	Inerte
Dioxyde de carbone	CO_2	360 ppmv	Combustion, océan,
Méthane	CH_4	1,7 ppmv	Biosphère
Hydrogène	H_2	0,55 ppmv	Biogénique et anthropique
Oxyde nitreux	N_2O	0,31 ppmv	Biogénique, anthropique
Monoxyde de carbone	CO	50-200 ppbv	et photochimique
Ozone troposphérique	O_3	10-500 ppbv	Biotique et anthropique
Ozone stratosphérique	O_3	0,5-10 ppm	Photochimique et

Hydrocarbures non méthaniques	C_xH_y	5-20 ppbv	anthropique
Espèces azotées	NO_x	10 ppt-1ppm	Photochimique
Ammoniac	NH_3	10 ppt-1 ppb	Photochimique
Radicaux hydroxyles	OH	0,1-10 ppt	Biogénique et
Radicaux peroxydes	HO_2	0,1-10 ppt	anthropique
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	0,1 ppb-10 ppb	Sols, foudre, anthropique
Formaldéhyde	CH_2O	0,1-1 ppb	Biogénique
Dioxyde de soufre	SO_2	10 ppt-1 ppb	Photochimique
Sulfure de diméthyle	CH_3SCH_3	10 ppt-100 ppt	Photochimique
Disulfure de carbone	CS_2	1 ppt-300 ppt	Photochimique
Sulfure de carbonyle	OCS	500 pptv	Photochimique
Sulfure d'hydrogène	H_2S	5 ppt-500 ppt	Photochimique,
Sulfate particulaire	SO_4^{-2}	10 ppt-10 ppb	volcanique, anthropique

ppmv: part per million par volume, ppbv : part per billion par volume, pptv : part per trillion par volume.

I.2. Les polluants atmosphériques

I.2.1. Définition de la pollution atmosphérique

«On entend par pollution atmosphérique, l'émission dans l'atmosphère de gaz, des fumées ou de particules solides ou liquides, corrosifs, toxiques ou odorantes de nature à incommoder la population, à compromettre la santé ou la sécurité publique ou à nuire aux végétations, la production agricole et aux produits agro-alimentaires, à la conservation des constructions et monuments ou au caractère des sites » **[6].**

Les différentes sources émettent de très nombreux polluants dits "primaires" car ils sont émis directement dans l'atmosphère. La figure I.5 présente les classes des principaux polluants de l'air. Une fois émis dans l'atmosphère, ils peuvent soit se redéposer ou soit se dégrader chimiquement, in situ, dans l'atmosphère. Les produits de ces réactions sont alors appelés polluants « secondaires ». Ces deux types de polluants jouent un rôle déterminant par les impacts qu'ils peuvent avoir sur le climat, la santé et les écosystèmes **[11].**

I.2.2. Source de pollution et de différents polluants

I.2.2.1. Les sources naturelles

L'atmosphère renferme, à côté des éléments de base, une quantité variable de substances naturelles provenant de sources très diverses qui, dépassant un seuil, crée une source de pollution:

- Les feux des forêts, des cultures ou des prairies contribuent à des émissions importantes d'imbrûlés et de gaz.
- Les volcans émettent des gaz comme le dioxyde de soufre et de l'hydrogène sulfureux, et des particules des cendres en grande quantité, dont les nuages peuvent parcourir des distances considérables.
- Les embruns marins sont constitués par des aérosols renfermant des cristaux de sels qui peuvent entraîner une pollution.
- Les végétaux sont à leur tour à l'origine d'une pollution par les pollens, les spores et les champignons.
- L'homme et les animaux rejettent des quantités importantes de dioxyde de carbone et sont à l'origine d'une pollution microbienne.
- L'ozone est formé naturellement à haute altitude à partir de réaction photochimique impliquant l'oxygène de l'air, ainsi une fois transportée dans les zones rurales par le vent, l'ozone se forme en grande quantité lorsque l'insolation est très élevée **[10].**

I.2.2.2. Les sources dues aux activités industrielles

De nombreux types d'installations industrielles émettant, cependant, également des polluants dans l'atmosphère, constituent généralement un problème local à l'échelle d'une zone ou d'un quartier, et planétaire à grande échelle **[13].**

- **Les installations fixes de combustions**

Parmi ces installations, nous pouvons citer les centrales thermiques, les foyers de combustions de l'industrie et les usines d'incinérations des ordures ménagères.

- **Les installations industrielles**

Les installations industrielles **s**ont très diverses, citons la sidérurgie comme la poussière métallique, la pétrochimie, le stockage des produits pétroliers, la métallurgie de l'aluminium, les industries des dérivés azotés, et les cimenteries **[14].**

❖ **Les sources automobiles**

Le trafic des véhicules roulants occupe, sans conteste, une place déterminante. Les prestations de circulation ont en effet subi une croissance très marquée au cours des dernières décennies. Les principaux polluants sont le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NOx), les composés organiques volatiles (COV).

I.2.2.3. Les différentes échelles de la pollution atmosphérique

Nous pouvons scinder la pollution atmosphérique en trois catégories :

❖ **Pollution de proximité et à l'échelle locale**

Elle concerne les sources d'émission de gaz ou d'autres substances indésirables le plus souvent produites en milieu urbain (industries, chauffage, trafic...). Elle affecte en premier lieu la santé des populations par son action directe à court terme mais exerce aussi une toxicité à plus long terme pour certaines pathologies. Elle peut également procurer une gêne olfactive importante et participer à la dégradation du patrimoine bâti (corrosion, salissure).

❖ **Pollution à l'échelle régionale**

Elle concerne les zones situées à quelques dizaines de kilomètres (voire des centaines de kilomètres) des sources d'émission de pollution. Elle regroupe souvent, sous ce terme, deux phénomènes de pollution :

les phénomènes de retombées au sol de dépôts acides, secs et humides, qui touchent des zones étendues et éloignées des sources en raison des transformations physico-chimiques et des conditions climatiques (HCl, H_2SO_4 issus des émissions de SO_2, HNO_3 liées à celles des NO_x). La pollution photochimique qui désigne les mécanismes conduisant à la rupture naturelle de formation et de destruction de l'ozone troposphérique (à basse altitude) et à l'augmentation de sa concentration dans l'air.

❖ **Pollution planétaire**

Elle concerne les deux problèmes identifiés :

- La diminution (« trou ») de la couche d'ozone stratosphérique due essentiellement à l'action des composés halogénés (chlore, brome, iode) libérés par les activités humaines, et à la réduction du pouvoir filtrant a des conséquences néfastes sur la santé (cancers de la peau).
- L'augmentation de l'effet de serre qui constitue un processus naturel à la vie terrestre car sans ce phénomène, la température de l'air serait inférieure à -30 °C à la valeur

moyenne actuelle qui est de 15°C sur notre planète. Cependant, son augmentation liée à la production excessive de certains gaz (CO, CO2, COV) entraînera de graves

changements climatiques (élévation de la température du globe) et des conséquences lourdes pour la vie terrestre **[15].**

I.2.2.4. Classification des polluants atmosphériques

Il est possible de classer les polluants en fonction de leur état physique et chimique (tableau I.2) : **[16]**

Tableau I.2: Classification des polluants atmosphériques

Polluant	Nature	Substance
gaz	inorganiques	• Dérivés oxygénés du souffre (dioxyde et trioxyde de souffre, acide sulfurique, sulfates,...)
		• Dérivés oxygénés d'azote (monoxyde et dioxyde d'azote, acides nitreux et nitrique)
		• Monoxyde et dioxyde de carbone
		• Autres (dérivés du plomb, hydrogène sulfuré, ammoniac, chlore, chlorures, acide fluorhydrique, fluorures,...)
	organiques	• Hydrocarbures (aliphatiques saturés ou non, cyclaniques, aromatiques légers ou polycycliques)
		• Aldéhydes et cétones (formaldéhyde, acroléine, acétone)
		• Autres (alcools, hydrocarbures chlorés, mercaptans, sulfures,...)
Particules		• Particules de matière solide (poussières, fumées)
		• Particules de matière liquide (brouillard d'huile ou de goudrons, gouttelettes entraînées,...)

I.3. Les principaux polluants et leurs sources

Les principaux polluants mesurés par les organismes de surveillance de la qualité de l'air sont les suivants : **[17]**

- **Le dioxyde de soufre (SO2)**

Ce gaz résulte des combustions (oxydation du soufre des combustibles fossiles) et il est associé à de nombreuses pathologies respiratoires, souvent en combinaison avec les particules. Il peut entraîner des inflammations et une altération de la fonction respiratoire et les études épidémiologiques montrent également souvent des liens entre concentration en dioxyde de soufre et particules dans l'air, et hospitalisations pour troubles respiratoires et cardiaques. Le dioxyde de soufre peut se transformer en particules de sulfates dans l'air ambiant et concourt également au phénomène des pluies acides, néfastes pour les écosystèmes aquatiques et terrestres **[18].**

- **Les oxydes d'azote (NO et NO2)**

Ils sont émis lors des combustions (chaudières, moteurs...) et le dioxyde d'azote est le plus nocif pour la santé humaine. C'est un gaz irritant pour l'appareil respiratoire et il favorise l'hyperréactivité bronchique. Les populations asthmatiques semblent plus sensibles également à ce polluant. Chez l'enfant, il peut favoriser des infections pulmonaires. Les oxydes d'azote participent en outre à la formation de polluants photochimiques comme l'ozone, néfastes pour la santé, et concourent au phénomène des pluies acides **[19].**

- **Les particules**

Elles sont émises notamment par les combustions. Elles se forment aussi dans l'air à partir de certains polluants gazeux.

Les particules d'un diamètre inférieur à 10 µm (PM10) sont dites « inhalables » car elles peuvent atteindre l'appareil pulmonaire. Les particules fines regroupent celles plus petites que 2,5 µm. Les effets dépendent de la composition chimique des particules (présence de métaux toxiques comme le plomb, ou de composés cancérogènes tels que certains hydrocarbures aromatiques polycycliques). Les particules fines sont également impliquées dans la genèse de troubles respiratoires et cardiovasculaires **[20].**

- **Les métaux lourds**

Ce sont des métaux de densité élevée comme le plomb (Pb), le Mercure (Hg), l'Arsenic (As), le Cadmium (Cd), le Nickel (Ni), le Mercure (Hg). Dans l'air, ils sont sous forme de particules à l'exception du mercure qui est principalement gazeux. Ils proviennent de la combustion dans certains procédés industriels et de l'incinération des déchets. Ils

peuvent s'accumuler dans l'organisme et les effets sont variables selon les métaux ; atteintes du système nerveux, des fonctions rénales, hépatiques, etc. Leur dépôt sur les surfaces (sols, eaux, etc.) conduit également à une contamination de la chaîne alimentaire **[21].**

- **Les hydrocarbures et les composés organiques volatils (COV)**

Ils sont émis par diverses sources (solvants, pétrochimie, automobiles...) et recouvrent de nombreux composés aux effets différents (odeurs, altération de la fonction respiratoire, troubles nerveux). Certains COV comme le formaldéhyde et le benzène sont cancérigènes. Les COV contribuent aussi à la mauvaise combustion du bois (dans des cheminées et foyers ouverts) et pour une plus faible part de la circulation automobile **[22].**

- **Le monoxyde de carbone**

Ce gaz est issu des combustions dans les chaudières mal réglées, et de la circulation automobile. Il se fixe sur l'hémoglobine et peut entraîner des troubles respiratoires, des effets asphyxiants, des maux de tête, et des troubles cardiaques **[23].**

- **L'ammoniac (NH3)**

Ce gaz est notamment émis par les lisiers d'élevage. Il est malodorant et irritant à forte concentration. Dans l'air, l'ammoniac contribue à la formation de fines particules et de nitrate d'ammonium, et contribue aux phénomènes d'acidification et d'eutrophisation des milieux naturels par dépôt de matière azotée **[21].**

- **L'ozone et les polluants photochimiques**

L'ozone troposphérique résulte majoritairement de réactions chimiques sous l'effet du rayonnement solaire, entre les oxydes d'azote, les composés organiques volatils et le monoxyde de carbone. Ces réactions forment aussi d'autres polluants (nitrate de peroxyacétyle, acide nitrique, aldéhydes, fines particules, etc.) regroupés sous le terme de « pollution photochimique ». L'ozone en est le principal constituant et il est néfaste pour la santé humaine et la végétation. L'ozone contribue également à l'effet de serre et constitue, avec les particules, l'une des priorités du programme CAFE (Clean Air For Europe) en matière de préservation de la qualité de l'air en Europe **[14].**

- **Chlorure (Cl)**

Le chlore stable présent dans les sols provient essentiellement des mers et des dépôts continentaux de roches salines (potasse d'Alsace par exemple). Cette source fournit des sels de type chlorures (Na, K, Ca, Mg) qui sont très solubles et qui ont donc une grande mobilité. Dans les sols, les concentrations en chlore d'origine marine varient de 8 à 1800 µg.g-1 de sol sec en fonction de l'éloignement de la mer, avec une valeur moyenne de 100 µg.g-1 de sol sec. En conditions

moyennes, les apports annuels par les pluies de chlore en provenance des mers sont de l'ordre de 20 kg.ha-1. Le chlore est présent dans tous les végétaux, en quantités variant avec les espèces et les conditions du milieu. Dans le milieu terrestre, une même espèce contient d'autant plus de chlore qu'elle croît près de la mer, et d'autant moins qu'elle est cultivée en altitude. La plage des concentrations enregistrées en chlore dans des plantes terrestres est donc plutôt large. Toutefois, une moyenne de 5 000 µg.g-1 sec peut être avancée. Dans les eaux douces, la concentration moyenne en chlore stable est de 7 mg.l-1**.[24]**

I.4. Météorologie et pollution :

Les concentrations et la distribution spatio-temporelle des polluants ne sont pas seulement déterminées par les sources et les transformations physico-chimiques. Elles le sont aussi par des paramètres physiques qui révèlent de la **dynamique** atmosphérique [25].

Un épisode de pollution est observé lorsque [25] :

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

Il existe quatre situations météorologiques favorisant les phénomènes de pollution [25] :

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

I.4.1. Influence du vent :

Le vent tend à disperser la pollution surtout en absence de relief. Plus le vent est fort, plus la pollution se disperse rapidement. En zone montagneuse, si les polluants rencontrent une barrière montagneuse, la pollution peut alors retourner en arrière et revenir sur son site d'origine. Dans ce cas il n'y a pas dispersion des polluants mais accumulation, c'est le cas desvilles situées dans des cuvettes en montagne (Grenoble) [25].

I.4.2. Influence de la température et de l'ensoleillement :

La lumière et la température augmentent [25] :

- La probabilité et la vitesse k des réactions photochimiques
- Les concentrations de radicaux oxydants [R°] tels que les radicaux OH

Dans les deux cas, le temps de vie des espèces est raccourci puisque t =1/ (k. [R°]).

Les espèces primaires disparaissent plus vite mais les espèces secondaires, comme l'ozone et les particules, apparaissent plus rapidement. Ces épisodes de pollution par les polluants secondaires sont plus prononcés dans les villes méditerranéennes que dans les villes septentrionales moins ensoleillées [25].

I.4.3. Influence de la pluviométrie :

La présence de pluies (ou de neiges) conduit toujours à une diminution de la pollution, deux phénomènes de lessivage de l'atmosphère (figure I.3) par les pluies contribuent à cette diminution [25] :

- Incorporation des gaz dans le nuage (« *in cloud* »)
- Lessivage des particules sous le nuage (« *under cloud* »)

Les gaz solubles (c'est le plus souvent le cas) se dissolvent dans les gouttes d'eau des nuages, c'est le phénomène « d'incorporation ». En tombant la pluie entraîne mécaniquement vers le sol les polluants, les particules et certains gaz sont lessivés par la pluie, c'est le phénomène « d'abattement ».La chute de la goutte d'eau « abat » les particules qui se trouvent dans la colonne d'air comprise entre la base du nuage et le sol [25].

Dans les deux cas, la pollution est beaucoup plus faible lorsqu'il pleut. L'atmosphère est purifiée, mais il pleut y avoir transfert de pollution de l'air vers les sols ou les eaux de surface [25].

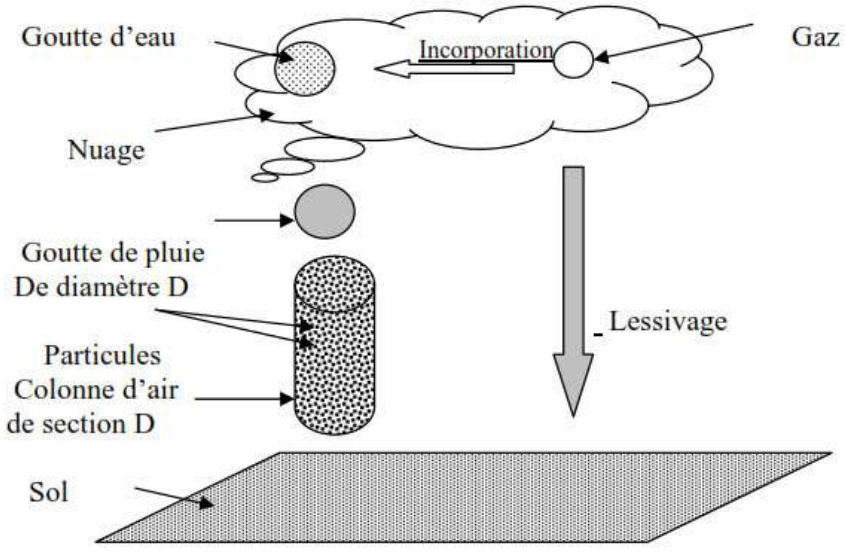


Figure I.3 : Mode d'abattement des polluants de l'atmosphère par la pluie [25].

I.4.4. Influence de la couche d'inversion :

Dans la couche de mélange, les polluants se diluent dans le volume atmosphérique « V » (appelé boite atmosphérique) délimité par la surface au sol (S) et la hauteur de la couche de mélange (H). La concentration est alors [25] :

[C]=G/V =G/(S.H) avec :

- G la quantité de polluant exprimé en Kg
- H exprimée en Km
- S s'exprime en Km^2

On prend souvent comme surface au sol : S= 1 Km^2 donc : [C] =G/H.

Dans les conditions normales, la hauteur H de la couche de mélange s'étend du sol jusqu'à la troposphère libre, dans certaines conditions météo, il se produit, en altitude, une inversion de température, et la masse d'air est « bloquée » par cette couche d'inversion qui agit comme un couvercle empêchant la dispersion verticale des polluants. Si la dispersion verticale est empêchée donc le volume d'air sera faible, puisque la quantité de polluant G reste la même, la concentration des polluants augmente [25].

Les causes de l'existence de ces couches d'inversion diffèrent suivant le lieu d'observation. Elles peuvent êtres dues à un [25] :

- Rapide refroidissement du sol. La couche d'inversion peut alors être très basse (200 m).
- « Chauffage photochimique » de l'air en altitude provenant de l'océan et pénétrant sur le continent. C'est le cas à Los Angeles ou à Athènes. Ces cas s'observent en été et la couche d'inversion est souvent plus haute (entre 500 et 800m).

I.5. La transformation des polluants :

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

Les polluants émis, dits primaire, séjournent dans la couche limite planétaire et subissent une série de transformations chimiques, soit par l'action de l'humidité, soit par l'action des radiations du soleil ou par leur adsorption sur les particules, se transformant en polluants secondaires [26]. C'est ainsi que [27] :

❖ **Sous l'action de l'humidité :**

De l'acide sulfurique (H_2SO_4) se forme à partir du dioxyde de soufre (SO_2).
De l'acide nitrique (HNO_3) se forme à partir des oxydes d'azote (NO_x).
H_2SO_4 et HNO_3 sont des polluants secondaires, SO_2 et NOx des polluants primaires.
Ce type de polluants a été particulièrement important à Londres dans les années 1950.

❖ **Sous l'action du rayonnement solaire :**

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

I.6. Les retombées des polluants :

Appelées aussi déposition atmosphérique, elles correspondent au transfert des polluants primaires ou secondaires de l'air au sol [26].

I.6.1. Le dépôt des particules :

Les particules peuvent être éliminées de l'atmosphère par des processus de piégeage, lessivage ou par gravitation. Le premier phénomène concerne les particules qui se trouvent piégées lors de la formation des gouttes d'eau nuageuses. Le second mécanisme se produit lorsque les particules atmosphériques sont lessivées durant les précipitations. Le dernier phénomène est le dépôt sec [28].

I.6.1.1. Le dépôt sec :

Le dépôt sec ou sédimentation, concerne essentiellement les particules les plus grosses (> 5 µm) ainsi que celles proches de la surface qui se déposent rapidement (quelques heures).

I.6.1.2. Le dépôt humide :

Le dépôt humide est la principale voie d'élimination des particules. Il est composé de deux processus : le « rain-out » et le « wash-out ».

❖ **Le « rain-out »**

Il résulte de la capture des particules par les gouttelettes d'eau nuageuse en cours de formation.

- **Le « wash-out »**

Il résulte du piégeage des particules lors d'événements pluvieux, entre le nuage et le sol, soit par capture à la suite de chocs, soit par entrainement de l'air déplacé lors de la chute des gouttes.

Chapitre II

Généralités sur les particules

II.1. Introduction :

Les particules peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. La part de chacun des deux types dépend de l'éloignement des centres d'activité humaine et industrielle et de la proximité des zones non habitées, désertiques et marines, très peu polluées mais qui sont souvent des zones de fortes émissions d'aérosols naturels. Quelle que soit l'origine des particules, naturelle ou anthropique, elles sont générées soit par des processus primaires (combustion, érosions, etc.) soit par des processus secondaires (transformations photochimiques dans l'atmosphère de polluants gazeux en particules) [29].

La mesure des polluants particulaires représente globalement un mélange des émissions primaires, plus particulièrement les particules d'origine naturelle (telle que l'érosion éolienne), celles provenant de la combustion, des émissions industrielles, des particules mises en resuspension ainsi que des particules secondaires qui ne sont pas émises directement par l'homme.

II.2. Définitions :

Ci-après, nous présentons quelques définitions qui contribuent à une meilleure compréhension et connaissance des particules et leurs caractéristiques [30-31].

- **Diamètre aérodynamique :** comme les particules en suspension dans l'air peuvent présenter des formes et des densités variables, il n'est pas aisé de leur attribuer un diamètre. Le diamètre aérodynamique est une grandeur qui se prête à la description d'une série de processus. Il correspond au diamètre qu'une particule sphérique d'une densité de 1 g/cm³ devrait avoir pour présenter la même vitesse de chute dans l'air que la particule concernée.
- **TSP (« Total suspended particles ») :** particules totales en suspension dont la vitesse de chute est = 10 cm/s ; particules d'un diamètre aérodynamique inférieur à 57 µm.
- **PM :** c'est une abréviation anglaise de « Particulate matter » et qui signifie matière particulaire.
- **PM_{10} :** particules d'un diamètre aérodynamique = 10 µm (plus précisément, les particules passant un orifice qui présente un degré de 50 % d'efficience de séparation des particules d'un diamètre aérodynamique de 10 µm).
- **$PM_{2.5}$:** particules d'un diamètre aérodynamique = 2,5 µm.
- **Particules ultrafines :** particules de poussière d'un diamètre aérodynamique inférieur à 0,1 µm.

- **Particules fines :** particules de poussière d'un diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm.
- **Particules grossières** : particules de poussière d'un diamètre aérodynamique compris entre 2,5 µm et 10 µm.
- **Aérosol** : une suspension, relativement stable, de solide ou de liquide dans un gaz.
- **Suie** : elle comprend toutes les particules primaires contenant du carbone issues de combustions incomplètes ; elle est composée avant tout de carbone élémentaire (**CE**, noir) et de composés organiques mesurés en tant que carbone organique (« organic carbon », (**OC**)). Dans le domaine des émissions, le carbone élémentaire est souvent appelé Suie.

II.3. Sources des particules:

Les particules peuvent être émises de deux sources différentes, sources naturelles et sources anthropogéniques.

II.3.1. Particules de sources naturelles :

Les particules naturelles comprennent les poussières du sol et les particules minérales soulevées par le vent, la poussière volcanique, les embruns salins et les matières biologiques comme le pollen, les spores, les bactéries et les débris provenant des feux de forêt. En général, les sources naturelles produisent des particules grossières mais, sous l'effet de températures très élevées dans le cas de feux de forêt, par exemple certaines d'entre elles produisent des particules fines [32].

Les quatre principales sources naturelles sont [25, 29, 33] :

II.3.1.1. La source terrigène :

L'aérosol terrigène (ou crustal) est généré par l'érosion éolienne des sols. Ces émissions dépendent de la vitesse du vent 'U' et une vitesse minimale d'arrachement de la matière superficielle, dite vitesse de friction U* (vitesse de seuil). Cette vitesse dépend de la nature du sol (sable, argile ou granit) [25].

Cet aérosol est principalement constitué d'oxydes métalliques (fer, manganèse) et d'aluminosilicates (oxydes d'aluminium et de silicium). On trouve aussi des composés organiques provenant des débris de plantes et de l'humus.

II.3.1.2. La source marine :

L'aérosol marin est produit par le 'spray océanique'. Sous l'action des vagues déferlantes, des gouttelettes d'eau de grosses tailles sont projetées dans l'atmosphère (phénomène de bubbling). Après évaporation de l'eau de mer, les sels marins solides se retrouvent dans l'atmosphère et constituent des aérosols. La composition chimique de cet aérosol est proche de celle de l'eau de mer. On retrouve donc essentiellement du chlore et du sodium, mais aussi de grandes quantités de nitrates et de sulfates. Ce sulfate est formé par oxydation du SO_2, qui provient lui-même de l'oxydation du diméthylsulfure émis par les algues. Il est appelé SS (sea sulfate). L'aérosol marin ne contient qu'une faible part de composés organiques [25].

II.3.1.3. La source volcanique :

L'aérosol volcanique est injecté dans l'atmosphère, non pas de façon continue comme les deux précédents, mais par bouffées. Il est constitué de métaux et de sulfates provenant de la conversion du SO_2 gazeux, émis en abondance par les volcans. Cet aérosol se retrouve principalement dans la stratosphère, car la force de propulsion verticale est très forte. Les apports troposphériques sont faibles et on ne prendra pas en compte cette source [25].

II.3.1.4. La source biogénique :

L'aérosol biogénique provient, d'une part de l'émission directe d'hydrocarbures lourds par les plantes et les arbres et d'autre part de l'oxydation atmosphérique d'hydrocarbures biogéniques plus légers comme l'isoprène. On trouve aussi des cires vasculaires (esters) à haut poids moléculaire. Cet aérosol est donc quasi exclusivement organique, même si on trouve aussi du potassium [25].

II.3.2. Particules de sources anthropogéniques :

Sachant que les particules fines sont des polluants primaires ou secondaires, on déduira alors facilement que les sources anthropologiques peuvent êtres très variables et nombreuses. Les principales sources anthropogéniques sont les suivantes [34-35] :

II.3.2.1. Trafic motorisé :

Les particules fines nocives proviennent principalement du trafic motorisé on distingue parmi ses sources :

- Les émissions à l'échappement
- Les émissions hors échappement (pneus, embrayage, et plaquettes de freins)

- L'usure des routes

II.3.2.2. Procédés industriels :

Les sources les plus importantes sont liées aux activités suivantes :

- Sidérurgie
- Matériaux de construction, cimenteries.
- Production des produits bâtiments, des métaux, des polymères….etc.
- Utilisation de solvants et autres produits.

II.3.2.3. Traitement des déchets :

- Incinération d'ordures ménagères
- Incinération des déchets industriels, des boues d'épuration et des déchets hospitaliers
- Feux ouverts de déchets agricoles

II.3.2.4. Agriculture :

- Elevage
- Labourage
- Moissonnage
- Séchage des céréales et du fourrage

II.4. Origine des particules :

La variabilité des sources d'émission et des processus de formation des particules conduit à une grande variété de types d'aérosols. En fonction de leur mécanisme de formation, les aérosols peuvent être classés en deux catégories [36] :

II.4.1. Les aérosols primaires :

Émis directement dans l'atmosphère à partir de sources naturelles ou anthropiques. Les sources naturelles sont liées à l'érosion et à la resuspension des poussières minérales du sol, les poussières volcaniques, les feux de biomasse ou les sels marins.

Les sources anthropiques sont issues principalement des rejets industriels (fumées, poussières,...), des trafics routier et aérien, des combustions (usines, chauffage,...), de l'incinération des ordures ou encore des chantiers de construction.

La figure II.1 donne les principales sources des aérosols primaires.



Figure II.1 : Divers types d'aérosols primaires a) embruns marins, b) poussières minérales, c) incendie de forêts, d) rejet industriel, e) trafic routier et f) éruption volcanique [37].

II.4.2. Les aérosols secondaires :

Résultant de réactions chimiques en phase gazeuse (oxydation par l'ozone ou les radicaux hydroxyles) formant des espèces condensables capables de se fixer sur les particules existantes. Les aérosols secondaires peuvent être également formés par la nucléation homogène d'hydrocarbures, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Les principaux mécanismes de formation des particules secondaires sont présentés dans la figure II.2 :

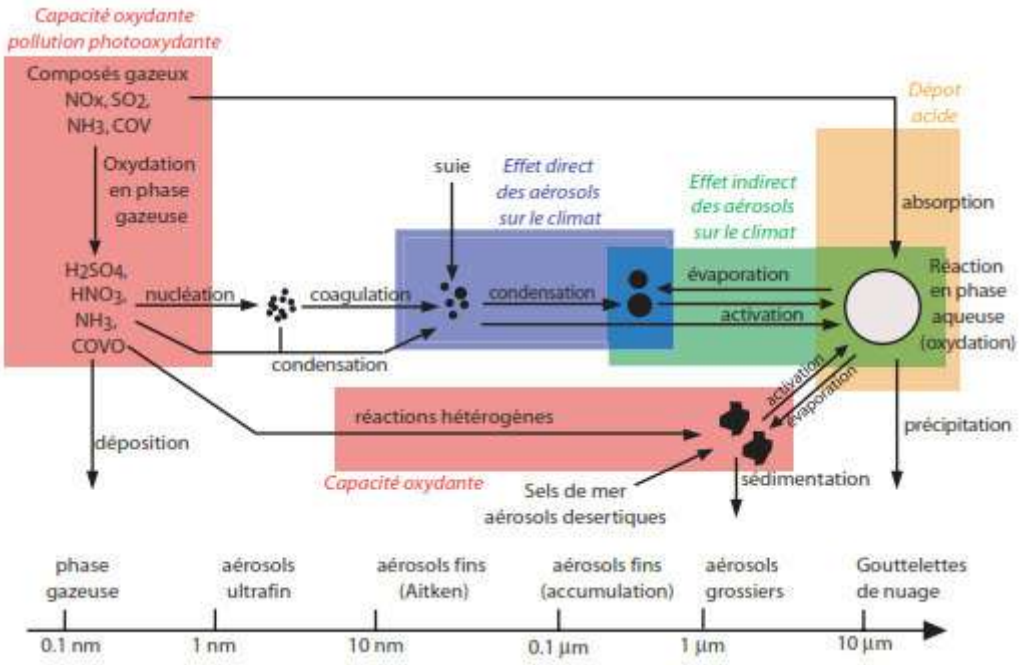


Figure II.2 : Relation entre les divers processus physico-chimique atmosphérique.

Oxydation en phase gazeuse, formation et évolution des aérosols et des nuages et principales « sphères » concernées par les principales questions environnementales [38].

Le Tableau II.1 présente la contribution des principales sources d'émissions naturelles et anthropiques estimées au niveau global pour l'année 2000.

Tableau II.1 : Estimation des émissions annuelles (Tg/an) des principaux types d'aérosols pour l'année 2000 [39].

SOURCES	H.Nord	H.Sud	Global	Min-Max
AEROSOLS SECONDAIRES				
Sulfate				
Issus de SO_2 anthropique	106	15	122	69-214
Issus des biogéniques	25	32	57	28-118
Issus de SO_2 volcanique	14	7	21	9-48
Nitrate				
Issus des NO_x anthropique	12.4	1,8	14,2	9,6-19,2
Issus des NO_x biogéniques	2.2	1,7	3,9	1,9-7,6
Carbone organique				
Issus des COV anthropiques	0,15	0,45	0,6	0,3-1,8
Issus des COV biogéniques	8.2	7,4	16	8-40
AEROSOLS PRIMAIRES				
Matière organique				
Feux de biomasse	28	26	54	45-80
Combustibles fossiles	28	0,4	28	10-30
Débris biogéniques	-	-	56	0-90
Carbone suie				
Feux de biomasse	2,9	2,7	5,7	5-9
Combustibles fossiles	6,5	0,1	6,6	6-8
Poussières industrielles	-	-	100	40-130
Sels de mer	1440	1900	3340	2000-6000
Poussières désertiques	1800	349	2150	1000-3000
Total sources anthropiques	153	18	271	134-403
Total sources naturelles	3320	2326	5704	3097-9393

1 Tg = 10^{12} g = 10^{6} tonnes

II.5. Propriétés des particules :

II.5.1. Composition chimique :

La poussière est un mélange physico-chimique complexe. Elle comporte aussi bien des composants primaires émis que des composants secondaires formés. La figure II.3 résume la composition de l'aérosol atmosphérique et ses précurseurs [31].

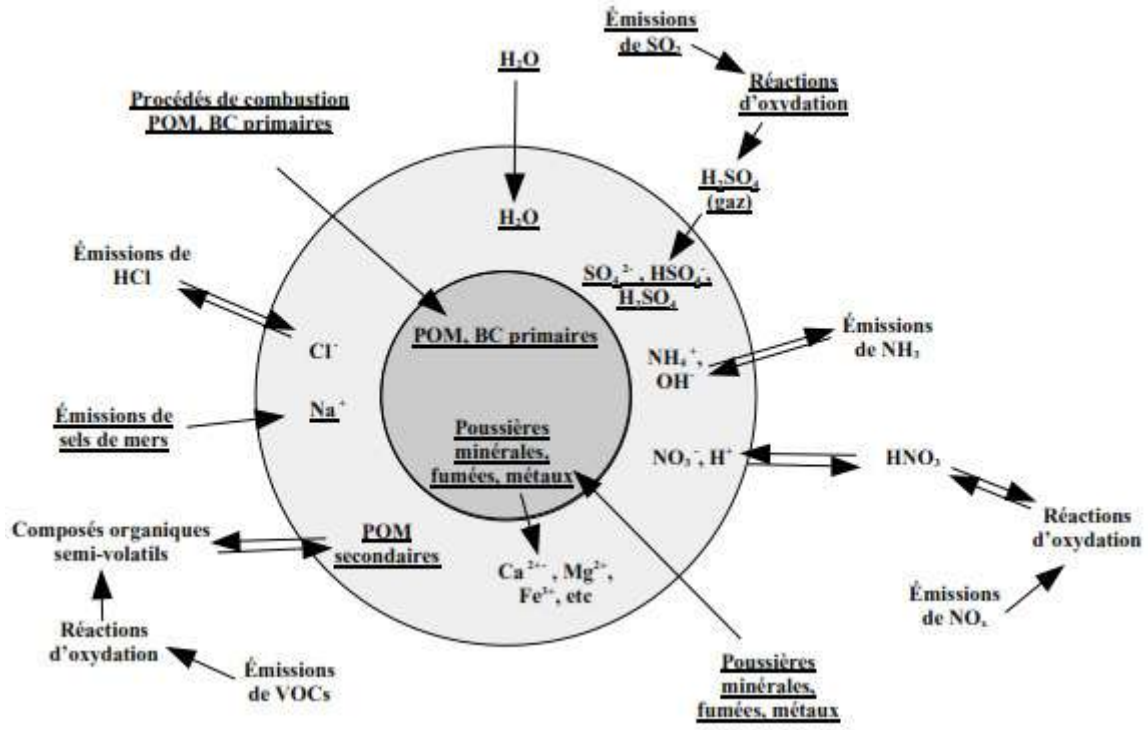


Figure II.3 : Composition de l'aérosol atmosphérique et ses principales sources [39].

En réalité deux composantes se distinguent dans la composition des particules, une composante primaire et une composante secondaire [30] :

II.5.1.1. Composante primaire :

La composante primaire contient principalement :

- Les suies
- Les matières géologiques
- Les **métaux lourds**
- Les matières biologiques (virus, bactérie, pollen,….)
- Les particules formées par abrasion

Les métaux lourds :

Définition :

Jusqu'à présent le terme métal lourd n'a été jamais défini par un quelconque organisme reconnu tel que l'IUPAC ou autres.

Au cours de ces dernières 60 années plusieurs auteurs on essayer d'attribuer au mot « métal lourds » une définition qui s'inscrit toujours dans le contexte de leurs travaux. Les plus répandues de ces définitions sont [40] :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Origines et sources :

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination a plusieurs origines telles que la combustion de fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture et les déchets liquides et solides. Mais elle peut également être d'origine naturelle via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion, l'infiltration, etc. Le tableau II.2 montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel [41].

D'autre part, le cadmium, l'arsenic, et surtout le mercure et le plomb sont introduits dans l'environnement, de façon quasi exclusive par l'homme [41].

Tableau II.2 : Rapport activité/nature de la pollution en métaux lourds [41].

Elément	Flux lié à l'homme / Flux naturel
Chrome	161
Cadmium	1897
Arsenic	2786
Mercure	27500
Plomb	34584

Impacts sur la santé de l'homme :

Les métaux lourds peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine. Le plomb et le cadmium peuvent prendre la place du calcium et de la vitamine D en cas de carence) ou par inhalation (les vapeurs peuvent se dissoudre dans les muqueuses du système respiratoire ou arriver dans la circulation sanguine par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires [41].

Donc on peut résumer les effets des métaux lourds sur la santé humaine aux [41]

- Affection du foie et des reins
- Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)

- Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers
- Cancers, troubles dermatologues, anémie

II.5.1.2. Composante secondaire :

Elle véhicule entre autre :

- Les nitrates
- Les sulfates
- L'ammonium
- Le carbone organique

La composition des particules change suivant qu'elles sont fines, ultra fines ou grossières. Les $PM_{2.5}$ se composent d'environ 80 % de carbone élémentaire appelé aussi « carbone suie » ou « black carbon », de carbone organique (HAP et autres composés organiques lourds) et de métaux lourds en traces. Cette fraction englobe aussi la majeure partie des aérosols secondaires issus de la conversion gaz/particules (nitrates et sulfates provenant de la conversion dans l'atmosphère des polluants SO_2 et NO_2) [32].

Les fractions des particules d'un diamètre compris entre 2,5 et 10 µm (fractions thoraciques) contiennent environ 50 % des composés qu'on trouve dans les $PM_{2.5}$ ainsi qu'un taux important de minéraux insolubles tels que les composés d'aluminium, de silicates, de fer et d'autres métaux lourds [32].

La fraction des PM_1 est généralement plus enrichie en suies, en HAP et en sulfates que celle des $PM_{2.5}$. La figure II.4 illustre la composition moyenne des particules aux USA en fonction de la classe granulométrique.

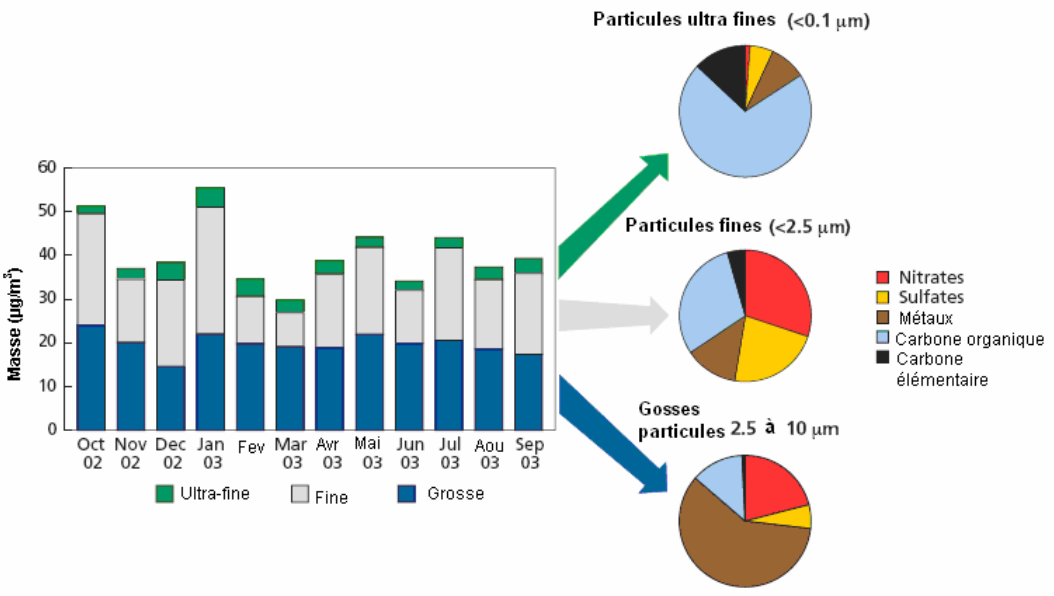


Figure II.4 : Composition des particules suivant leur diamètre [42].

II.5.2. Caractéristiques physiques :

II.5.2.1. Structure des particules :

La figure II.5 synthétise la vision actuelle de la constitution de l'aérosol de pollution. Notons que cette approche reste partiellement spéculative, en raison de l'absence de preuves définitives [29].

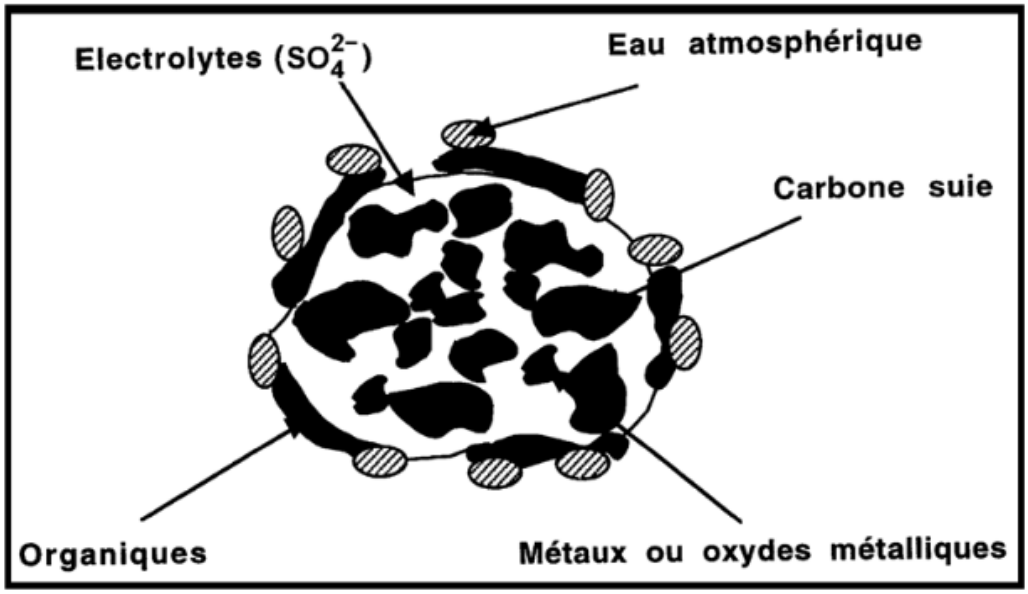


Figure II.5 : Constitution type d'une particule fine [29].

L'aérosol semble donc être constitué [29] :

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

Dans la figure II.5 on voit l'importance des composés à la surface de l'aérosol, tant du point de vue climatique que du point de vue sanitaire, puisque ces composés sont à l'interface. En raison de leur accessibilité et de leur éventuelle réactivité, ces composés réagissent avec les autres constituants de l'atmosphère lors de réactions hétérogènes. Ils peuvent aussi facilement « passer » dans l'organisme humain. S'ils sont toxiques, ils sont dangereux même aux faibles concentrations.

II.5.2.2. Formes des particules :

Il y a une grande différence entre les formes des particules atmosphériques. Elles peuvent être divisées en sphériques, irrégulières, cubiques, flocons, fibres, flocons condensés (figure II.6). La forme de particule dans un aérosol dépend en général de la source d'émission [43-44].

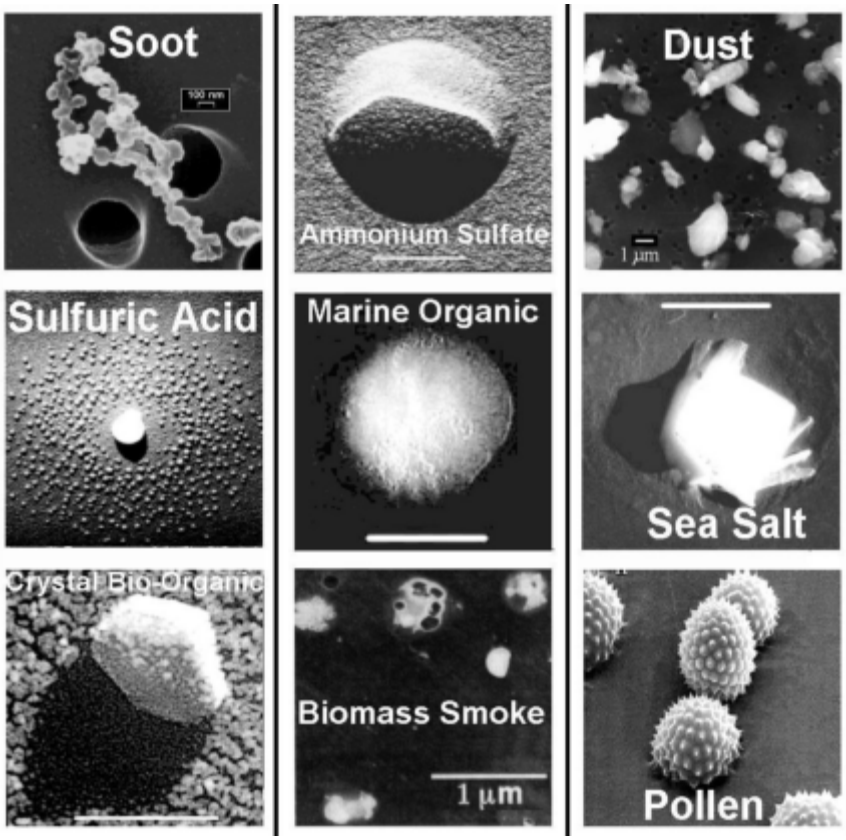


Figure II.6 : Quelques caractéristiques des aérosols atmosphériques : forme, taille et composition [45].

II.5.3. Distribution en taille et mécanismes de formation :

La taille des particules atmosphériques varie de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns et influe sensiblement sur leur temps de séjour dans l'atmosphère, pouvant aller de quelques heures à plusieurs semaines. De plus, les mécanismes de formation des particules, leurs propriétés physiques et optiques, ainsi que leur impact sur l'environnement et la santé varient considérablement en fonction de leur taille. La distribution granulométrique peut être représentée en nombre, en masse, en volume ou en surface. Son évolution est contrôlée par un système complexe de processus physiques. Les mesures expérimentales de distribution spectrale proposées par Whitby (1978) font apparaître trois modes principaux [46] :

- **Le mode de nucléation** contient des particules ultrafines de diamètre inférieur à 0,1 µm, formées principalement par condensation de vapeurs chaudes au cours de procédés de combustion à température élevée ou par nucléation homogène lors de leur refroidissement.

- **Le mode d'accumulation** contient des particules de diamètre compris entre 0,1 et 2 µm résultant de la coagulation de particules en mode de nucléation et de la condensation de vapeurs sur les particules existantes dont la taille augmente alors dans la gamme.
- **Le mode de sédimentation ou grossier** contient des particules de plus de 2 µm, généralement formées par des procédés mécaniques tels que l'érosion éolienne, les bris des vagues océaniques, les opérations de broyage dans l'industrie, etc.

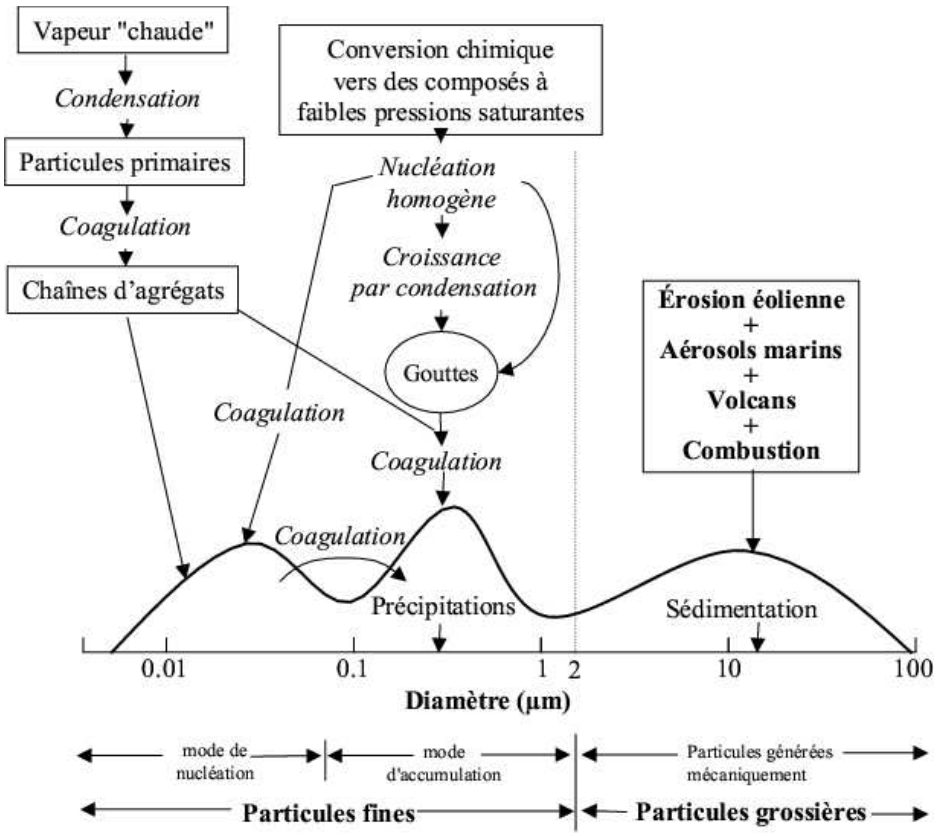


Figure II.7 : Représentation schématique de la distribution granulométrique des aérosols et de leurs mécanismes de formation et de déposition [46].

II.5.4. Temps de séjour des particules dans l'atmosphère :

Le temps de séjour des particules varie en fonction de plusieurs paramètres dont les conditions météorologiques (vent, température, humidité), la nature des particules (minérales ou organique), et surtout leur granulométrie. Le temps de séjour le plus long (environ 10 jours) correspond à des aérosols de 0.1 µm, par contre les particules les plus grosses (>10 µm) et possèdent le temps de séjour le plus courts (quelques minutes à quelques heures) [28].

Le tableau II.3 résume quelques caractéristiques des aérosols suivant leur taille.

Tableau II.3 : Comparaison des particules fines et grossières [47, 48].

	Particules fines	**Particules grossières**
Processus de formation	- Réactions chimiques - Nucléation - Condensation - Coagulation - Formation de brouillard/ nuage	- Processus mécanique
Composition	- Sulfate - Nitrate - Ammonium - Ion hydrogène - Carbone élémentaire - Composés organiques - Eau - Métaux (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, …)	- Poussières remises en suspension - Cendres de charbon et huile - Oxyde d'éléments cristaux (Si, Al, Ti, Fe) - $CaCO_3$, NaCl - Pollen, champignon, spore - Déchets de plantes et animaux - Débris de pneus
Sources	- Combustion (charbon, huile, essence, diesel, bois) - Conversion Gaz-particules (NOx, SO_2 et VOC)	- Resuspension de sol et poussières industrielles - Mise en suspension de sol (agriculture, route non pavée…) - Sources biologiques - Construction/démolition - Embrun marin
Temps de vie	- Jours - semaines	- Minutes – jours
Distance parcourue	- Centaine – millier de kilomètres	- Moins de dizaine de kilomètre

II.6. Aérosols acides :

II.6.1. Composition chimique :

Les aérosols acides sont des particules très fines, habituellement constituées de composés de sulfate (SO_4^{2-}) et de nitrate (NO_3^-). Il y a formation d'aérosols acides lorsque les émissions de dioxyde de soufre et d'oxydes d'azote, provenant principalement de l'industrie et des véhicules motorisés, se transforment en acides sulfurique (H_2SO_4) et nitrique (HNO_3) à la suite d'une réaction chimique [49].

Des mesures effectuées en Californie sur les variations journalières des composantes de l'aérosol acide ont montré que les sulfates et nitrates se trouvent principalement sous forme de sels d'ammonium (sulfate d'ammonium (NH_4HSO_4, $(NH_4)_2SO_4$) et nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) [50].

D'autres formes (moins abondants) de sulfate et de nitrates particulaires sont le sulfate de sodium (Na_2SO_4), sulfate de calcium ($CaSO_4$), le nitrate de sodium ($NaNO_3$) et le nitrate de calcium ($CaNO_3$) [49].

Lorsque l'ammoniac est suffisamment présent dans l'air, le sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ est généralement la forme dominante des sulfates dans les particules fines. D'autres formes de sulfate tel que l'acide sulfurique H_2SO_4 et le bisulfate d'ammonium NH_4HSO_4 s'y trouvent rarement. Si l'on suppose que tout le sulfate est sous forme de $(NH_4)_2SO_4$, ce composé constitue 35 à 48 % des $PM_{2.5}$ [51].

Une étude sur les risques de santé respiratoire menée dans les communautés nord-américaines, montre que l'examen du rapport d'équilibre ionique $[H^+ + NH_4^+] / [2SO_4^{2-} + NO_3]$ indique également que les sulfates et nitrates particulaires sont en grande partie présents sous forme de sel d'ammonium. Dans cette étude, les sulfates et nitrates d'ammonium ne constituent plus que 50 % de la masse des $PM_{2.5}$ dans 14 communautés et plus que 60 % dans 6 communautés [5].

II.6.2. Sources d'émission :

Les précurseurs gazeux des aérosols acides sont le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x) et l'ammoniaque (NH_3). Les émissions naturelles (volcans) ou anthropiques (combustions fossiles par exemple) sont des sources importantes d'émissions de dioxyde de soufre (SO_2) et de NO_x (NO et NO_2). Les activités agricoles représentent la source dominante d'émissions de NH_3 [49].

La présence de gaz précurseurs est généralement liée à la force des émissions correspondantes. Cependant, les concentrations ambiantes de sulfate et de nitrate ne sont pas nécessairement proportionnelle à la concentration des gaz précurseurs, car la vitesse à laquelle

ils forment dépend de facteurs tels que la température, l'humidité relative, et de la disponibilité de NH_3 /NH_4 [52-53].

II.6.3. Voies de formation :

Les sulfates et les nitrates sont des contaminants secondaires. Ils résultent principalement de divers mécanismes de transformation des oxydes de soufre (SO_2) et des oxydes d'azote (NO_x). Ces réactions surviennent très rapidement lorsque l'air est saturé d'humidité ; elles demeurent néanmoins significatives dans l'air sec en présence de rayonnement solaire.

II.6.3.1. Formation des sulfates particulaires :

Le SO_2 émis dans l'air n'y demeure pas acidifiant. Il va y subir diverses transformations, qui font partie du cycle normal du soufre dans la biosphère.

La conversion du SO_2 en SO_4^{2-} peut se faire :

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

II.6.3.1.*a.* Formation photochimique des sulfates :

On distingue trois étapes de réaction lors de la formation de SO_4^{2-} :

- **Oxydation de SO_2 gazeux par le radical $O\dot{H}$:** [54]

$$SO_2\,(g) + O\dot{H} + M \rightarrow HOS\dot{O}_2\,(g) + M \qquad (II.1)$$

(Les radicaux $O\dot{H}$ se forment dans la troposphère par voie photochimique :

$$O_3 + h\nu \xrightarrow{(280<\lambda<310nm)} O\,(^1D) + O_2 \qquad (II.2)$$

$$O\,(^1D) + H_2O \rightarrow 2O\dot{H}) \qquad (II.3)$$

($O\,(^1D)$: atome d'oxygène à l'état excité)

- **Oxydation du radical formé par O_2 :**

$$HOS\dot{O}_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow H\dot{O}_2\,(g) + SO_3\,(g) \qquad (II.4)$$

- **Dissolution du SO_3 gazeux et formation de H_2SO_4 :**

$$SO_3\,(g) + H_2O\,(g) + M \rightarrow H_2SO_4\,(g) + M \qquad (II.5)$$

La réaction (II.6) permet de régénérer le radical $O\dot{H}$. En milieu pollué, en présence de NO, il se forme du NO_2 qui se photolyse en ozone.

$$H\dot{O}_2 + NO \rightarrow NO_2 + O\dot{H} \text{ (regeneration de } O\dot{H}) \quad \text{(II.6)}$$

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{(290<\lambda<430nm)} NO + \dot{O} \quad \text{(II.7)}$$

$$O_2 + \dot{O} + M \rightarrow O_3 + M \quad \text{(II.8)}$$

L'acide sulfurique ainsi généré a une très forte capacité à nucléées en présence de molécules d'eau et à former de nouvelles particules par condensation d'autres espèces de faible volatilité [55].

II.6.3.1.*b.* Oxydation du SO_2 en phase liquide :

On admet de nos jours que c'est l'oxydation hétérogènes en phase aqueuse qui est prépondérante dans la conversion du SO_2 en SO_4^{-2}. La voie photochimique étant plus lente.
La plupart du SO_2 est dissous dans les gouttelettes d'eau [56] :

$$SO_2\ (g) + H_2O\ (l) \rightarrow H_2SO_3\ (l) \quad \text{(II.9)}$$

$$H_2SO_3\ (l) <=> H^+\ (l) + HSO_3^-\ (l) \quad (pka_1 = 1.9) \quad \text{(II.10)}$$

$$HSO_3^-\ (l) <=> H^+\ (l) + SO_3^{2-}\ (l) \quad (pka_2 = 7.2) \quad \text{(II.11)}$$

Le passage d'un état d'oxydation (IV) à un état d'oxydation (VI) peut se faire par réaction avec l'ozone ou H_2O_2 dissous [57] :

$$O_3\ (l) + SO_3^{2-}\ (l) \rightarrow O_2\ (l) + SO_4^{2-}\ (l) \quad \text{(II.12)}$$

$$HSO_3^-\ (l) + H_2O_2\ (l) <=> SO_2OOH^-\ (l) + H_2O\ (l) \quad \text{(II.13)}$$

$$SO_2OOH^-\ (l) + H^+\ (l) \rightarrow H_2SO_4\ (l) \quad \text{(II.14)}$$

Il existe par ailleurs d'autres voies hétérogènes conduisant à la transformation de S(IV) en S(VI) en phase aqueuse, par réaction avec $O\dot{H}$ et $H\dot{O}_2$, les oxydes d'azote ou encore avec O_2 en présence de Fe(III) ou Mn(II), qui sont des éléments traces métalliques émis par les industries (réaction II.15) [58].

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}\ O_2 + H_2O \xrightarrow[Mn]{Fe} H_2SO_4 \quad \text{(II.15)}$$

La figure II.8 résume les principales voies de formation des sulfates troposphérique.

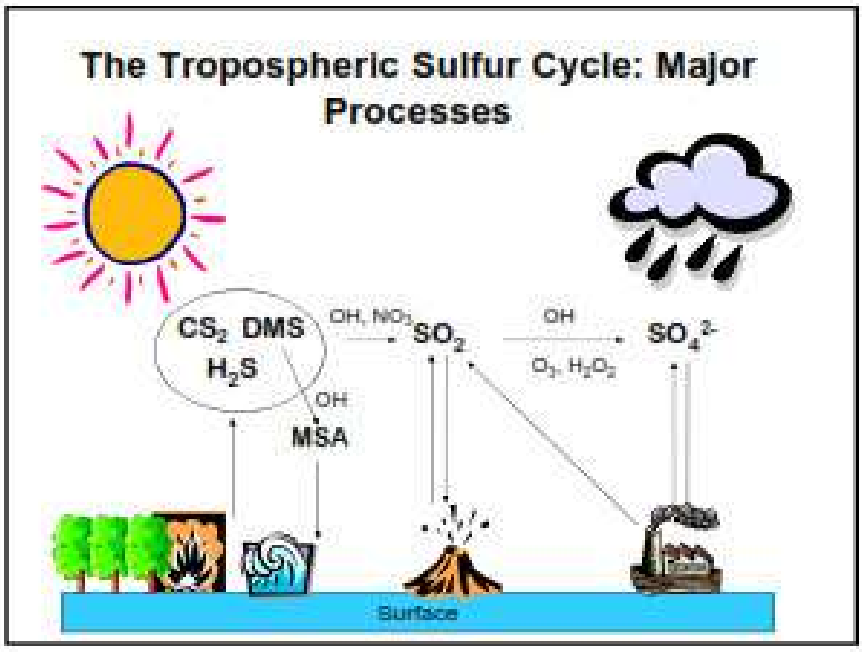


Figure II.8 : les principales voies de formation des sulfates troposphérique [59].
(**DMS:** dimethyl sulfide, **MSA:** methane sulfonic acid).

Le sulfate d'ammonium est ensuite généré à la surface des particules par réaction de H_2SO_4 avec NH_3 gazeux [60] :

$$H_2SO_4\,(l) + NH_3\,(g) \rightarrow NH_4HSO_4\,(s) \qquad (II.16)$$

$$NH_4HSO_4\,(s) + NH_3\,(g) \rightarrow (NH_4)_2SO_4\,(s) \qquad (II.17)$$

II.6.3.2. Formation des nitrates particulaires :

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

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

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

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (II.18)$$

La réaction d'oxydation directe $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ est très lente et ne joue pas un rôle important dans l'atmosphère [61].

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

$$O\dot{H} + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M \quad (II.19)$$

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

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

$$HNO_3 + hv \rightarrow OH + NO_2 \quad (II.20)$$

Est négligeable par rapport au processus de neutralisation-déposition [62-63].

A la tombé du jour et de nuit, lorsque les deux précurseurs NO_2 et O_3 sont en concentration élevée, le NO_2 réagit avec l'ozone pour former le radical $N\dot{O}_3$.

$$O_3 + NO_2 \rightarrow O_2 + N\dot{O}_3 \quad (II.21)$$

L'espèce chimique $N\dot{O}_3$ qui n'est stable que pendant la nuit réagit ensuite avec le NO_2 pour donner l'hemipentoxyde d'azote (N_2O_5).

$$N\dot{O}_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5 \quad (II.22)$$

Le jour la réaction (II.22) est négligeable car le $N\dot{O}_3$ est aisément photolysable :

$$N\dot{O}_3 + hv \rightarrow NO_2 + O \quad (II.23)$$

Au contact avec la vapeur d'eau contenue dans l'air, le N_2O_5 se transforme en acide nitrique [51-52].

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 \quad (II.24)$$

En résumé, la photooxydation du NO_2 en HNO_3 se fait par deux voies (figure II.9) :

- Oxydation du NO_2 par les radicaux OH le jour
- Oxydation du NO_2 par les radicaux libre NO_3 la nuit.

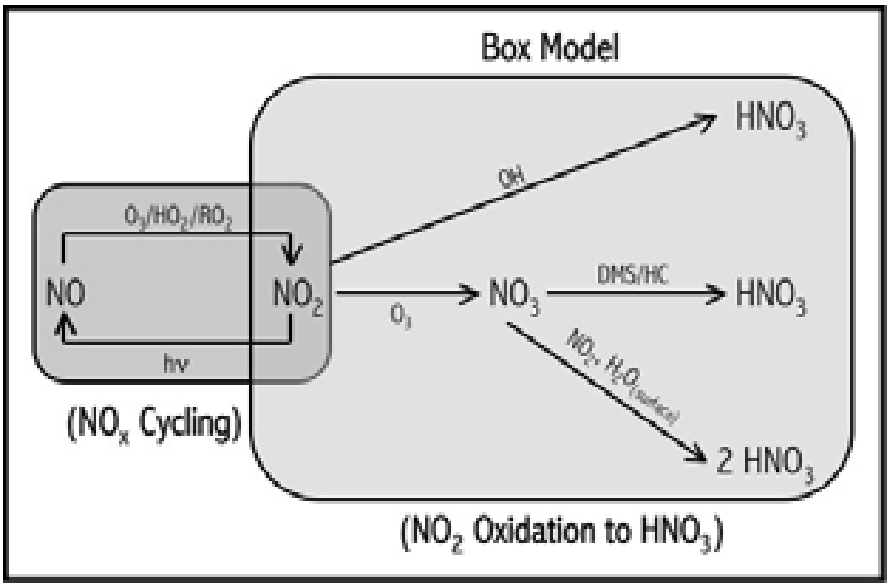


Figure II.9 : Les principales voies de formation des nitrates troposphérique [59].

L'acide nitrique a une pression de vapeur saturante assez élevée et il reste donc préférentiellement en phase gazeuse. Cependant, il peut réagir avec l'ammoniac et former une espèce semi-volatile, le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) [49].

$$NH_3 + HNO_3 <=> NH_4NO_3 \quad (II.25)$$

Les concentrations de NH_4NO_3 sont souvent considérées comme plus élevé pendant la nuit ou bien les périodes plus froides de l'année [64-65].

Nous résumerons en figure II.10 les réactions chimiques possibles permettant la formation des particules fines ($PM_{2.5}$).

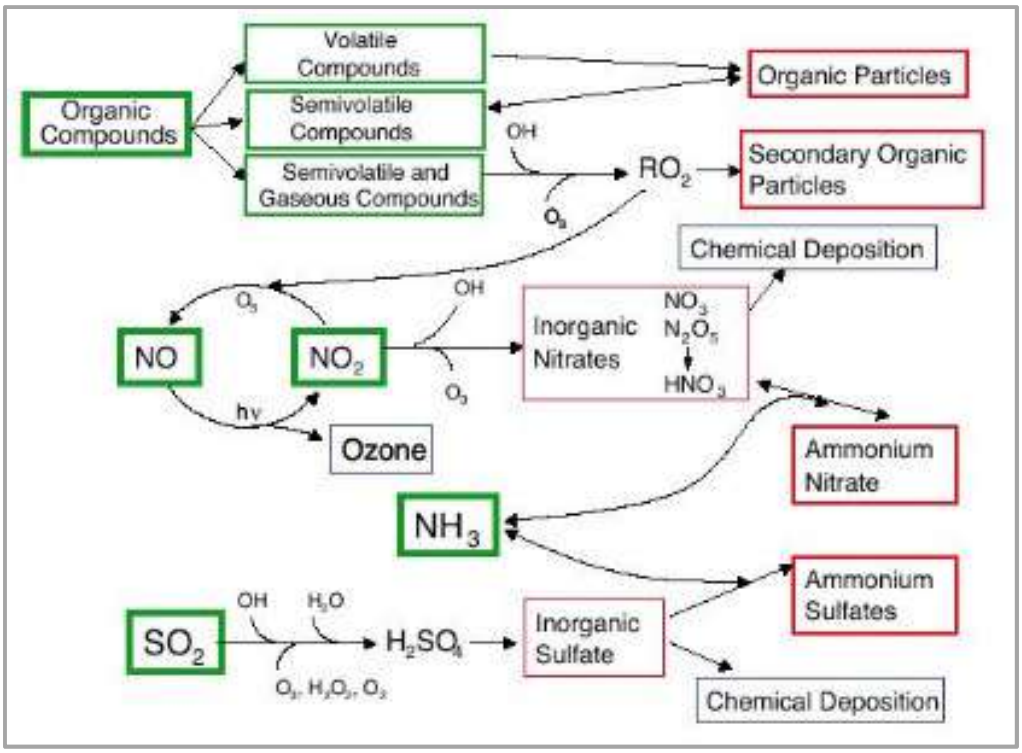


Figure II.10 : Les réactions chimiques atmosphériques permettant la formation des $PM_{2.5}$ [59].

Il est possible de trouver du nitrate dans les particules grossières car l'acide nitrique peut réagir avec les sels de mer et les poussières telluriques calcaires. La thermodynamique est favorable à la formation de sels de nitrate et on a alors les réactions suivantes [49] :

$$NaCl_{(particule)} + HNO_{3\,(gaz)} \rightarrow NaNO_{3\,(particule)} + HCl_{(gaz)} \quad (II.26)$$

$$CaCO_3 + 2\,HNO_{3\,(gaz)} \rightarrow Ca\,(NO_3)_{2\,(particule)} + CO_{2\,(gaz)} + H_2O_{(gaz)} \quad (II.27)$$

$$MgCl_2 + 2\,HNO_{3\,(gaz)} \rightarrow Mg\,(NO_3)_{2\,(particule)} + 2\,HCl_{(gaz)} \quad (II.28)$$

Des réactions similaires sont possibles avec l'acide sulfurique gazeux, cependant, étant donné sa faible volatilité, il a tendance à passer en phase particulaire préférentiellement par simple condensation ou nucléation plutôt que par réactions chimiques [49].

Chapitre III

Effet de l'aérosol acide sur la santé et l'environnement

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

III.1.1. Une taille fine mauvaise pour la santé :

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

Plus les particules sont petites, plus elles peuvent pénétrer profondément dans les voies respiratoires, ce qui augmente les risques sanitaires [32].

Les particules de diamètre supérieur à 10 µm n'ont qu'un faible impact sur la santé, car soit elles se déposent très rapidement sur le sol, soit elles sont arrêtées au niveau du nez et ne pénètrent pas dans l'organisme. Les particules grossières de diamètre compris entre 10 et 2.5 µm sont inhalées et provoquent des pathologies respiratoires. Cependant elles sont arrêtées dans leur progression dans l'organisme par les défenses naturelles des voies respiratoires supérieures et moyennes. Il n'en est pas de même pour les particules fines (diamètre inférieur à 2.5 µm) qui pénètrent au plus profond des voies respiratoires : les alvéoles pulmonaires (Figure III.1) [66].

Plusieurs auteurs [67-74] ont étudié la relation entre les niveaux des particules et les admissions à l'hôpital pour les causes respiratoires et cardiaques.

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

Selon les études sur les épisodes de pollution dans les communautés nord-américaines, il existe des relations importantes entre les concentrations de sulfates (un indicateur brut d'aérosol acide) et les taux de mortalité due à des problèmes respiratoires et le taux de mortalité totale. Les admissions à l'hôpital, ont aussi démontré une corrélation similaire [5].

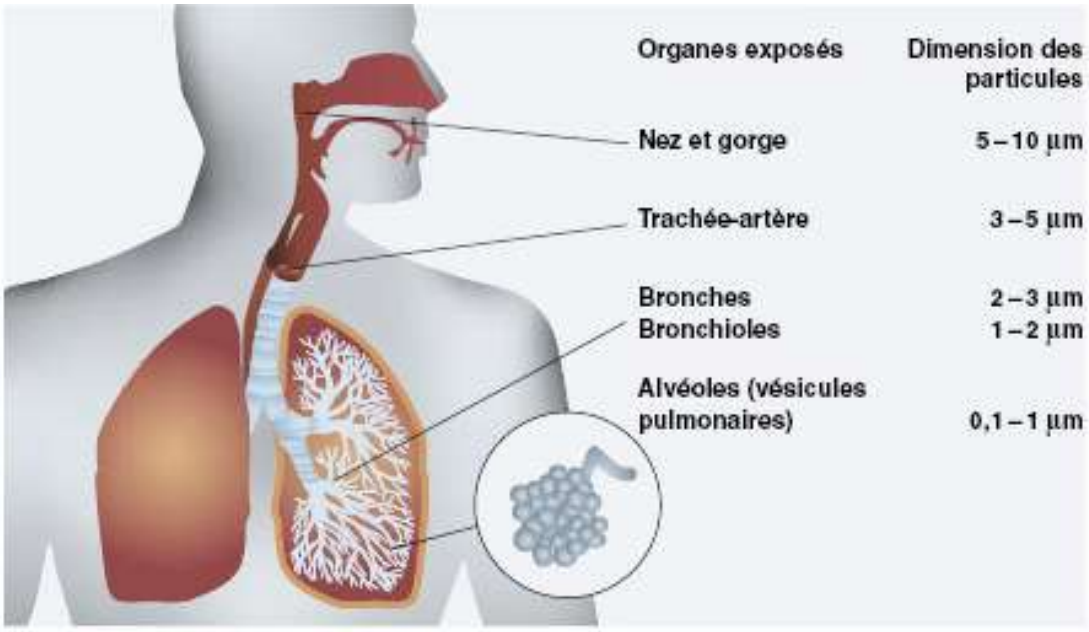


Figure III.1 : Pénétration des particules fines dans le corps humain [75].

Les études effectuées sur l'exposition contrôlée des humains et des animaux ont prouvé la présence de réactions aigués et chronique aux aérosols acides. Lors d'une exposition précise, les sujets humains ont présenté un rétrécissement des voies aériennes, en particulier chez les personnes plus sensibles souffrant d'asthme ou dont la sensibilité des voies aériennes est plus prononcée. D'autres données indiquent qu'une exposition chronique peut contribuer au développement des bronchites chroniques [5].

Les enfants, les asthmatiques et les personnes ayant des voies aériennes extrêmement sensibles sont les plus prédisposés. On dénote une augmentation des symptômes respiratoires ainsi qu'une diminution plus importante des fonctions pulmonaires chez ces personnes lorsqu'elles sont exposées à des concentrations élevées d'aérosols acides ambiants. On en connait peu sur les risques encourus par les personnes souffrant de maladie chronique d'obstruction des voies aériennes [5].

Un exercice vigoureux fait conjointement avec la pollution acide peut être un autre facteur aggravant dû en grande partie à l'augmentation de la ventilation, donc à l'augmentation de la dose d'irritant véhiculé à la surface des membranes des voies aériennes. Le risque est probablement plus grand pour ceux qui travaillent ou font énormément d'exercice dehors [5].

Les gens qui souffrent de problèmes respiratoires, plus particulièrement les asthmatiques, ont une fonction pulmonaire modifiée lorsqu'ils sont exposés à des concentrations relativement faibles d'aérosols acides-des concentrations qui se situent auteur de 60 à 100 $\mu g/m^3$ [5].

Ensemble, les aérosols acides et l'ozone entrainent des changements mesurables dans les poumons, ils diminuent principalement leur capacité de se débarrasser eux-mêmes des toxines et des autres irritants. Ces polluants diminuent également la résistance des poumons aux infections respiratoires courantes telles que des rhumes et des pneumonies [5].

Les aérosols acides les plus fréquents correspondent aux ions sulfates (SO_4^{2-}) et bisulfates (HSO_4^-). Le potentiel irritant des sulfates repose sur l'acidité de l'aérosol, c'est-à-dire sa concentration en ions H^+. Il va donc en décroissant, de l'acide sulfurique (H_2SO_4) qui a un pH de 1,8 au sulfate acide d'ammonium (NH_4HSO_4) et au sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$) issus de la neutralisation par les traces d'ammoniac présentes dans l'atmosphère ou dans le tractus respiratoire. H_2SO_4 et ces sels, qui ont un diamètre aérodynamique généralement inférieur à 1 µm, constituent une fraction majeure des particules respirables trouvées dans l'air ambiant.

Le rôle de l'aérosol acide sur les réponses des voies aériennes n'est pas encore établi. Toutefois, l'inhalation des sulfates les plus acides. H_2SO_4 (pH = 1,8) et NH_4HSO_4 (pH = 2,2) induit une bronchoconstriction significative tandis que les sulfates les moins acides ne provoquent aucun changement significatif de la fonction pulmonaire. L'oxyde de zinc majore le caractère irritant de H_2SO_4. L'inhalation de particules submicroniques d'acide sulfurique à moins de 100 $\mu g/m^3$ n'engendre aucun effet sur la fonction pulmonaire de sujets sains, au repos ou soumis à un exercice intermittent pendant 4 heures [27].

Des symptômes (toux, irritation de la gorge) peuvent apparaitre après combinaison d'un exercice intermittent et d'une exposition à des concentrations plus élevées de H_2SO_4, 500 voir 1000 $\mu g/m^3$. Toutefois, d'autres essais menés avec une concentration de 1000 $\mu g/m^3$ d'H_2SO_4 n'ont trouvé aucune altération significative de la fonction pulmonaire. Plusieurs études évoquent la possibilité de réponses retardées, survenant 12 à 24 heures après une exposition aux aérosols acides. Les chutes de la fonction pulmonaire enregistrées 3 heures après l'exposition à 1000 $\mu g/m^3$ d'H_2SO_4 sont plus importantes qu'immédiatement après l'exposition. Des scores accrus de gravité des symptômes sont relevés une semaine après l'exposition [27].

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

Il a constaté une augmentation du taux d'hospitalisation pour maladies respiratoires et cardiaques avec la concentration croissantes des sulfates. Le tableau III.1 résume les taux moyens d'hospitalisations journalières pour des niveaux choisis de sulfates correspondant aux niveaux-moyens observés dans les quatre groupes comportant 50 %, 25 %, 15 % et 10 % de tout le nombre d'observations.

Tableau III.1 : Taux d'hospitalisation quotidienne par millions de population correspondant aux niveaux choisis de sulfates 1983-1988 à l'Ontario et au Canada [76].

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

III.1.3. Absence de seuil sécuritaire :

Les recherches effectuées jusqu'à maintenant n'ont pas permis de déterminer une concentration seuil au-dessous de laquelle les particules n'affectent pas la santé cardiorespiratoire. Des effets sur la santé ont été observés en présence de concentrations très faibles de particules, et ces effets augmentent constamment à mesure qu'augmente la concentration. Il est donc impossible d'établir un seuil sécuritaire auquel la population cesse d'être exposée au risque de troubles respiratoires dus aux particules. L'absence d'un tel seuil en matière de santé humaine et de qualité de l'air a aussi été constatée pour d'autres polluants atmosphériques, comme le benzène. L'exemple suivant, tiré d'une étude de santé Canada sur l'effet des particules de sulfates (et, indirectement, sur l'effet des particules ($PM_{2.5}$), montre que l'effet sur la population est observable jusqu'aux concentrations les plus faibles [32].

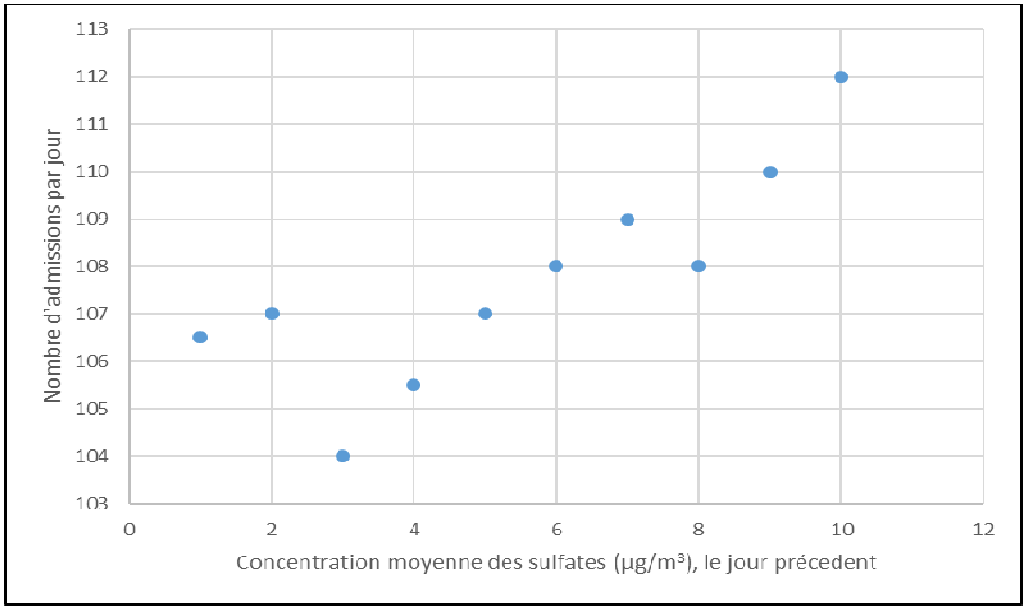


Figure III.2 : Hospitalisation pour troubles respiratoires [32].

III.1.4. Effets à long terme d'une exposition au PM_{10}, au SO_2 et à l'aérosol acide :

Les données sont ici beaucoup moins nombreuses. Néanmoins, quelques études suggèrent un impact sanitaire à moyen ou long terme d'une exposition chronique, sur plusieurs années, à des niveaux élevés de pollution atmosphérique, sans toutefois que l'on puisse clairement isoler les rôles respectifs du SO_2, des particules ou de l'aérosol acide. En Suisse, l'étude SAPALDIA (SwissStudy on Air Pollution And Lung Diseases in Adults) portant sur 10000 adultes de 8 zones, montre une augmentation de la prévalence de dyspnée et des symptômes de bronchite chronique, ainsi qu'une baisse des performances ventilatoires en relation avec une augmentation de la moyenne annuelle de SO_2 et des PM_{10}, l'effet le plus important étant à relier aux PM_{10} [77].

L'association entre morbidité et concentrations élevées d'aérosols acides a été suggérée ans l'étude dite « des six villes ». Dans ces agglomérations de l'Est des Etats-Unis, il a été mis en évidence un lien statiquement significatif entre les niveaux ambiants de pollution particulaire auxquels les 8000 enfants étudiés étaient soumis et la prévalence de symptômes respiratoires, bronchite et toux chronique [27].

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

En ce qui concerne la mortalité, l'analyse de la survie sur 14 à 16 ans des 8111 adultes participant à l'étude indique une augmentation de 26 % de l'ensemble des décès et de 37 % des décès par cause cardio-pulmonaire, entre la ville la moins polluée et la plus polluée, notamment au regard des sulfates particulaires [27].

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

III.2.1. Effets sur la visibilité :

La baisse de visibilité est un des effets les plus sensibles de l'extinction de la lumière par les polluants atmosphériques. Elle entraine une perte esthétique et peut gêner la circulation aérienne. L'observation psychophysique par des observateurs humains et les mesures électrooptiques permettent de décrire de manière satisfaisante la visibilité et ses variations [78].

La visibilité ou plus précisément la portée visuelle, peut être définie comme la distance maximale au-delà de laquelle les objets ne sont plus discernables de leur environnement. La portée visuelle dépend de plusieurs paramètres : acuité visuelle, brillance, contraste apparent des objets etc. …lesquelles sont fonction de l'atténuation progressive des radiations lumineuses du fait de l'absorption et de la diffusion par les gaz et les aérosols. La portée visuelle s'étend habituellement de la dizaine à la centaine de kilomètres et peut dépasser 300 kilomètres dans les conditions très favorables [78].

De très nombreuses études ont été menées, en particulier aux Etats-Unis, pour établir les liens entre la transparence de l'air et les caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol en milieu urbain ou naturel. Ces études montrent que les variations de visibilité sont généralement bien corrélées à la masse totale d'aérosol dans l'air, les aérosols étant les principaux responsables des baisses de visibilité dans l'atmosphère, notamment dans les villes ou leur part de responsabilité peut dépasser 70 %. Les baisses de visibilité dues aux particules affectent principalement les agglomérations du fait de la densité des activités humaines, mais elles peuvent aussi toucher des zones éloignées de sources de pollution en raison du transport à long distance des effluents et des aérosols générés par conversion gaz-particules [78].

Parmi les aérosols, les sulfates sont habituellement les principaux composés qui interviennent dans les baisses de visibilité, ceux-ci étant majoritaires dans un domaine granulométrique qui est optiquement très actif. Les nitrates, les composés organiques et les particules de carbone interviennent aussi dans l'extinction de la lumière, mais généralement moins fortement. Dans le bassin de Los Angeles par exemple, il a été calculé que les sulfates

interviennent pour 40 % dans les baisses de visibilité par les aérosols, la plus part des nitrates et d'autres composés étant de l'ordre de 30 %. Ces proportions variant dans le temps et dans l'espace en fonction des conditions de dispersion, de la composition chimique et surtout de l'humidité qui influe sur la taille des particules et leurs propriétés optiques.

Dans de nombreux cas, il est apparu que la mesure de la transparence de l'atmosphère constituait un moyen simple et élégant permettant de déterminer le contenu de l'air en poussière, voir sa composition chimique en sulfates et nitrates [79].

Dans les aérosols continentaux d'une concentration moyenne de 35 $\mu g/m^3$, on trouve environ 15 à 30 pour cent de sulfates. Alors qu'un aérosol marin moyen à 1 $\mu g/m^3$ contient 30 à 60 pour cent de sulfates. Cette proportion de sulfates est suffisante pour rendre l'aérosol hygroscopique aux taux courants d'humidité relative, ce qui entraine assez souvent la formation d'un aérosol optiquement actif [78,80-81].

III.2.2. Effets des particules sur les animaux :

L'intoxication se traduit par l'introduction dans l'organisme animal de certaines substances toxiques supportées par des particules et après une exposition plus ou moins longue. L'arsenic, le plomb et le sélénium sont toxiques pour les animaux. Ils se produisent certains symptômes au niveau du système nerveux, de l'appareil respiratoire et du tube digestif [82].

Les poussières alcalines provenant des composés du calcaire dans les cimenteries peuvent provoquer des troubles chez les animaux par des lésions du tube digestif et modification du pH [81].

III.2.3. Effets des particules sur les végétaux :

Les végétaux sont exposés de manière durable à la pollution atmosphérique. Dans certaines recherches, ils sont d'ailleurs utilisés comme bio-indicateurs (lichens par exemple). Ils peuvent être l'objet d'atteintes aigues telles que nécroses et d'atteintes chroniques telles que troubles de croissance. A part les forêts, la pollution de l'air touche aussi les céréales et les plantes agricoles, comme les pois, les épinards et le trèfle. Certaines espèces d'arbres fruitiers sont également très sensibles ; c'est le cas par exemple des abricotiers. Les végétaux sont exposés à la fois à l'action des polluants en suspension dans l'atmosphère, aux retombées sèches de poussières et de métaux et aux dépôts acides. Ils sont atteints directement par le

feuillage et aussi indirectement par l'intermédiaire du sol (lessivage d'éléments nutritifs) [83-84].

Bien que chaque polluant ait un effet spécifique, ce sont surtout les retombées acides qui sont dangereuses pour les végétaux. La couche protectrice des feuilles et des aiguilles peut subir des lésions visibles, telles que fentes et augmentation de la taille des pores. L'eau de pluie ruisselant à l'intérieur des forêts présente un pH inférieur à celui des pluies en terrain découvert. La base du tronc est ainsi fortement atteinte.

L'augmentation de l'acidité des sols peut entraîner des lésions aux radicelles des arbres et se répercuter sur l'activité des micro-organismes, comme les bactéries de l'azote par exemple.

En tant qu'oligo-éléments, les plantes ont besoin de composés métalliques à base de cuivre, fer, zinc ….etc. mais une accumulation de ces métaux équivalent à un empoisonnement.

L'obstruction des stomates par les particules fines contribue aussi au dépérissement [83-84].

III.2.4. Effets des particules sur les matériaux :

Les dégradations des matériaux, (métaux, pierres, peintures, tissu, cuir, plastiques, caoutchouc, papiers…), utilisés dans différentes fonction (bâtiment, grands équipements, matériels mécaniques et électroniques, revêtements…) dues aux particules solides peuvent se produire par abrasion, salissure et corrosion. Ce phénomène se produit par les substances oxydantes et acides supportés par les particules solides [85].

Les peintures peuvent être assombries par les dépôts des particules solides noires. Les surfaces fraîchement peintes sont généralement collantes et retiennent les particules [85].

A côté de la corrosion des matériaux, une autre forme d'impact de la pollution atmosphérique sur le cadre bâti est constituée par le phénomène de salissure de la surface des matériaux du fait des dépôts de particules. Les particules fines, et notamment les particules émises par les moteurs diesel, paraissent particulièrement efficaces et ils peuvent s'infiltrer à l'intérieur des habitations provoquant la salissure des murs, plafonds, tapis, …etc. Cette dégradation de la bâtie (bâtiment, monuments historiques,…) est l'effet le plus visible [85].

III.2.5.Effet des aérosols sur le climat :

Les particules d'aérosols influencent le bilan radiatif terrestre en diffusant et en absorbant le rayonnement terrestre incident (effet direct), et en modifiant les propriétés radiatives et la durée de vie des nuages (effet indirect). La combinaison de l'action directe et indirecte sur le rayonnement solaire va dans le sens d'un refroidissement de la Terre (forçage radiatif négatif), puisqu'il y a moins d'énergie arrivant au sol. L'action sur le rayonnement infrarouge, par contre, a un effet comparable aux gaz à effet de serre (un forçage radiatif positif).La Figure III.3, résume les différentes valeurs attribuées aux divers forçages (le forçage radiatif dû aux aérosols est estimé en moyenne à-1.3 $W.m^2$), en leur attribuant un niveau de connaissances qualitatif (LOSU: Level Of Scientific Understanding) [86].

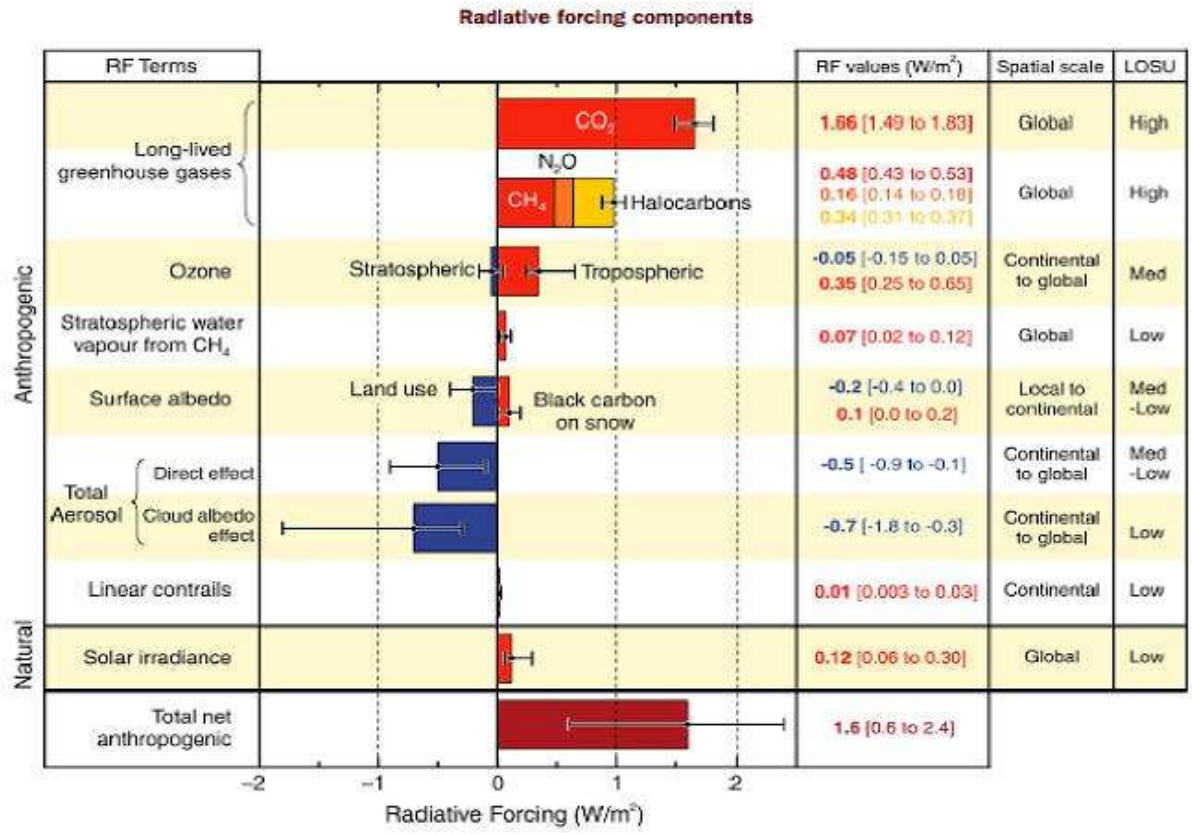


Figure III.3 : Estimations des forçages radiatifs des différents composants de l'atmosphère et incertitudes associées [86].

Chapitre IV

Techniques de mesure, d'échantillonnage et d'analyse des particules en suspension

IV.1. Aperçu sur les principales techniques et méthodes de mesure et d'analyse des particules en suspension :

L'étude de la pollution de 1'air par les particules en suspension comprend généralement les étapes suivantes [87] :

- L'échantillonnage et le prélèvement des particules sur filtres appropriés
- La mesure de la teneur atmosphérique en particules

Lorsque les techniques de prélèvement utilisées le permettent, une étude plus poussée permettra d'aborder :

- La détermination du spectre granulométrique (taille, nombre et répartition)
- L'analyse des composés toxiques qui sont associés aux particules en suspension

IV.1.1. Echantillonnage de l'air :

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

La méthode de collection sur filtre a été particulièrement développée pour la mesure de la concentration massique et de la composition chimique de l'aérosol. Son principe est de recueillir sur un média filtrant un échantillon représentatif de l'aérosol en suspension [88].

L'échantillonneur est généralement composé d'une tête de prélèvement (par exemple un cyclone) qui permet de sélectionner une ou plusieurs granulométries, d'une porte filtre renfermant le média filtrant (filtre), d'un dispositif de mesure du débit et d'un système de pompage (Figure IV.1) [88].

La tête de prélèvement est un dispositif destiné à éliminer du flux d'air échantillonné les particules d'un diamètre (aérodynamique) supérieure au diamètre de coupure du dispositif. Elle peut être utile pour simplement éliminer les insectes ou les gouttes de pluie ou de brouillard indésirables [88].

Une sélection en dimension de l'aérosol peut être effectuée en interposant, entre l'entrée du dispositif et le filtre de collection, un système spécialement dimensionné pour assurer une classification en taille qui permettra de reproduire une fraction conventionnelle de l'aérosol prélevé. Les systèmes couramment utilisés sont les élutriateurs, les impacteurs et les cyclones [88].

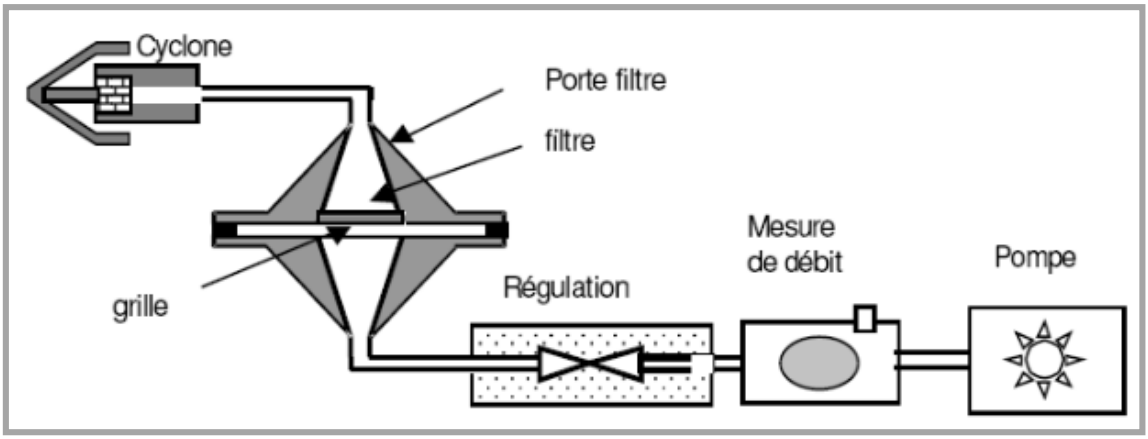


Figure IV.1 : schéma des différents éléments d'un dispositif de collection par filtration [88].

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

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

Quel que soit le mode d'échantillonnage utilisé, le rendement granulométrique des particules en suspension n'est égal à 100 % que pour les tailles approximativement inférieures à 3 µm. Au-delà de cette dimension, l'efficacité de la collecte des divers dispositifs est influencée, aussi bien, par les conditions météorologiques, en particulier la vitesse du vent, que par les conditions de prélèvement telles que le débit d'aspiration, la position et les conceptions du dispositif de captage [87].

Il n'existe pas d'instrument idéal capable de mesurer à la fois la masse, les dimensions et la nature des particules. Diverses méthodes permettent de mesurer une partie seulement de leurs caractéristiques.

Comme il n'existe pratiquement pas d'échantillons de référence pour les particules, il est très difficile d'effectuer en laboratoire des évaluations des divers instruments de mesure de particules comme cela est couramment pratiqué sur les appareils d'analyse de gaz.

Généralement, l'échantillonnage se fait avec ou sans fractionnement granulométrique, ce qui donne lieu à trois catégories de prélèvement [82, 89] :

- Les prélèvements sans coupure granulométrique spécifique : Ce sont des méthodes dites intégrales qui collectent ou mesurent les aérosols sans dimension
- Les prélèvements avec coupure granulométrique

- Les prélèvements avec fractionnement granulométrique, ou méthodes discrètes qui collectent ou mesurent les aérosols sélectivement, en fonction de leur dimension.

IV.1.1.1. Les prélèvement sans coupure granulométrique spécifique :

Il s'agit de capter toutes les poussières en suspension jusqu'à 30 µm ou plus. Selon le débit d'aspiration choisi, on enrichit ou non le prélèvement avec les particules de diamètre supérieur à 10 µm.

On distingue, dans cette catégorie, selon la taille et la nature des particules, trois modes de prélèvement [83, 90] :

IV.1.1.1.*a.* Les Fumées Noires : (FN ; « Black Carbon-BC ou Black Smoke-BS)

Cette méthode est utilisée en principe, pour la collecte des particules fines de taille inférieure à 5 µm qui sont collectées avec une grande efficacité.

L'échantillonnage est pratiqué à débit relativement faible (environ 80 l/h).

L'analyse ultérieure du filtre est effectuée par réflectomètre. Celle-ci consiste à mesurer le degré de noircissement du filtre collecteur par référence à une échelle de gris étalons. Une courbe de calibration fournit une correspondance entre la noirceur du dépôt et la masse des particules déposées.

Cette méthode est généralement utilisée pour les prélèvements de particules issues de la combustion de fuel et du charbon et pour les suies émises par le trafic routier diesel.

La durée de prélèvement est généralement de 2 heures. L'indice de fumée noire est donné en $\mu g/m^3$.

Les mesures de fumées noires bénéficient en occident d'un historique important. De nos jours cette technique est de plus en plus remplacée par celle des PM_{10} qui est plus représentative [83, 90].

IV.1.1.1.*b.* Méthode de prélèvement sur filtres ouvert à débit moyen :

Dans ce cas, les prélèvements sont effectués par aspiration de l'air et la rétention des particules sur filtre ouvert de 47 mm de diamètre. Le débit d'aspiration est de l'ordre de 1,5 m^3/h. la durée d'échantillonnage est de 24 heures ou plus.

La méthode donne la teneur des particules totales en suspension, les TSP, qui en général, est supérieure à celle des fumées noires.

Les particules fixées sur le filtre peuvent servir d'échantillons pour d'autres analyses [83, 90].

IV.1.1.1.*c.* Méthode de prélèvement à très fort débit :

La méthode utilise, comme la précédente, la rétention des particules sur filtre.

Toute fois les appareils sont dotés d'une pompe d'aspiration d'un très fort débit de l'ordre de 60 à 100 m^3/h. Ces appareils portent le nom de High Volume Sampler, HVS.

Comme dans la méthode précédente ils donnent les TSP et peuvent avoir une efficacité de collecte des particules de diamètre supérieur à 10 μm qui atteint jusqu'à 25 % pour les grosses particules de 30 μm.

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

Les modes de prélèvement à débit moyen et par HVS sont largement utilisées de nos jours [89, 91]

IV.1.1.2. Prélèvement avec coupure granulométrique :

IV.1.1.2.*a.* Mesure des PM_{10} :

II s'agit d'un équipement doté d'une tête, qui par sa conception, ne 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 μm. Il s'agit ici de collecter uniquement les particules en suspension inspirables, c'est-à-dire, la fraction trachéobronchique et alvéolaire.

L'appareil le plus connu de nos jours et qui est accepté comme référence, est le HVS-PM-10 de la firme américaine Andersen. C'est un HVS équipé d'une entrée sélective pour la collecte des particules < 10 μm [89].

En principe, tout appareil destiné à l'étude des TSP peut également être utilisé pour l'analyse des PM_{10}, si toute fois la tête de prélèvement TSP est remplacée par une tête certifiée PM_{10}. Toute fois et pour permettre des études comparatives, les méthodes de prélèvement ont été perfectionnées et surtout standardisées.

En plus de la technique HVS-PM-10 qui demeure une méthode manuelle (changement manuel du filtre collecteur à intervalles de temps réguliers), il existe deux autres méthodes

automatisées qui de nos jours équipent la majorité des réseaux de surveillance. Il s'agit de la jauge bêta et de l'appareil TEOM [89-90].

IV.1.1.2.*b.* La jauge à absorption bêta :

Cette méthode consiste à mesurer l'atténuation d'un rayonnement bêta constitué d'électrons d'énergie 0,01 à 0,1 MeV ayant traversé un filtre chargé de particules (source radioactive C14). Les particules sont collectées par filtration ou impaction sur un filtre approprié.

Le filtre, après prélèvement est placé entre un émetteur de rayonnement bêta et un détecteur qui compte le nombre d'électrons qui ont traversé le filtre.

La masse des particules déposées sur le filtre est d'autant plus grande que le nombre d'électrons qui traversent le filtre est faible.

La mesure consiste à calculer la variation d'absorption entre le filtre vierge et celui chargé du dépôt de particule [92].

L'absorption du rayonnement bêta est indépendante de la nature des particules déposées sur filtre. Par cette méthode, les particules collectées ne peuvent pas faire l'objet d'analyse au laboratoire.

Dans cette méthode, des erreurs peuvent se produire, si la taille des particules est importante, si le dépôt n'est pas homogène ou si l'aérosol est composé de particules de poids atomiques élevés [92].

IV.1.1.2.*c.* Microbalance oscillante (TEOM) :

Cette méthode repose sur le principe suivant : « Un cristal piézoélectrique, quand il est soumis à une pression, développe des charges électriques. Le quartz, qui est un corps piézo-électrique, vibre à une fréquence propre très précise qui peut être mesurée avec une grande précision s'il est placé dans un circuit oscillant approprié. Si l'on dépose une masse supplémentaire telle que des aérosols, sur la surface active du cristal, on observe une décroissance de la fréquence d'oscillation en fonction de la masse ajoutée. Cette propriété a été mise en œuvre dans de nombreux dispositifs commerciaux appelés « balance à quartz ». Ces dispositifs permettent, avec un temps de réponse très court, la mesure de masses très faibles.

C'est sur cette base que fonctionne l'appareil Tapered Elément Oscillating Microbalance TEOM (microbalance à élément conique oscillant) qui consiste à mesurer les variations de

fréquence de vibration d'un élément oscillant maintenu à la température de 50 °C et sur lequel les particules prélevées se sont déposées. Dans ce dispositif on peut avoir les teneurs instantanées.

Toutefois, le maintien du dispositif à une température-élevée de 50 °C afin de réduire l'effet négatif des variations thermiques sur la microbalance, induit une volatilisation de particules peu stables (nitrates d'ammonium, composés organiques) et donc- une sous-estimation de la concentration massique des particules fines. Par ailleurs, et comme pour la jauge bêta, la méthode TEOM ne permet pas une analyse ultérieure des particules.
Le TEOM et la jauge bêta travaillent en continu et permettent de mettre en évidence d'éventuels pics de pollution [91].

IV.1.1.3. Les prélèvements avec fractionnement granulométrique :

Ce sont des méthodes qui permettent une séparation plus fine des particules inspirables.

La sélection des particules en classe granulométrique se fait par impaction d'où le nom d'impacteur.

Les impacteurs virtuels ou dichotomes travaillent à débit moyen (1,7 m^3 /h) et permettent d'avoir deux classes granulométriques : la fraction alvéolaire ($d < 2{,}5\mu m$) et la fraction trachéobronchique ($2{,}5 < d < 10\ \mu m$).

Les impacteurs à cascade sont équipés de 5 à 7 niveaux d'impaction (Figure IV.2) et permettent d'avoir 5 à 7 fractions granulométriques (de 0 à 1 µm, de l à 2,5 µm etc...). Ces cascadeurs travaillent à débit fort (30 à 60 m^3/h) [87].

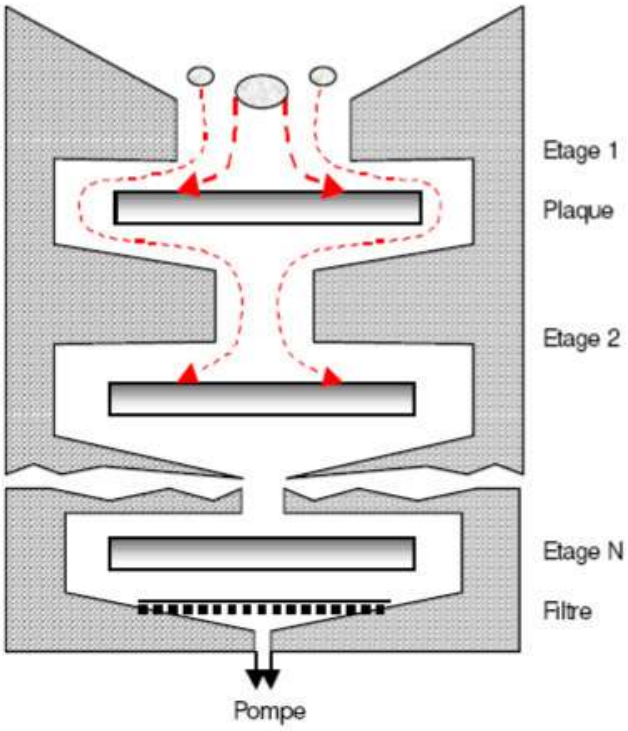


Figure IV.2 : Schéma de principe d'un impacteur en cascade [93].

L'appareil le plus connu est le HVS-PM-10 équipé d'un impacteur d'Andersen. Il est considéré comme référence par l'agence américaine EPA [87].

Nous résumons dans le tableau IV.1 les principales méthodes de prélèvement utilisées pour l'échantillonnage des particules en suspension.

Tableau IV.1 : Principales méthodes d'échantillonnage de la matière particulaire en suspension.

Dispositif de prélèvement	**Sélection granulométrique**	**Nombre de fractions**	**Diamètre de particules (µm)**	**Débit (m^3/h)**	**Durée d'échantillonnage (h)**	**Principe de la mesure**	**Analyse ultérieur des particules**
Sans tête (fumée noire)	Non	1	0-5	< 1	24 h	Réflectométrie	Non
Sans tête (TSP)	Non	1	0.1 à 20-30	1.5	24 h	Gravimétrie	Oui
HVS (TSP)	Non	1	0.1 à 20-30	66 à 100	24 h	Gravimétrie	Oui
HVS-PM10	Oui	1	< 10	66 à 100	24 h	Gravimétrie	Oui
Jauge-beta	Oui	1	< 10	1.5	5 mn-24 h	Radiométrie	Non
HVS-PM-10 Impacteur à cascade	Oui	2 à 7	< 10	34 à 68	24 h	Gravimétrie	Oui
TEOM	Oui	1	< 10	1	5 mn-24 h	Fréquence de vibration	Non

IV.1.2. Les filtres et membranes de rétention :

Les filtres utilisés dans la collection des particules en suspension doivent remplir trois conditions [27] :

- Une efficacité de collection d'au moins 99% pour les particules de diamètre égal 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 des composés métalliques que véhiculent les poussières.

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

IV.1.2.1. Les filtres en fibre en de verre :

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

L'hygroscopicité des filtres en fibre de verre est faible.

L'inconvénient majeur de ces filtres provient du fait qu'ils contiennent divers éléments métalliques à des teneurs variables. Dans ce contexte, les éléments les plus gênants sont le zinc et le fer qu'on retrouve lors de la minéralisation des filtres à des teneurs élevées. La teneur des filtres **Gelman** type A et **Whatman** GF-A contiennent plus de 50 µg Zn/cm^2 [94].

IV.1.2.2. Les filtres membranes :

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

Les filtres membranes les plus utilisés pour la collecte des particules ont une porosité supérieure à 0,8 µm. Ces fibres sont plus hygroscopiques que les filtres en fibres de verre, mais présentent l'avantage d'avoir des teneurs extrêmement faibles en éléments métalliques.

Leur inconvénient est qu'ils présentent une forte résistance à l'écoulement de façon qu'on ne puisse pas les utiliser dans les HVS pour les prélèvements à fort débit.

Avec les deux types de filtres (filtres en fibres de verre et filtres membranes) on recueille avec une bonne efficacité même les particules très fines de 0,1 µm de diamètre [94].

IV.1.3. Les artefacts observés dans le prélèvement des sulfates et nitrates atmosphérique :

Le prélèvement des particules en vue de l'étude des sulfates et nitrates n'est pas une opération simple car plusieurs études ont mentionné l'existence d'artefacts c'est-à-dire la formation accidentelle ou artificielle de sulfates et de nitrates sur le média filtrant de façon que la teneur mesurée ne correspond pas à la teneur réelle existant dans l'atmosphère [3].

- **Cas des sulfates :**

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

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

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

- **Cas des nitrates :**

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

L'interférence négative sur le NO_3^- est causée vraisemblablement par la réaction du H_2SO_4 recueilli dans l'échantillon avec les particules de NO_3^- pour dégager du HNO_3 ainsi que par la volatilisation d'une certaine quantité de NH_4NO_3 recueilli dans l'échantillon [3, 95-97].

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

IV.1.4. Analyse des particules en suspension :

La diversité des substances qui peuvent constituer les particules en suspension dans l'atmosphère rend difficile leur mise en évidence. Mais il existe des méthodes plus au moins développées qui permettent de déterminer certains constituants ainsi que leur concentration, après une préparation préliminaire de l'échantillon [98-99].

Le tableau IV.2 donne les différentes méthodes d'analyse de chaque polluant :

Tableau IV.2 : les méthodes d'analyse des polluants [100].

Polluants	**Méthode d'analyse**
Composante acide	-La chromatographie ionique -La spectrométrie UV visible
Composante organique contenant les HAP	-La chromatographie liquide haute performance (CLHP) -La chromatographie en phase gazeuse (CPG)
Eléments métalliques	-La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) -L'analyse par activation neutronique (NAA) -La spectrométrie de fluorescence X (XRF) -L'analyse par rayons X induits par particules chargées (PIXE)
Carbone élémentaire et carbone organique	-La combustion à différentes températures sous forme de CO_2

Comme notre travail consiste à étudier deux types de polluants véhiculés par les TSP :

- Les métaux lourds
- Les composantes acides (sulfates et nitrates)

On va définir quelques méthodes d'analyse de ces derniers.

IV.1.4.1 Méthodes d'analyse des métaux lourds :

IV.1.4.1.1. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) :

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est-à-dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre.

Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Ça sera le cas si les énergies mises en jeu sont modérées. Cette méthode est utilisée pour l'analyse des métaux dans les échantillons biologiques, métallurgiques, pharmaceutiques et atmosphériques [101].

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le principe suivant [100] :

L'absorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et UV du spectre par les atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique.

L'absorption de chaque élément est spécifique et permet de le déterminer. L'appareil qui permet de mettre en évidence est un spectrophotomètre qui donne l'absorbance de l'élément dosé.

Après la calibration de l'instrument avec des standards de concentrations connues, les mesures des concentrations des éléments sont déterminées par une droite d'étalonnage.

Dans le cas où les échantillons sont liquides ou solides, les atomes ou les ions doivent être vaporisés dans une flamme ou dans un four graphite.

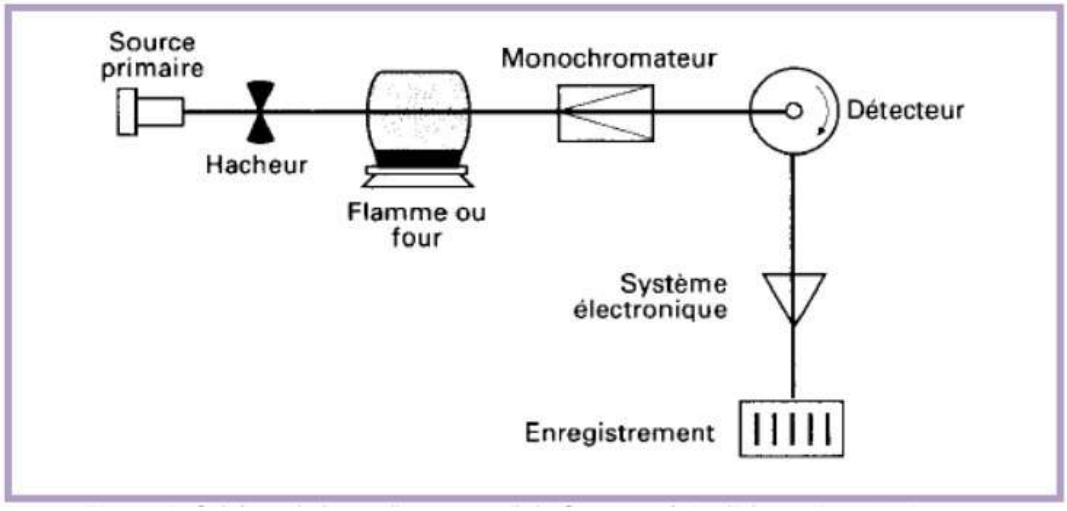


Figure IV.3 : Schéma de base d'un appareil de Spectrométrie d'absorption atomique [100].

IV.1.4.1.2. La spectrométrie par fluorescence X où (XRF : X-Ray Fluorescence) :

Par rapport aux autres techniques d'analyses, comme la Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA), Spectroscopie du Plasma Couplée par Induction (ICPS) et Analyse par Activation Neutronique (NAA), la Spectrométrie par fluorescence X (XRF) présente l'avantage d'être non-destructive, multiéléments, rapide et d'avoir un coût bas [91]. En plus, cette technique fournit une limite de détection uniforme sur une large région du tableau périodique et, elle est applicable dans un large intervalle de concentrations, de 100% jusqu'à quelques parties par million (ppm) [103].

Le principal désavantage est que les analyses sont généralement restreintes aux éléments plus lourds que le fluor.

IV.1.4.1.2.1. Définition de la XRF :

C'est une méthode d'analyse utilisée pour la détection et la quantification des éléments présents dans des échantillons liquides, solides ou en poudre. Elle permet de doser tous les éléments dont le numéro atomique « Z » supérieur ou égal à 13 [104].

IV.1.4.1.2.2. Domaine d'utilisation de la XRF :

Les domaines où la technique XRF peut être utile sont évidemment très nombreux et variés. Elle est plus utilisée dans l'analyse des échantillons biologiques : La matrice biologique est principalement composée de matériaux organiques, les éléments majeurs sont des éléments légers, qui ne donnent aucun signal dans un spectre X [103].

Les domaines d'applications sont regroupés en sept catégories : L'analyse de matériaux (état solide, polymères,...etc.), la biomédecine (échantillons d'origine humaine animale ou végétale), l'archéométrie (objets d'art ou archéologiques), les géosciences (environnement, géologie), les aérosols, les articles techniques et les différentes applications ponctuelles [103].

L'analyse des métaux présents dans les fumées utilise des filtres sur lesquels on récupère les poussières. L'irradiation se fait alors directement sur le filtre [105].

IV.1.4.1.2.3. Principe de la technique :

Le principe de la fluorescence X est montré par la figure IV.4 [105] :

- Un électron des couches internes est excité par un photon de la région des rayons X.
- Pendant le processus de désexcitation, un électron saute d'un niveau d'énergie supérieur pour remplir la lacune ainsi formée. La différence d'énergie entre les deux couches apparaisse comme un rayon X émis par l'atome.
- Le spectre des rayons X accumulé pendant ce processus révèle un certain nombre des pics caractéristiques. Les énergies des pics nous permettent d'identifier les éléments présents dans l'échantillon (analyse qualitative), tandis que les intensités des pics fournissent la concentration relative ou absolue (analyse semi-quantitative ou quantitative).
- Un système typique pour la spectrométrie XRF contient une source de radiation primaire (d'habitude un radio-isotope ou un tube X) et un équipement pour la détection des rayons X secondaires.

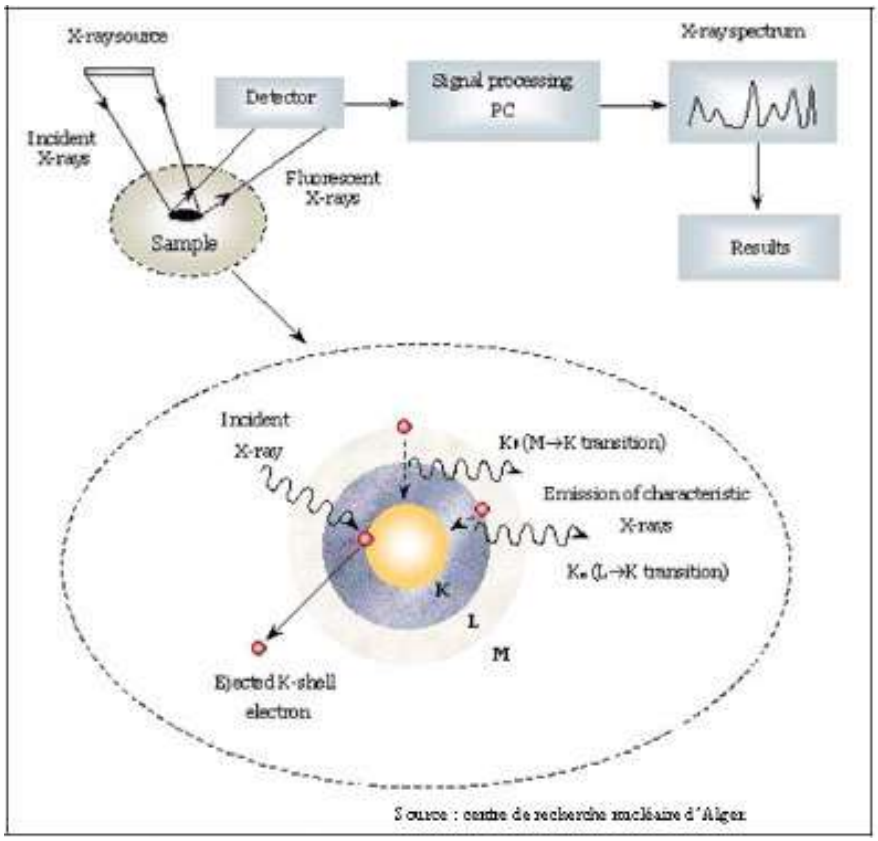


Figure IV.4 : Principe de la spectroscopie par fluorescence X [105].

IV.1.4.1.2.4. Excitation avec les rayons X émis par les isotopes radioactifs :

L'irradiation de l'échantillon se fait d'habitude avec une source radioactive. L'énergie de la radiation primaire doit être plus grande, mais proche de l'énergie de liaison des électrons des couches K ou L de l'atome excité [105].

Les sources radioactives utilisées habituellement sont : Fe-55, Co-57, Cd-109 et Am-241. Elles émettent des rayons X avec des énergies bien définies et, par conséquence, avec ces sources on peut exciter seulement un nombre limité d'atomes. Pour analyser un nombre plus grand d'éléments, il faut utiliser une combinaison de sources radioactives [105].

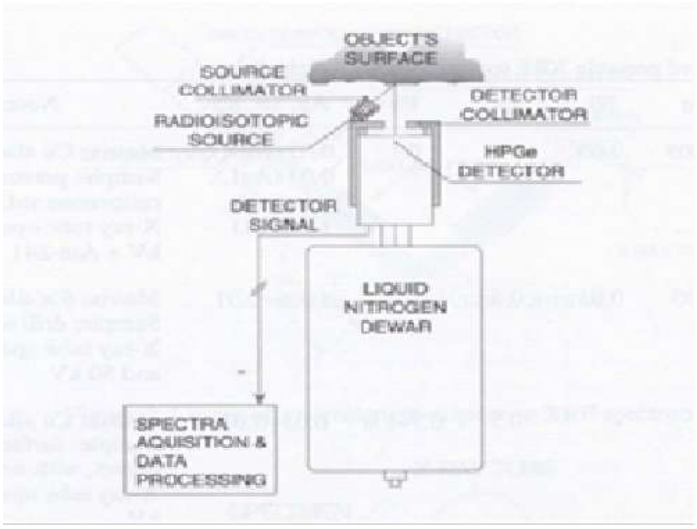


Figure IV.5 : Le dispositif de la XRF avec une source d'excitation [105].

IV.1.4.2. Extraction et analyse de l'aérosol acide :

L'extraction des filtres chargés en particules se fait à l'eau bidistillée par agitation magnétique pendant 1h à 1h30, l'extrait est ensuite filtrés à travers un filtre membrane (0.45 µm) et le filtrat est conservé à 4°C jusqu'à l'analyse. L'agitation magnétique peut être remplacée par l'extraction ultrasonique [106-109].

La composante acide c'est-à-dire les sulfates et nitrates particulaires, est déterminée généralement par :

- La spectrométrie UV-visible
- La chromatographie ionique

IV.1.4.2.1. Méthode spectrométrique :

La spectrophotométrie UV-visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert qui exprime la relation entre l'intensité I du rayonnement traversant une cuve de longueur l contenant une substance absorbante de concentration C et la concentration optique Cl=u de cette substance : $I=I_0 \exp(-Ku)$. Où k est le coefficient d'absorption et I_0 l'intensité avant le passage dans la cuve [99]. La méthode s'applique non seulement aux composés qui

présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

L'absorption dans le domaine UV / visible est due au passage d'un niveau électronique à un autre d'énergie supérieure avec changement des niveaux de vibration et de rotation, au cours de ce processus, un électron passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure [111].

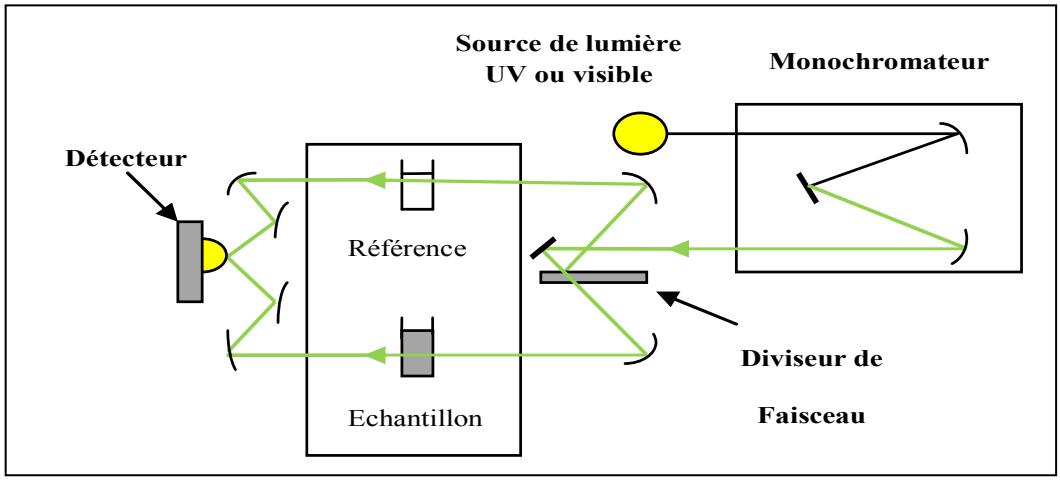


Figure IV.6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [112].

IV.1.4.2.2. Méthode chromatographique :

La chromatographie ionique est une méthode spécifique des ions en présence contrairement à la méthode colorimétrique qui détermine l'absorbance d'une solution colorée. C'est une technique séparative et d'analyse d'espèces ioniques inorganiques ou organiques dans des mélanges complexes en solution.

Il est fondé sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. Sur la résine échangeuse d'ions conditionnée sous forme d'une colonne chromatographique, circule en permanence un éluant. Une très faible quantité de la solution à analyser (25 à 50 µl) est injectée et les ions sont fixés sélectivement sur la colonne chromatographique. L'éluant circulant en permanence sur la colonne, les ions sont ensuite progressivement « décrochés » en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. Chaque espèce ionique est ainsi séparée est détectée par conductimètre et/ou par mesure d'absorbance à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité ou à l'absorbance [113].

Chapitre V

Méthodologie

V.1 Site de prélèvement :

Pour l'étude des TSP issues du trafic automobile dans l'agglomération de Médéa nous avons, en fonction de l'objectif fixé, choisi un site de prélèvement qu'on peut qualifier de « site de proximité » c'est à dire un site qui est directement influencé par les sources émettrices en l'occurrence le trafic routier.

Le site est implanté à Ain d'hab, plus exactement au niveau du hall de technologie de l'université « juste à côté de la route » (figure V.1). Ce site peut être considéré comme étant représentatif pour l'échantillonnage, car il est considéré comme l'un des axes routiers du centre-ville de Médéa le plus fréquenté ou on note la présence d'un important flux de piétons et trafic automobile. Sur ce site, le poste de mesure est fixé à environ 3,5m d'altitude et latéralement à 5 m de la chaussée (Figure V.2).

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

A noter que les hauteurs choisies permettent d'éviter les perturbations causées au niveau du sol par des sources locales accidentelles ou par des turbulences divers (balayage des rues, travaux routiers, etc.)



Figure V.1 : Localisation du site de mesure à Médéa (Halle de technologie).

Poste de prélèvement



Figure V.2 : Photo illustrant le Poste de prélèvement au niveau du Halle de technologie de l'université de Médéa.

V.2 Mode de prélèvement :

En fonction des moyens disponibles, nous avons opté pour un prélèvement à débit moyen sans tête de coupure granulométrique, ce mode d'échantillonnage permet donc la collecte des TSP de granulométrie de 0,1 à 30µm environ.

Le dispositif expérimental utilisé est illustré en figure V.3. Il s'agit d'une ligne d'échantillonnage classique qui se compose d'un entonnoir dirigé vers la route, d'un porte filtre, débitmètre et d'une pompe à vide. Cette dernière ne nécessite pas une maintenance spéciale est peut être utilisée sans risque pendant plusieurs jours.

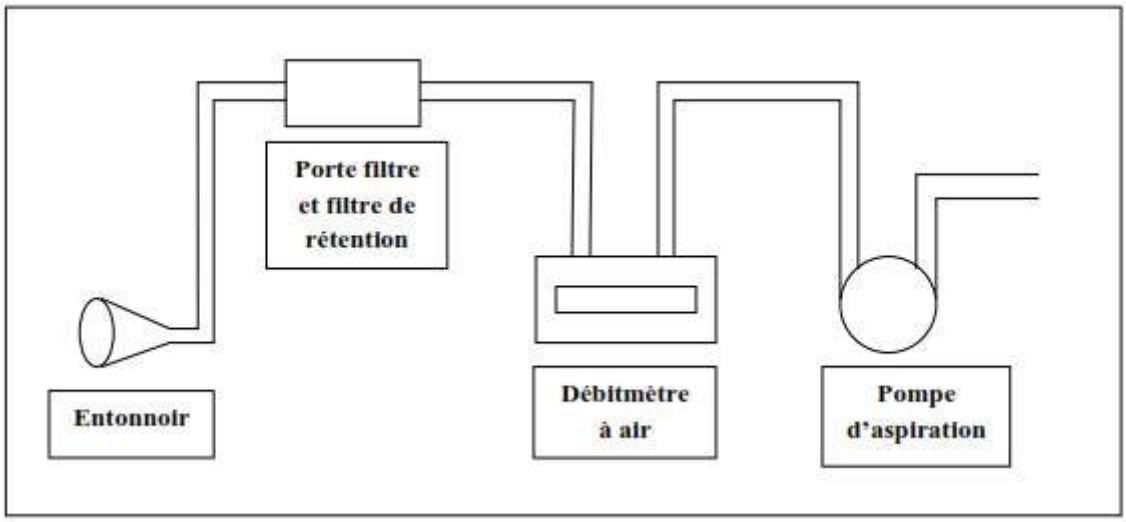


Figure V.3 : schéma de prélèvement.

Au poste de prélèvement implanté à l'extérieure du hall de technologie les paramètres d'échantillonnage et de fonctionnement sont :

- Le débit d'aspiration est de 1,5 m^3/h
- La durée de prélèvement est 24 heures.

Un porte filtre ou cassette (figure V.4) utilisé comme support de filtre pendant la collecte.

Les filtres utilisés pour la rétention de particules sont :

- Les filtres en ester de cellulose 47mm (figure V.5).

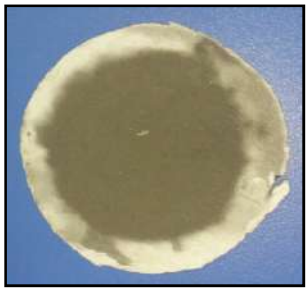
Pour déterminer la masse des TSP collectées, les filtres sont pesés avant et après prélèvement.



Figure V.4 : porte filtre ou cassette.



(a)



(b)

Figure V.5 : filtres en ester de cellulose [(a) filtre blanc, (b) filtre avec poussières].

V.3. Analyse des échantillons :

Après la collection des particules totales en suspension (TSP) sur le filtre, trois types d'analyse sont effectuée :

- L'analyse et la détection de quelques métaux contenus dans les TSP par la spectrométrie par fluorescence X ou XRF.
- Analyse des composantes acides (sulfates et nitrates) par la spectrométrie UV visible.
- Analyse des composantes acides (chlorure) par la méthode de Mohr.

V.3.1. Analyse des métaux lourds par XRF :

La technique d'analyse utilisée pour la détermination des teneurs en métaux lourds présents dans les particules est la spectrométrie par fluorescence X (XRF) sur un appareil de marque Niton XL3t. Les métaux analysés sont le Plomb (Pb), le Chrome (Cr), l'Arsenic (As), le Fer (Fe) et le Zinc (Zn).

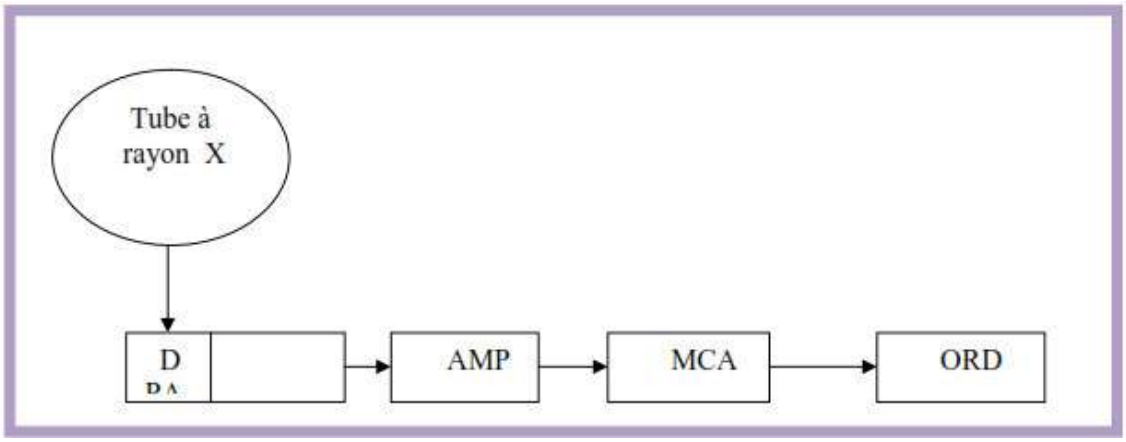


Figure V.6 : Schéma du spectromètre de fluorescence X (XRF).
(D : détecteur AMP : amplificateur PA : préamplificateur MCA : analyseur multicanal ORD : ordinateur)

V.3.2.Extraction et analyse des composantes acides :

Après échantillonnage, les filtres chargés en particules subit une extraction à l'eau ultra pure sous agitation magnétique pendant une durée d'une heure et demi à température ambiante. Dans ces conditions, les sulfates, nitrates et chlorure sont d'après la littérature entièrement extraits.

L'extrait est filtré à travers un filtre membrane de porosité 0,45 µm puis stocké à 4 °C jusqu'à l'analyse chimique. Le stockage à basse température est nécessaire pour prévenir la perte des espèces semi volatiles comme le nitrate d'ammonium [109, 114-115].

Les anions sulfates et nitrates ainsi extraits sont ensuite analysés par un spectrophotomètre UV- visible au laboratoire des analyses physico-chimiques de l'ADE (Unité de Médéa) sur un appareil de marque HACH (Modèle 48000). Un filtre vierge subit le même traitement pour servir le blanc.

V.3.2.1.Dosage des sulfates par spectrophotomètre UV visible :

- **Principe :**

Les ions sulfates sont précipités et passés à l'état de sulfate de baryum en présence de $BaCl_2$.

$$BaCl_2 + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 + 2\ Cl^- \qquad (V.1)$$

- **Réactifs utilisés, mode opératoire (ANNEXE N°02)**

V.3.2.2.Dosage des nitrates par spectrophotomètre UV visible :

- **Principe :**

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitro-salicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique.

- **Réactifs utilisés, mode opératoire (ANNEXE N°02)**

V.3.2.3.Dosage des chlorures par méthode de Mohr :

- **Principe :**

Réaction des ions chlorures avec des ions argent pour former du chlorure d'argent insoluble qui est précipité quantitativement .Addition d'un petit excès d'ions argent et formation du chromate d'argent brun-rouge avec des ions chromates qui ont été ajoutés comme indicateur. Cette réaction est utilisée pour l'indication du virage. Durant le titrage, le pH est maintenu entre 5 et 9.5 afin de permettre la précipitation.

Chapitre VI

Résultats et discussions

VI. Résultats et discussions :

La période de prélèvement a été effectuée entre le 1-02-2016 et le 25-02-2016. Durant cette dernière le nombre de filtres collectés est de 09.

Au cours de cette période, des enregistrements relatifs aux conditions météorologiques ont été effectués. Nous résumons en (tableau VI.1) quelques informations sur conditions climatiques enregistrées lors de l'échantillonnage.

Tableau VI.1 : conditions météorologiques pendant la période d'échantillonnage [116].

Echantillon N°	Date	Tmin (°C)	Tmax (°C)	Tmoy (°C)	Vent (m/s)	Hu (%)	PP (mm)
1	01-02/02/2016	4	12	8	0.83	75	0
2	08-09/02/2016	5	12	8.5	3.75	78	0
3	10-11/02/2016	6	11	8.5	6.81	76	4.3
4	17-18/02/2016	1	8.5	4.25	4.72	75.5	0
5	20-21/02/2016	3.5	14	8.75	4.31	66.5	0
6	21-22/02/2016	4.5	15.5	10	3.89	60	0
7	22-23/02/2016	5.5	17.5	11.5	3.33	59	0
8	23-24/02/2016	5	16.5	10.75	2.78	63	0
9	24-25/02/2016	3.5	13	9.25	3.47	70	0

Selon le tableau ci-dessus, la période d'échantillonnage a été caractérisée par :

- Une humidité relative moyennement élevée avec des valeurs comprises entre 59 % et 78 % (moyenne de l'ordre de 69.5 %).
- Une température saisonnière variant entre 4.25 °C et 11.5 °C avec une moyenne de 8.83 °C. Les températures maximales et minimales enregistrées montrent l'écart entre la température diurne et nocturne.
- Un manque de précipitations avec plus de 88 % de temps sec (pas d'effet de lessivage de l'atmosphère).En plus, des vents modérés (frais) ayant sévi durant cette période avec des vitesses allant de 0.83 m/s à 6.81 m/s avec une moyenne de 3.77 m/s (pas de remise en suspension des particules déposées sur le sol). Selon l'échelle des vents cette moyenne correspond aux vents modérés.

Tableau VI.2 : Échelle des vitesses du vent

- *Vitesse à 10 m de hauteur*

m/s	**Vent**	**Effets physiques**
0,0-0,4		
0,4-1,8	Vent insensible et très faible	La fumée monte verticalement (les feuilles semblent immobiles)
1,8-3,6	Brise infime	imperceptible frémissement des feuilles la fumée est légèrement déviée
	Brise légère (les moulins démarrent)	Les feuilles s'agitent doucement la fumée est nettement déviée
3,6-5,8	Vent modéré (frais)	les petits rameaux remuent un peu
5,8-8,5	Vent léger	les branchettes plient légèrement
	Brise moyenne (bon frais)	les branchettes plient nettement
8,5-11	Forte brise	les branches oscillent et se balancent

- nous avons remarqué dans cette période que n'y a plus de pluie, sauf dans un seul jour et avec une petite quantité estimé à 0.5 mm/m^2.

Généralement, Les paramètres météorologiques susceptibles d'influencer sur les concentrations des polluants en un site donné sont, la vitesse et la direction du vent, les précipitations éventuelles, la température de l'air et l'hygrométrie. Pour les polluants secondaires, c'est l'insolation et le nombre heure d'ensoleillement.

VI.1. Etude des concentrations des particules totales en suspension (TSP) :

Les résultats obtenus pour la matière particulaires en suspension dans l'air sont dressés dans le tableau VI.3 puis illustrés par la figure VI.1 :

Tableau VI.3 : Les teneurs en TSP (µg/m^3) en fonction des dates de prélèvements.

Echantillons N°	Date de prélèvement	Poids TSP (mg)	Volume d'air aspiré (m^3)	Concentration TSP (µg/m^3)
1	01-02/02/2016	13.3	36	425
2	08-09/02/2016	4.9	36	136,11
3	10-11/02/2016	2.8	36	69,44
4	17-18/02/2016	8.9	36	247,22
5	20-21/02/2016	2.2	36	61,11
6	21-22/02/2016	7.3	36	202,78
7	22-23/02/2016	15.8	36	438,89
8	23-24/02/2016	6.9	36	191,67
9	24-25/02/2016	8.7	36	241,67

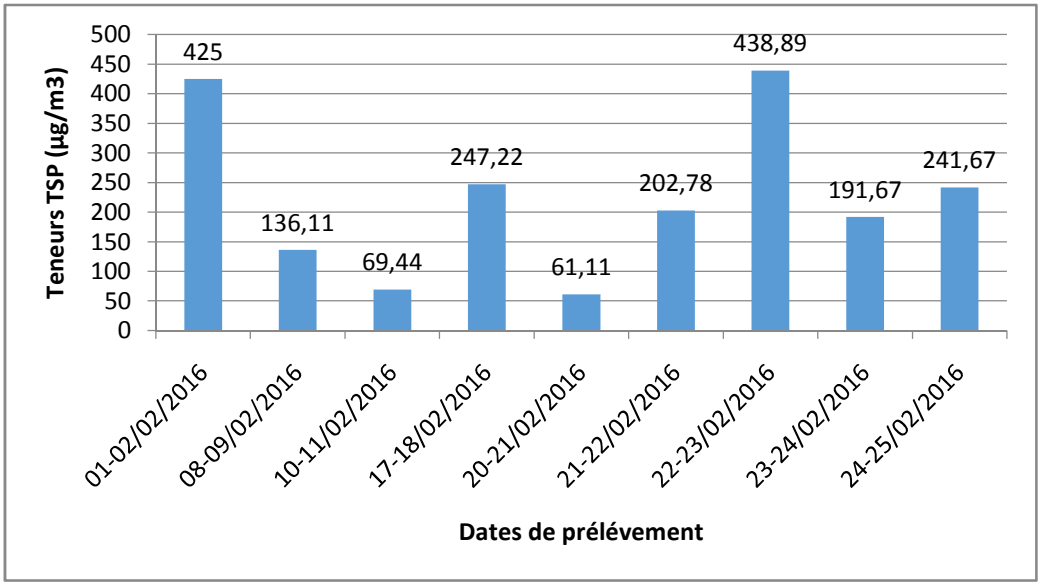


Figure VI.1 : variation des teneurs en TSP en fonction de la période de prélèvement.

Qualitativement, on constate que, dans tous les prélèvements effectués, les couches des particules collectées sur le média filtrant, sont de couleur grise foncée caractéristique des fumées noires et suies issues du trafic routier.

L'étude statistique, montre une importante fluctuation temporelle qui est due, d'une part aux variations dans l'intensité du trafic routier, et d'autre part aux influences météorologiques.

La teneur moyenne s'élève à 223.77 µg/m^3 et le maximum a atteint 438.89 µg/m^3 (tableau VI.4).

Tableau VI.4 : Teneurs moyennes et extrêmes des TSP mesurées à Médéa.

Maximum	438.89 µg/m^3
Minimum	61.11 µg/m^3
Moyenne	223.77 µg/m^3
Ecart-type	135.59 µg/m^3

L'écart type, considéré comme étant un indicateur de dispersion des valeurs enregistrées par rapport à leur moyenne, est caractérisé par une valeur assez élevées ceci peut être expliqué par la grande fourchette de variation des teneurs, qui est probablement liée aux facteurs météorologiques et aux variations dans l'intensité du trafic routier, instables d'une journée à une autre.

Un examen de la figure VI.1 permet de constater que les teneurs en TSP sont les plus élevées (>100 µg/m^3) lors des prélèvements n°1,2, 4, 6, 7,8 et 9 correspondant aux journées du 01-02/02, 08-09/02,17-18/02, 21-22/03 ,23-24/02 et 24-25/02 avec des concentrations moyennes de 425, 136.11,247.22,202.78,438.89,191.67et 241.67 µg/m^3 respectivement. La majorité de ces fortes concentrations sont enregistrées dans les journées ensoleillées (absence de la précipitation).

Les faibles concentrations (< 70 µg/m^3) ont été observées lors des prélèvements n° 03 et 05 correspondant aux journées du 10-11/02 et 20-21/02 avec des teneurs de (valeur minimale) 69.44 et 61.11µg/m^3 respectivement.

Ces faibles teneurs peuvent s'expliquer par l'effet de lessivage de l'atmosphère par les précipitations. Ajoutant à cela, la présence du vent qui disperse les particules loin du site de prélèvement.

On constate de ce qui concerne l'effet de journée de fin de semaine, il y'a une différence palpable avec les jours ouvrables de la semaine (moyenne week-end = 154.86 µg/m^3 ; moyenne jours ouvrables = 276.29 µg/m^3). Donc, il faut noter que les charges en TSP sont dépendantes de l'intensité du trafic routier.

VI.1.1.Ampleur de la pollution et comparaison avec les normes algériennes et internationales :

La comparaison de la pollution particulaire à Médéa par rapport à celle enregistrée dans des autres sites par rapport aux normes internationales et la législation algériennes ‘avère une grande importance, comme il est aussi important de situer l’exposition de la population à Médéa par rapport à celles d’autre wilaya. En effet, si on veut adopter des mesures de restriction contre la pollution de l’air dans notre pays, il est intéressant de se référer aux expériences des autres pays pionniers dans ce domaine.

Les tableaux VI.5 et VI.6 donnent les différentes normes relatives aux concentrations moyennes annuelles ou journalières des TSP et PM_{10}.

Tableau VI.5 : Norme réagissant les teneurs en TSP.

Pays	Norme ($\mu g/m^3$)	Référence
Canada et USA	150 moyennes journalières(24h)	[107]
Allemagne	150 moyennes journalières (24h)	[108]
OMS (jusqu’à 1996)	120 moyennes journalières (24h)	[109]
CE	150 moyennes journalières (24h) 40-60 pour les fumées noires	[110]

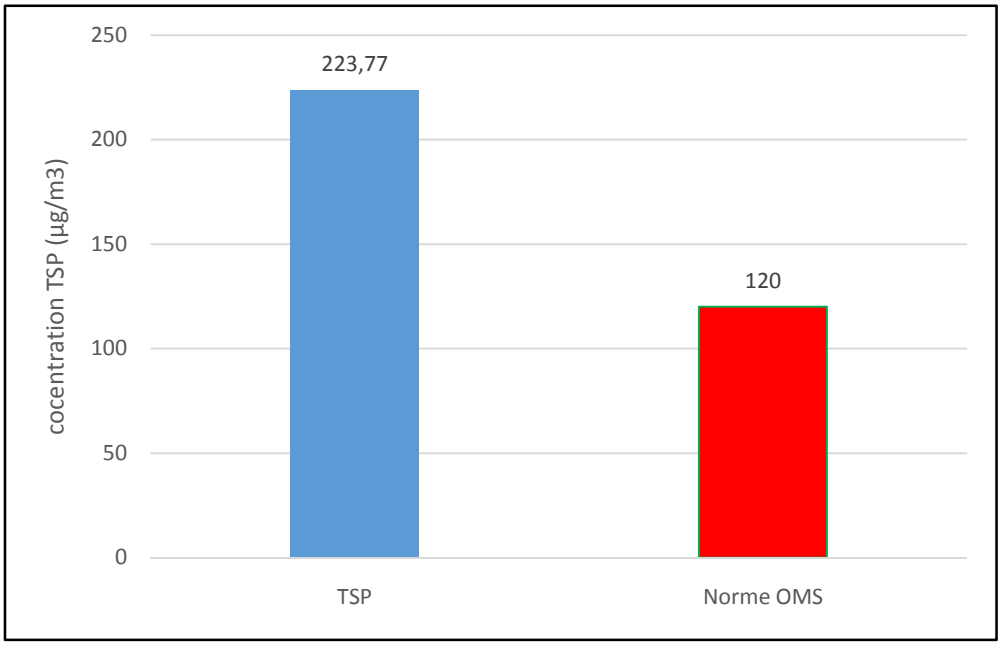
Tableau VI.6 : Norme et valeurs guides régissant les PM_{10}.

Pays	Valeur limite en ($\mu g/m^3$)	Référence
Etats-Unis	- 150 maximum journalière (P99 sur 3 ans). - 50 moyennes annuelles de teneurs journalières (sur 3 ans).	[111]
Union européenne (jusqu’à 2010)	- 50 limite journalière à ne pas dépasser plus de 7 fois par ans - 20 moyenne annuelle.	[112]
Suisse	- 50 moyenne sur 24 heures. - 20 moyenne annuelle.	[113]
Suède	- 100 (P98 de moyennes sur 24 h)	[113]

OMS (PM_{10})	-	50 moyenne sur 24 heures. 20 moyenne annuelle	[114]
Algérie	-	80 valeur limite (moyenne annuelle) 50 objectif de qualité	[115]

A travers ces différentes données nous constatons que la teneur moyenne des TSP dans notre site est environ deux fois supérieure à la valeur guide recommandée par l'OMS (120 µg/m$^{3)}$, (Figure VI.2).

Figure VI.2 : Comparaison avec la norme OMS des teneurs de TSP en µg/m^3.



Ces résultats nous obligent de dire qu'il y a d'autre source de pollution

Il est par ailleurs intéressant de comparer les niveaux des teneurs mesurées dans l'agglomération de Médéa avec ceux relevées dans certaines métropoles étrangères.

Tableau VI.7 : Teneurs atmosphériques en TSP mesurées dans certaines villes.

Villes	**Teneurs en TSP (µg/m^3)**	**Observation**	**Référence**
Québec	60 (moyenne annuelle)	site semi-urbaine	[118]
	100 (moyenne annuelle)	site urbaine	[118]
Lille	128 (moyenne annuelle)	site urbaine à circulation moyenne	[127]
Marseille	128 (moyenne annuelle)	site urbaine	[128]

Paris	101 (moyenne annuelle)	site urbaine	[129]
	47.49 (moyenne trimestrielle) janv, fév, mars 1992	site urbaine	[129]
	45 moyennes mensuelles, mars 1993	site urbaine	[129]
Berlin	64 (moyenne annuelle)	site urbaine	[119]
Ruhr Allemagne	80 (moyenne annuelle)	site urbaine et industrielle	[119]
Alger centre	49.1 (moyenne sur 5 mois)	site urbaine	[130]
Cinq-maison	73.4 (moyenne sur 3 mois)	site péri-urbaine	[130]
Médéa 2007	134.74 (moyenne sur deux mois)	site de proximité	[131]
Médéa 2011	123.95 (moyenne sur deux mois) mars-avril 2011	site de proximité	[132]
Médéa 2015	83.85 (moyenne sur deux mois) février-mars 2015	Site de proximité	[133]
Médéa 2016	223.77 (moyenne sur un mois février 2016)	Site de proximité	Présente étude

La comparaison entre les teneurs en TSP mesurées à Médéa et celles relevées dans certaines villes dans le monde (tableau VI.7) montre que Médéa accuse une pollution par TSP nettement supérieur à celle mesurée dans les grandes villes européens à savoir ; Paris et Berlin. Malgré que ces dernières sont des villes de grandes tailles caractérisées par un trafic routier plus important, une activité industrielles plus importantes, etc…. Ces villes présentent toute fois l'avantage d'avoir un climat pluvieux qui participe au lessivage des particules et à l'atmosphère. Il est toutefois à signaler que la ville de Médéa à enregistrer cet hiver un faible taux de précipitation. Ce qui à défavoriser l'action de lessivage, et alors augmenter la teneur en TSP.

Aussi, on note que les teneurs en TSP mesurées à Médéa sont assez importantes que celles mesurées à Alger (Alger centre et Cinq-maison). Cela est dû probablement à la différence des facteurs météorologique entre Médéa et Alger (température, humidité, précipitation…etc.) et au type du site (urbain ou trafic).

La différence en matière de teneurs en TSP mesurées à Médéa entre 2007 à 2016, est due aux périodes de prélèvement (qui varie entre l'hiver et le printemps) et à la variation des facteurs météorologique qui change d'une année à une autre.

Il est à signaler que des études similaires actuellement menées à Alger [133], sur la pollution par les particules inferieures à 10 (PM_{10}), montrent que la moyenne annuelle est de 80 µg/m^3. Il a été estimé aussi que les teneurs en PM_{10} représentent 40% des teneurs en TSP, soit une pollution par les PM_{10} de l'ordre de 90 µg/m^3.Cette dernière semble d'être excessive, car la norme algérienne (80 µg/m^3) est dépassée.

VI.2.Etude des métaux lourds associés aux TSP :

Dans le cadre de la caractérisation chimique des particules fines, nous avons déterminé les fractions de certains métaux lourds associés aux TSP. Cette caractérisation a pour objectif la spécification des sources émettrices de pollution dans notre site et ceci à travers les corrélations existantes entre les teneurs des différents métaux d'une part et d'autre part par la distribution massique de ces différents métaux dans les TSP.

VI.2.1 Niveau de pollution de l'air par les métaux lourds :

Les teneurs atmosphériques en métaux lourds Pb, Cr, As, Fe et Zn ont été déterminées sur la totalité des échantillons (filtres) préparés et recueillies. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures VI.3 à VI.12. Ces figures illustrent graphiquement l'évolution temporelle des teneurs des différents éléments étudiés et les fractions massiques correspondantes.

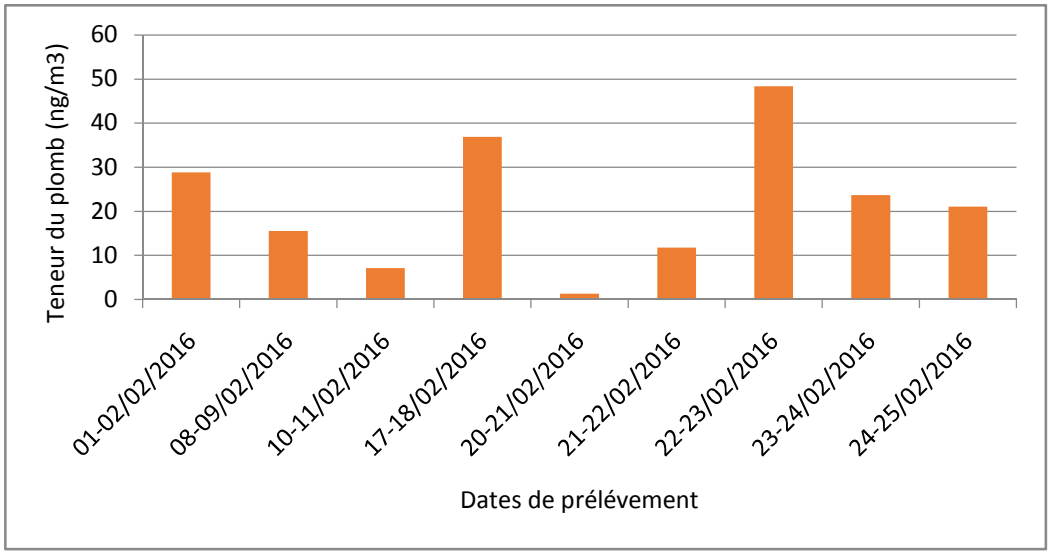


Figure VI.3 : Evolution des teneurs atmosphériques en Plomb mesurées à Médéa (Hall de technologie).

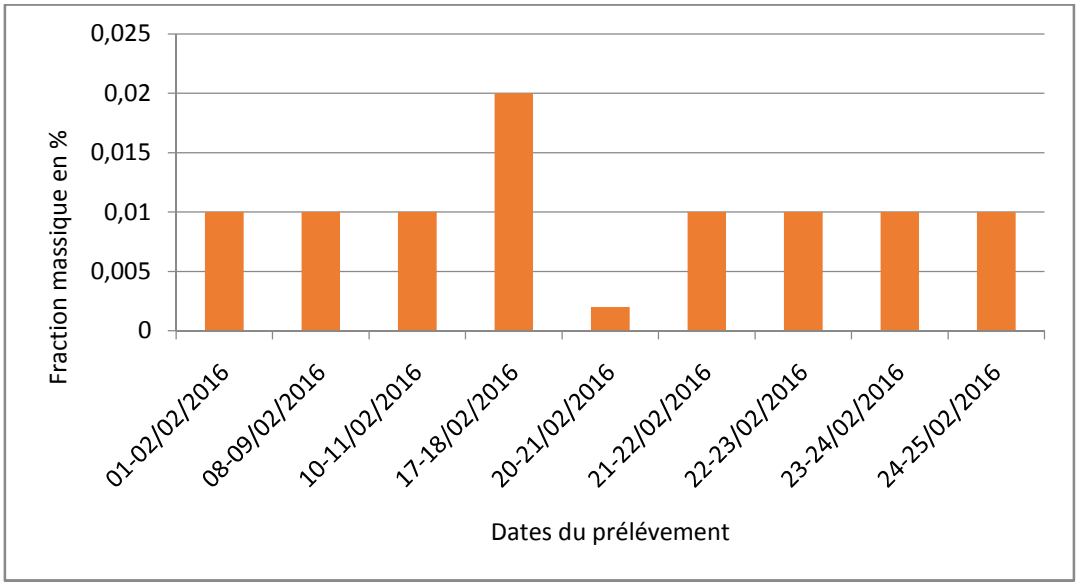


Figure VI.4 : fractions massiques du Plomb véhiculé par les TSP.

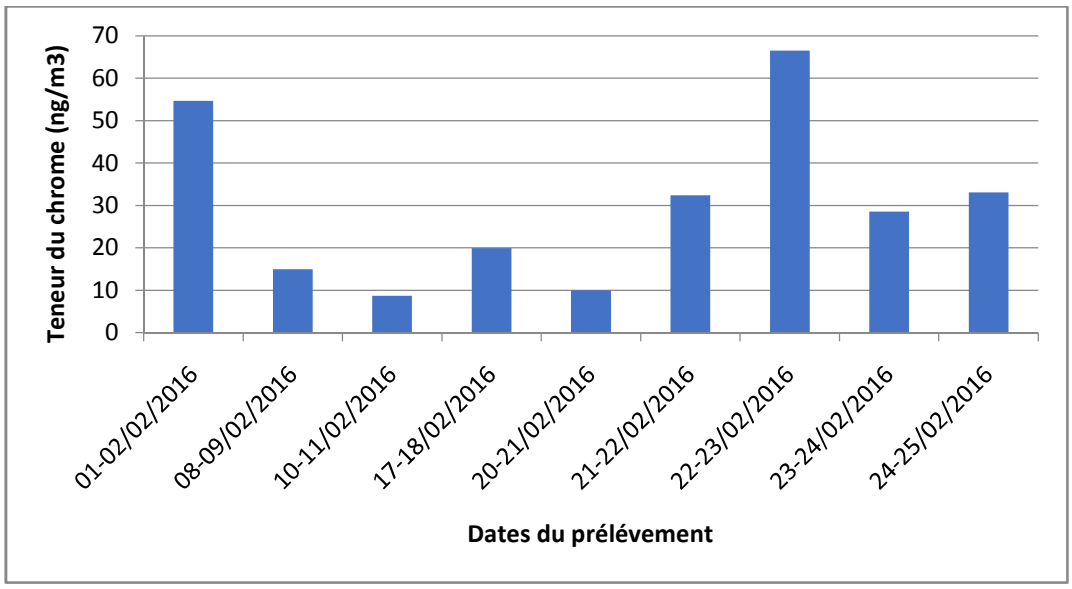


Figure VI.5 : Evolution des teneurs atmosphériques en Chrome mesurées à Médéa (Hall de technologie).

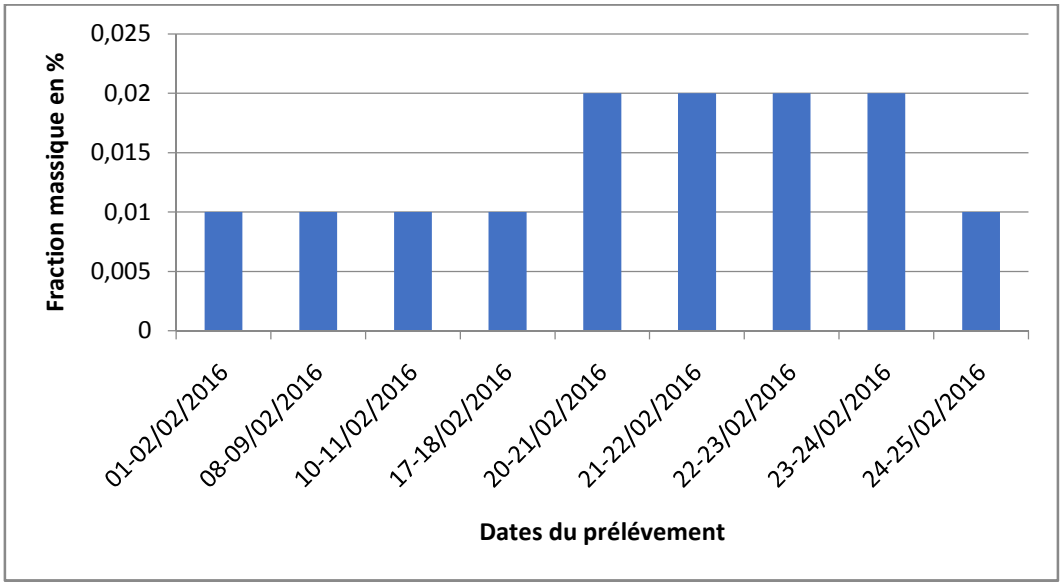


Figure VI.6 : Fractions massiques du Chrome véhiculé par les TSP.

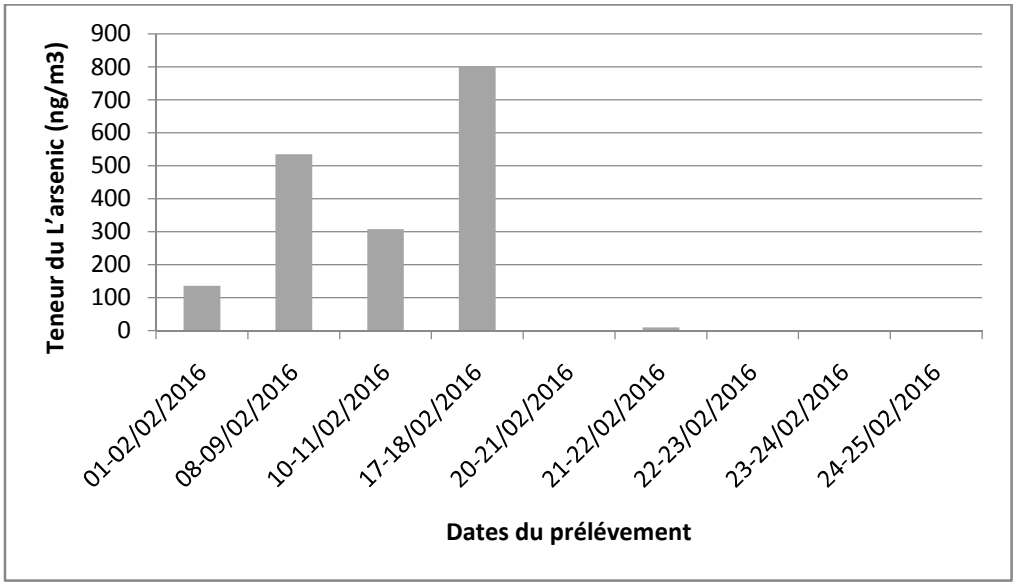


Figure VI.7 : Evolution des teneurs atmosphériques en L'arsenic mesurées à Médéa (Hall de technologie).

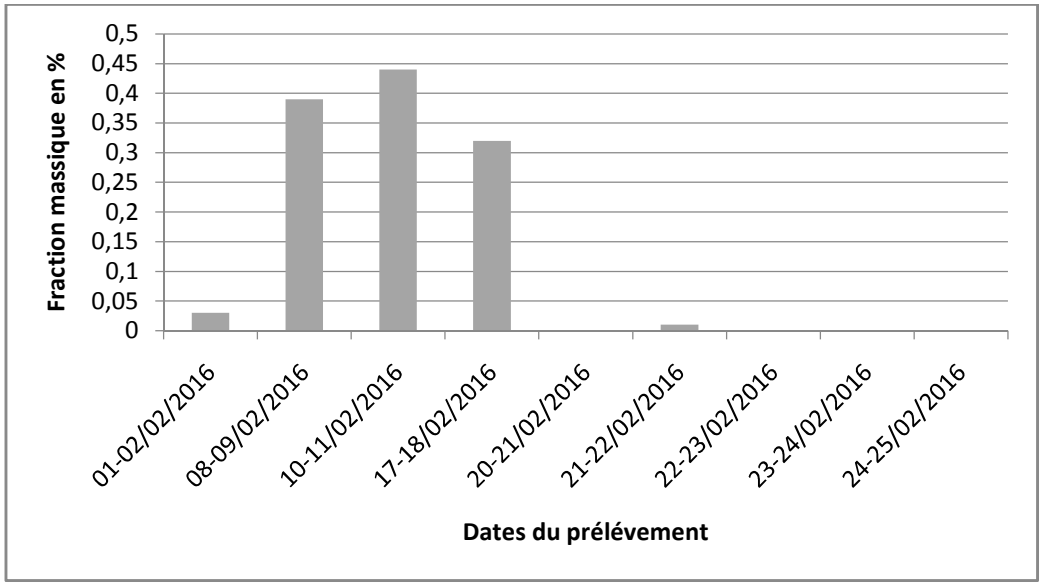


Figure VI.8 : fractions massiques du L'arsenic véhiculé par les TSP.

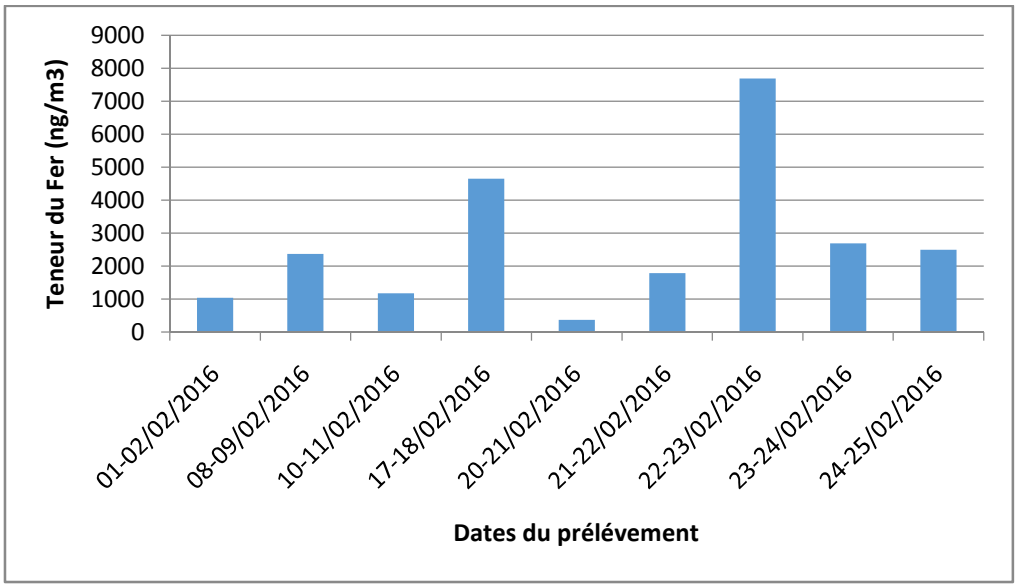


Figure VI.9 : Evolution des teneurs atmosphériques en Fer mesurées à Médéa (Hall de technologie).

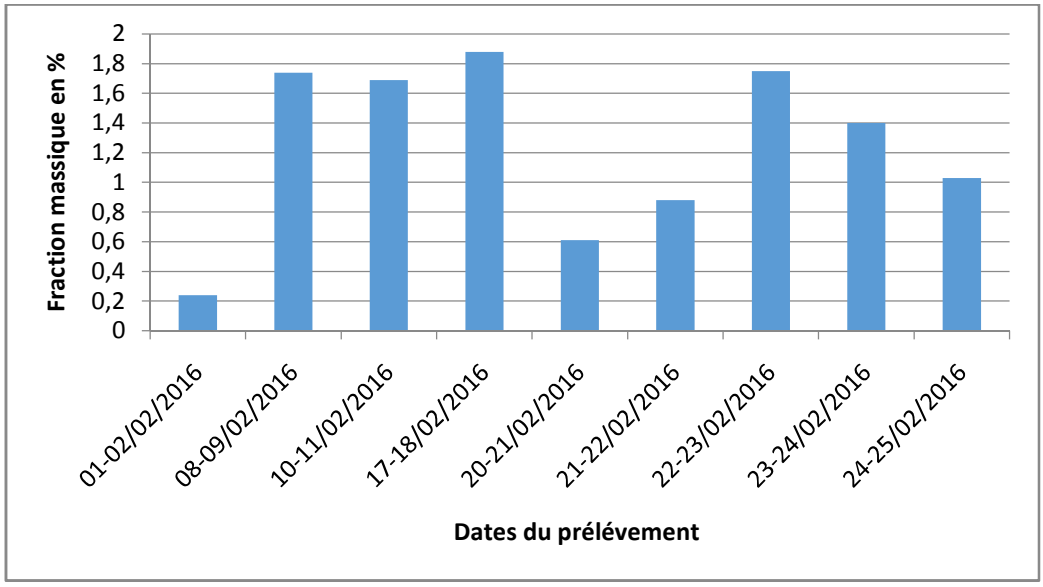


Figure VI.10 : Fractions massiques du Fer véhiculé par les TSP.

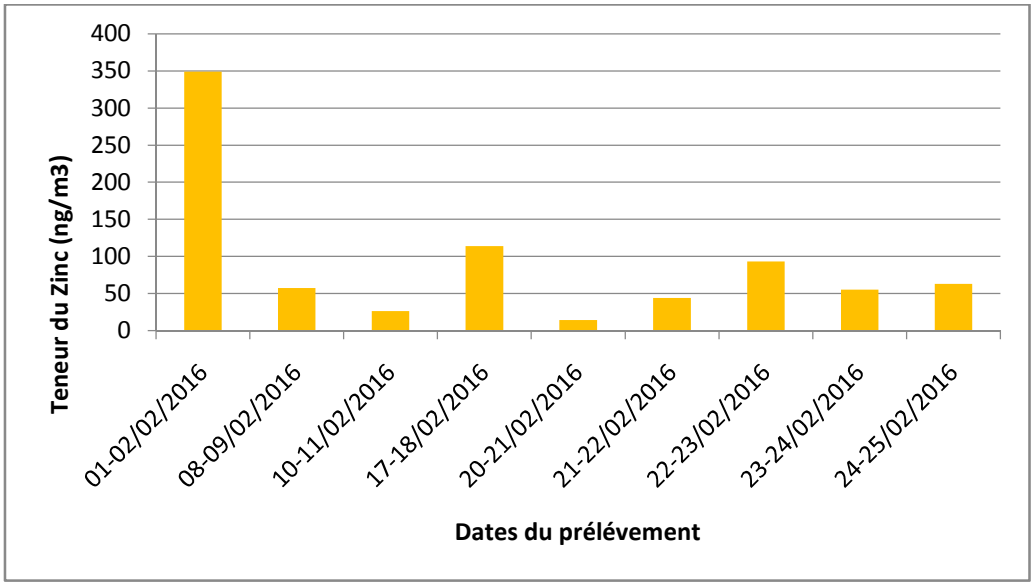


Figure VI.11 : Evolution des teneurs atmosphériques en Zinc mesurées à Médéa (Hall de technologie).

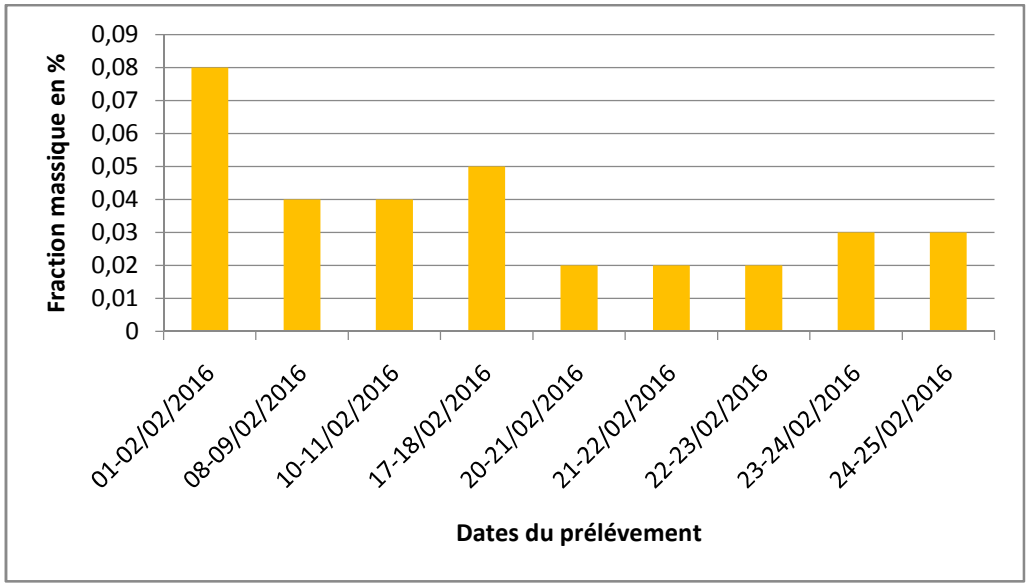


Figure VI.12 : Fractions massiques du Zinc véhiculé par les TSP.

Le tableau VI.8 et les figures VI.13 et VI.14 résument les teneurs atmosphériques moyennes et les fractions massiques moyennes correspondantes.

Tableau VI.8 : Teneurs atmosphériques et fractions massiques moyennes des métaux lourds étudiés.

paramètres	**Pb (ng/m^3)**	**Cr (ng/m^3)**	**As (ng/m^3)**	**Fe (ng/m^3)**	**Zn (ng/m3)**
Teneur maximale	48.35	66.56	800.31	7691.32	348.99
Teneur moyenne	21.62	29.89	198.81	2695.29	90.72
Fraction massique maximale en %	0.02	0.02	0.44	1.88	0.08
Fraction massique moyenne en %	0.01	0.01	0.13	1.25	0.04

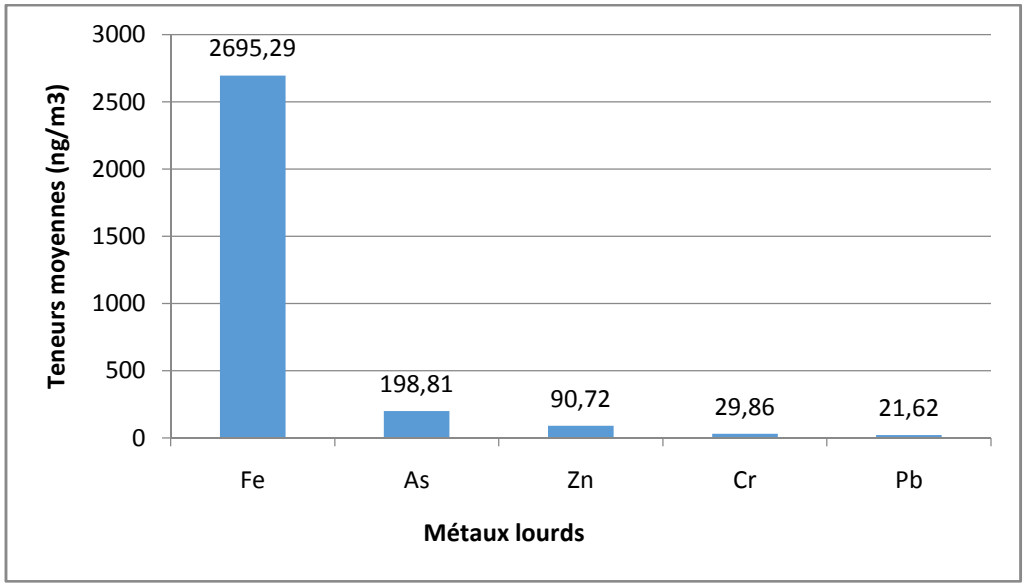


Figure VI.13 : Teneurs moyennes des éléments étudiés.

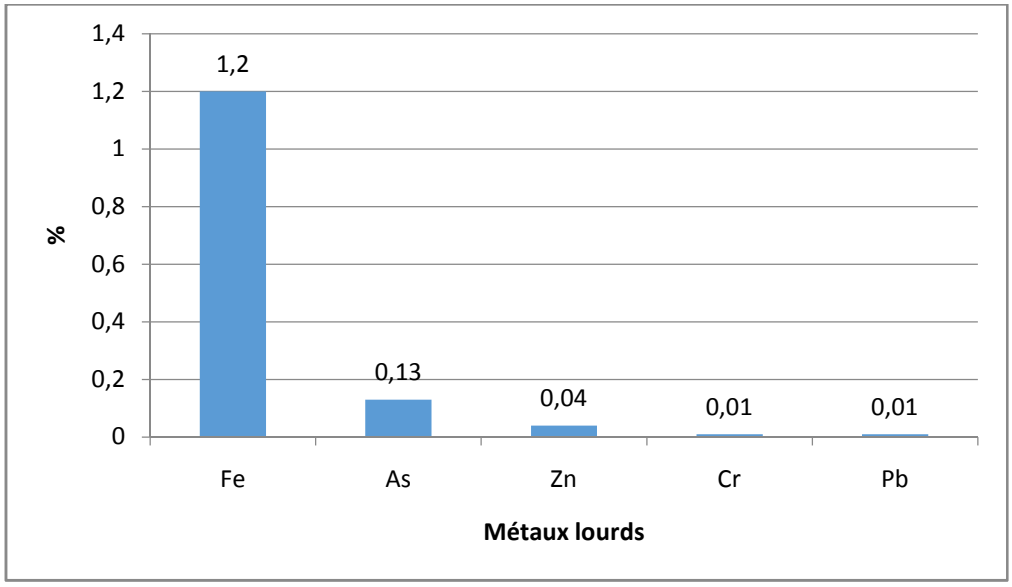


Figure VI.14 : Fractions massiques moyennes des éléments étudiés.

Tout comme dans le cas des teneurs en TSP, on relève pour l'ensemble des éléments une variation temporelle assez importante.

Une première lecture des données du tableau VI.8 et figure VI.13 montre que le Fer accuse les teneurs le plus élevées. La teneur moyenne dans les TSP s'élève à 2695.29 ng/m^3 avec une contribution massique de l'ordre de 1.25 %.

Il faut noter que le fer est parmi les éléments de l'écorce terrestre le plus abondant au niveau du Hall de technologie. Il provient essentiellement de sources naturelles (usure des

roches et du sol) [80], car les sols nus et le manque de végétation contribuent fortement à ces taux élevés.

Pour les autres métaux étudiés (As, Zn, Cr et Pb), c'est l'Arsenic qui est le plus abondant dans l'atmosphère de Médéa, suivi de zinc et le Chrome et enfin le Plomb avec des teneurs moyennes de 198.81, 90.72, 29.84 et 21.62 ng/m^3 respectivement.

En ce qui concerne le Chrome, les teneurs mesurées sont dus principalement aux garnitures de frein, disques d'embrayage, transmissions automatique [91]. La teneur moyenne du Chrome (29.89 ng/m^3) est largement inférieur à la valeur guide recommandé par l'OMS (1000 ng/m^3) [134].

Il est clair qu'à Médéa (Hall de technologie à Ain d'hab) et durant la période d'étude, la pollution par le Chrome reste à un niveau faible.

Les résultats de Plomb montrent que ce dernier accuse des teneurs faibles. Les teneurs en Pb varient de 1.32 à 68.2 ng/m^3.

La teneur moyenne de plomb (12.33 ng/m^3) est largement inférieur à la norme OMS (500 ng/m^3) et celle fixée par l'Union Européenne (200 ng/m^3) [123, 134].

En conséquence, nous pouvons dire qu'il n'y a pas de pollution par le plomb au niveau du site d'étude.

Cette teneur faible du plomb provient essentiellement du trafic routier, indique la présence d'une faible intensité de trafic routier à proximité du site de prélèvement et indique aussi le fait que l'utilisation de l'essence plombée est en diminution dans notre pays.

Il est ici intéressant de noter qu'en ce site, il y'a une corrélation significative entre les teneurs en TSP et celles de Pb (figure VI.13). En d'autres termes cela signifie qu'une forte pollution en TSP entraîne systématiquement une forte pollution par le plomb.

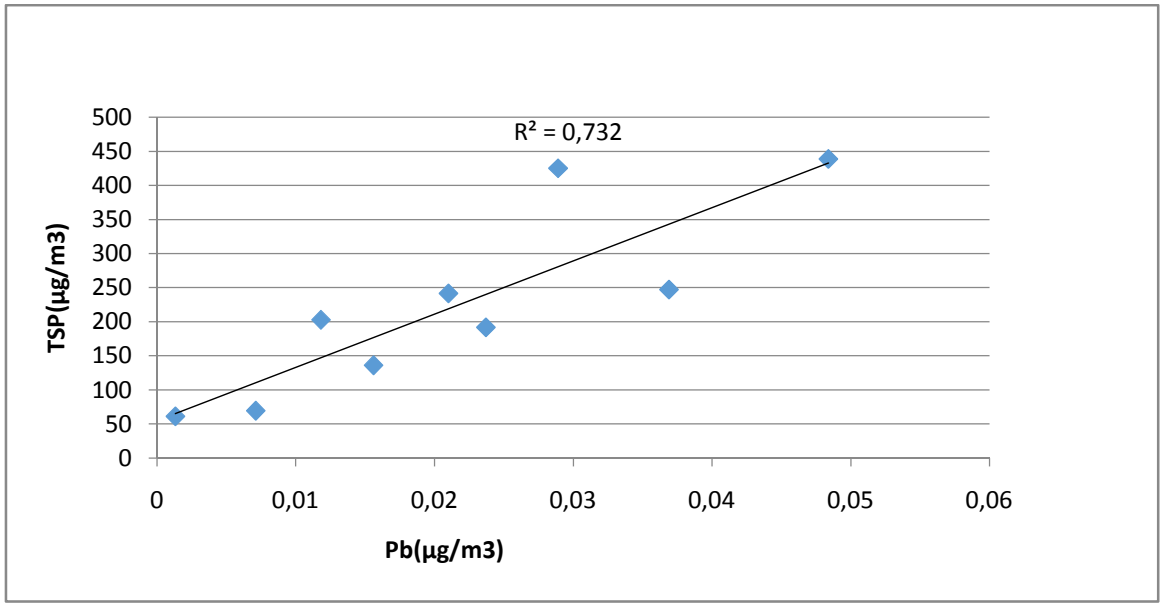


Figure VI.15 : Evolution des teneurs en plomb en fonction des teneurs en TSP.

La teneur moyenne de zinc est de 90.72 ng/m^3. Le zinc est un métal produit par l'usure des pièces mécaniques, des pneumatiques et des lubrifiants [].Les autres sources anthropogénique dans la région de Médéa sont le brulage des déchets ménagers à l'air libre dans la décharge sauvage de Draa Smar ainsi que les engrais et pesticides à base de zinc.

L'élément As (provient principalement aux lubrifiants [91]) est le moins abondant et dans plusieurs échantillons il est à des teneurs non détectables.

Ainsi globalement, les TSP mesurés en site de proximité ne véhiculent pas une pollution excessive par les métaux lourds à caractère toxique.

L'ampleur de la pollution de l'air par les apports non naturels en métaux lourds peut être évaluée par les facteurs d'enrichissement F calculés par rapport à un élément référence selon [7] :

$$F = \frac{\dfrac{\text{teneur de l'élément dans l'air}}{\text{teneur élément référence dans l'air}}}{\dfrac{\text{teneur de l'élément dans le sol}}{\text{teneur élément de référence dans le sol}}}$$

Comme référence, on prend le scandium qui est un élément qui ne peut être émis que par la croûte terrestre par voie naturelle [135].

Pour les teneurs des éléments dans le sol, nous utilisons les valeurs suivantes [135] :

Pb 13 µg/g

Cr 100 µg/g

Zn 70 µg/g

Fe 50 mg/g

Sc 22 µg/g

Pour le Sc dans l'air on a 0.2 ng/m^3 [136].

On calcule ainsi par exemple un facteur d'enrichissement de l'ordre de 104 pour le Zn et Pb. Ce fort enrichissement reflète l'ampleur de la pollution d'origine anthropique (Figure VI.16).

Pour les autres métaux lourds étudiés, le faible enrichissement indique qu'ils sont en majeure partie d'origine naturelle (Enrichissement de 1 à 20 pour le Cr et Fe).

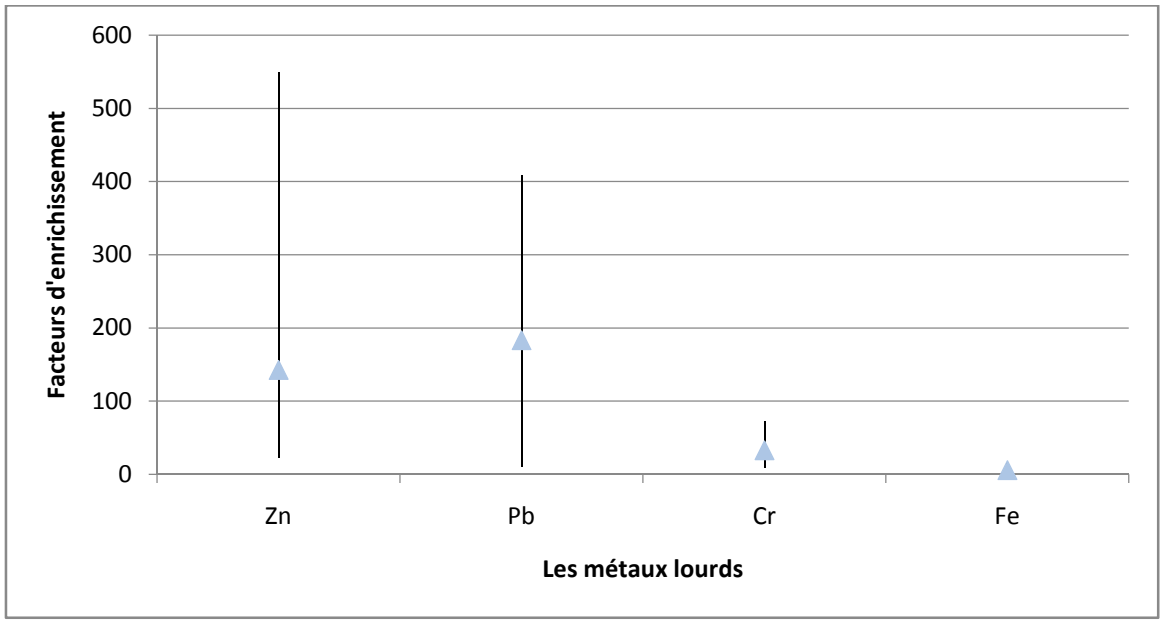


Figure VI.16 : Facteurs d'enrichissement des éléments étudiés à Médéa.

VI.2.2.Comparaison des teneurs en métaux lourds mesurent avec des résultats d'autres pays :

Pour situer les niveaux de pollution par les métaux lourds mesurés à Médéa par rapport à d'autres villes, nous avons comparés nos résultats avec ceux données en littérature.

Les tableaux VI.9 et VI.10 présentent une comparaison des teneurs observées dans d'autres pays.

Tableau VI.9 : Comparaison des teneurs atmosphériques de Pb mesuré dans certaines grandes villes.

Villes	Périodes	Type de particule	Pb (ng/m^3)	Référence
Khartoum	Déc. 1989	TSP	47	[137]
Paris	Jan-mars 1992	PM10	162	[138]
Barcelone	1997	PM10	340	[139]
Prague	1999	PM10	132	[140]
Tizi-Ouzou	Jan-mai 2009	TSP	64	[105]
Médéa (2007)	Mars-avril 2007	TSP	249	[131]
Médéa (2011)	Mars-avril 2011	TSP	115	[132]
Médéa (2015)	Fév-mars 2015	TSP	12	[133]
Médéa (2016)	Février 2016	TSP	22	Présente étude

Tableau VI.10 : Comparaison des teneurs atmosphériques de Zn, Cr, Fe et As mesuré dans certaines grandes villes.

Villes	Fe (ng/m^3)	Cr (ng/m^3)	As (ng/m^3)	Zn	Référence
Ispra	511	6.5	/	/	[141]
Milan	5800	38.6	/	/	[141]
Rome	566	7.28	/	/	[142]
Alger	1509	41.91	/	/	[100]
Médéa (2007)	/	/	/	/	[131]
Médéa (2011)	1278	/	/	/	[132]
Médéa (2016)	2695.29	29.89	198.81	90.72	Présente étude

La comparaison avec les teneurs en Plomb mesurés dans d'autres villes (tableau VI.9) confirme aussi la relative faible pollution par le Plomb à Médéa.

La pollution par le fer et les autres métaux (tableau VI.10) reste limitée et est caractéristique d'un milieu urbain non industrialisé.

VI.3.Evaluation de l'aérosol acide :

L'évaluation de l'aérosol acide consiste à déterminer les teneurs en sulfates , nitrates et chlorure particulaires ainsi que leurs fractions massiques.

VI.3.1.Evaluation des teneurs atmosphériques en sulfates véhiculés par les TSP :

La figure VI.17 illustre l'évolution temporelle des teneurs atmosphériques en sulfates associés aux TSP.

Les fractions massiques correspondant à ces teneurs sont présentées en figure VI.18.

Le tableau VI.11 résume les teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des TSP, du sulfate qui leur est associé ainsi que sa fraction massique.

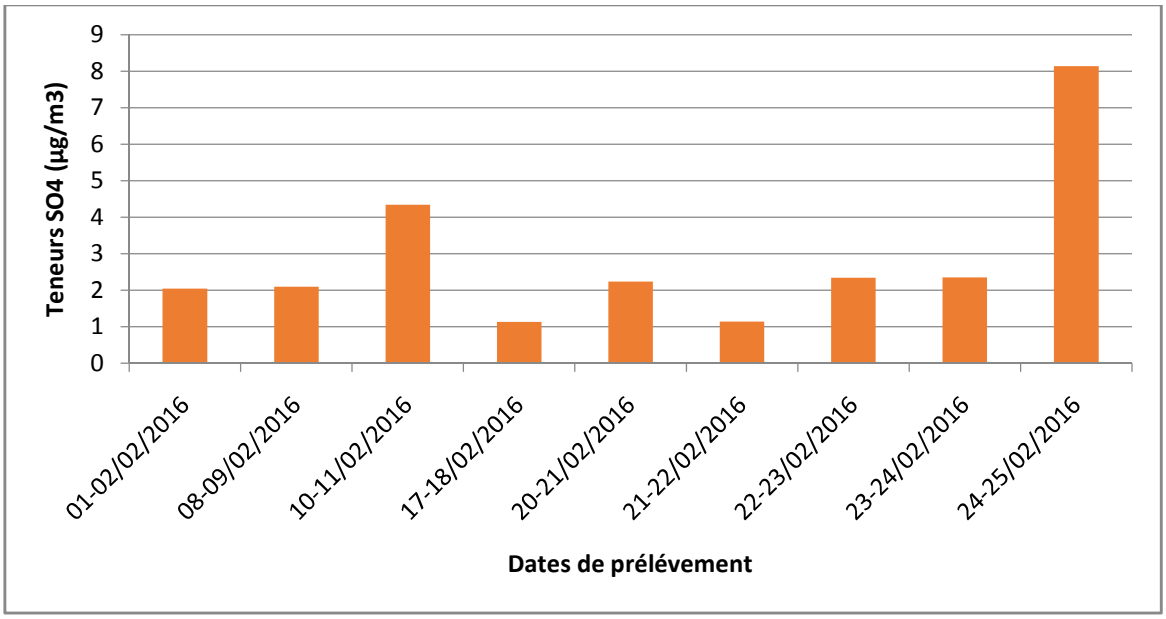


Figure VI.17 : Evolution temporelle des teneurs atmosphériques en sulfates associés aux TSP.

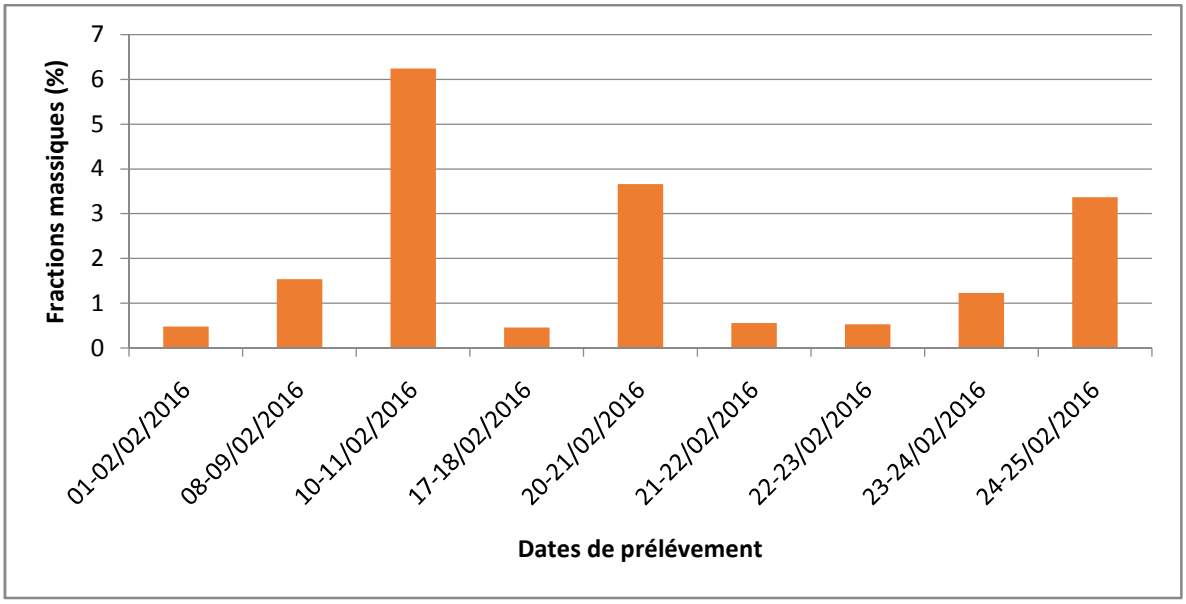


Figure VI.18 : Evolution temporelle des fractions massiques des sulfates associés aux TSP.

Tableau VI.11 : teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des TSP, du sulfate et ses fractions massiques.

Paramètres	TSP ($\mu g/m^3$)	Sulfates ($\mu g/m^3$)	Fraction massique du sulfate (%)
Maximum	438.89	8.14	6.24
Moyenne	223.77	2.87	2.01
Minimum	61.11	1.13	0.46
Ecart-type	135.59	2.18	2.01

Ces résultats montrent qu'il existe, comme c'est souvent le cas en pollution atmosphérique, une importante fluctuation temporelle. Dans les TSP, les teneurs atmosphériques en sulfates varient de 1.13 à 8.14 $\mu g/m^3$. La teneur moyenne calculée sur l'ensemble des observations s'élève à 2.87 $\mu g/m^3$.

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

La teneur maximale en sulfate, qui est de 8.14 µg/m^{3}lors de prélèvement N°9 correspondant aux journées 24-25/02, liée surtout à l'absence de précipitation (0 mm).

Il faut noter que, dans le cas des sulfates et même pour les nitrates, l'intensité du rayonnement solaire joue aussi un rôle important car ces deux espèces ioniques se forment majoritairement par voie secondaire, c'est-à-dire transformation photochimique des polluants gazeux SO_2 et NO_x en composés particulaires de SO_4^{-2} et NO_3^- [29, 54]. C'est ainsi qu'en été les teneurs en ces ions augmentent en général [115].

VI.3.2 Evaluation des teneurs atmosphériques en nitrates associés aux TSP :

L'évolution temporelle des teneurs en nitrates dans les TSP et celle de leurs fractions massiques correspondantes sont illustrées respectivement en figure VI.19 et figure VI.20.

Les teneurs atmosphériques moyennes, les teneurs extrêmes et les fractions moyennes sont retracées en tableau VI.12.

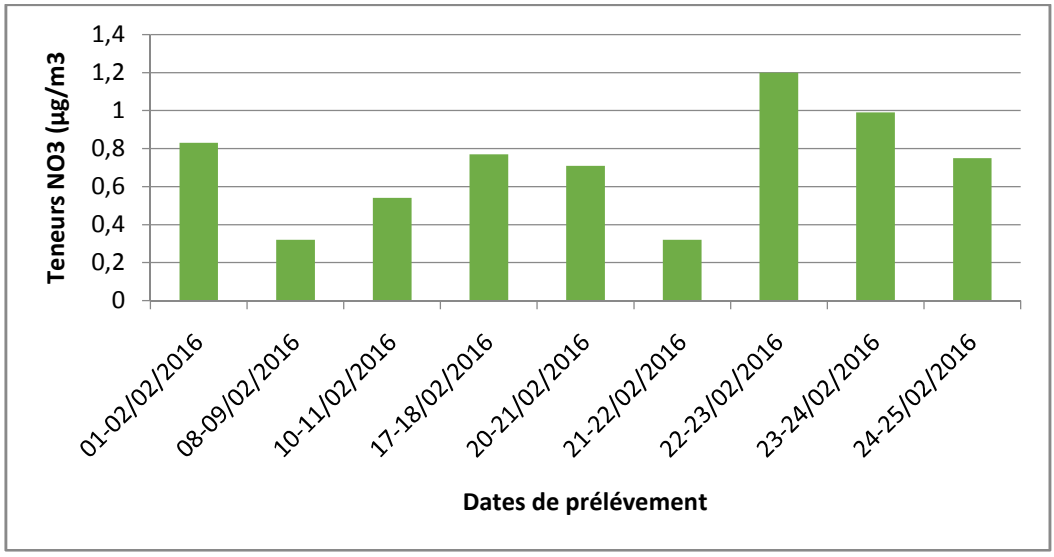


Figure VI.19 : Evolution temporelle des teneurs atmosphériques en nitrates associés aux TSP.

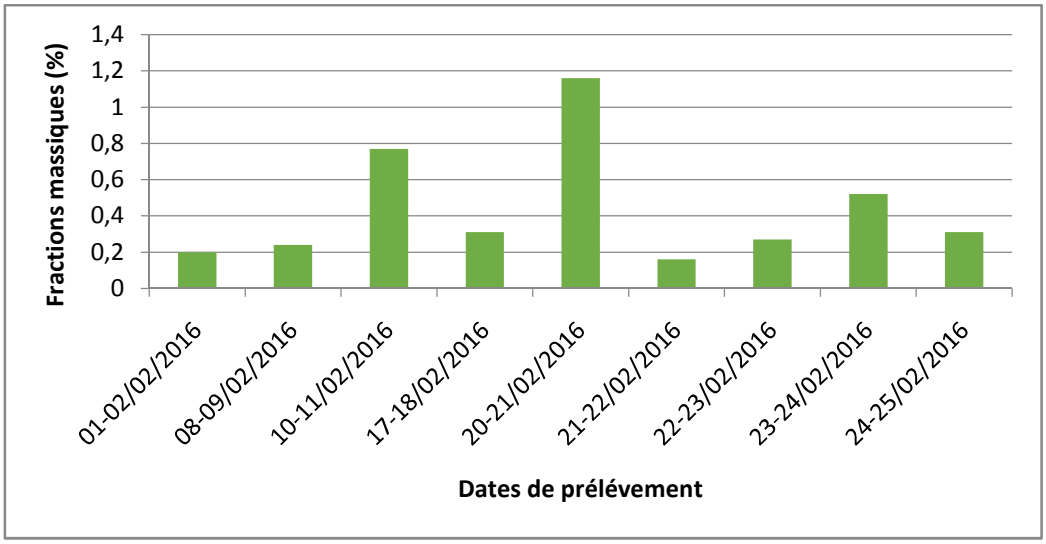


Figure VI.20 : Evolution temporelle des fractions massiques des nitrates associés aux TSP.

Tableau VI.12 : teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des TSP, du nitrate et ses fractions massiques.

Paramètres	TSP ($\mu g/m^3$)	Nitrates ($\mu g/m^3$)	Fraction massique du nitrate (%)
Maximum	438.89	1.2	1.16
Moyenne	223.77	0.71	0.44
Minimum	61.11	0.32	0.16
Ecart-type	135.59	0.47	0.33

Les teneurs atmosphériques en nitrates oscillent ainsi entre 0.32 et 1.2 $\mu g/m^3$ dans les TSP. La teneur moyenne s'élève 0.71 $\mu g/m^3$ (tableau VI.12).

Différemment au cas des sulfates, c'est le prélèvement N°7correspondant aux journées 22-23/02, qui représente une pollution importante par le nitrate (1.2 $\mu g/m^3$).

VI.3.3 Etude des chlorures atmosphériques :

Il est connu que les chlorures rencontrés dans la basse atmosphérique sont liés à l'aérosol marin (25,73, 77).Il a été montré dans plusieurs études que les particules de chlorure de sodium qui résident suffisamment longtemps dans l'atmosphère peuvent réagir avec de l'acide nitrique d'origine anthropique notamment, de sorte que leur teneur en chlore diminue et que l'on observe très peu de particules de chlorure de sodium pures et ce selon les réactions ci-dessous.

$$NaCl + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + HCl$$

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ HCl$$

Ces dernières peuvent réagir pratiquement totalement en quelques heures pour former des particules de nitrate de sodium présentant une faible concentration en chlore, empreinte de leur origine marine [52, 53]. En fonction du temps de résidence dans l'atmosphère et de la présence plus ou moins importante d'acide nitrique, l'abondance en chlorure de sodium varie selon que la réaction est partielle ou totale pour un échantillon donné.

D'autre part, en milieu urbain, le trafic automobile émet surtout des halogénures, bromures et chlorures de plomb, volatils à la température du gaz à l'échappement, mais qui ensuite, par hydrolyse de ces sels, engendrent dans l'atmosphère des acides chlorhydriques (HCl) et bromhydriques (HBr) qui ne restent pas en général sous forme gazeuse mais se retrouvent adsorbés par les poussières atmosphériques. Ces rejets se présentent alors dans la gamme granulométrique des PM 2,5.

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

Les chlorures atmosphériques ont été analysés dans la fraction soluble de la même manière que les sulfates et nitrates.

VI.3.4 Evaluation des teneurs atmosphériques en chlorure associés aux TSP :

L'analyse des 9 échantillons, collectés pendant la période de prélèvement permet de tracer l'évolution temporelle des teneurs en chlorures dans les TSP et celle de leurs fractions massiques correspondantes qui sont illustrées respectivement en figure VI.21 et figure VI.22.

Le tableau VI.13 résume les teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des TSP, du chlorure qui leur est associé ainsi que sa fraction massique.

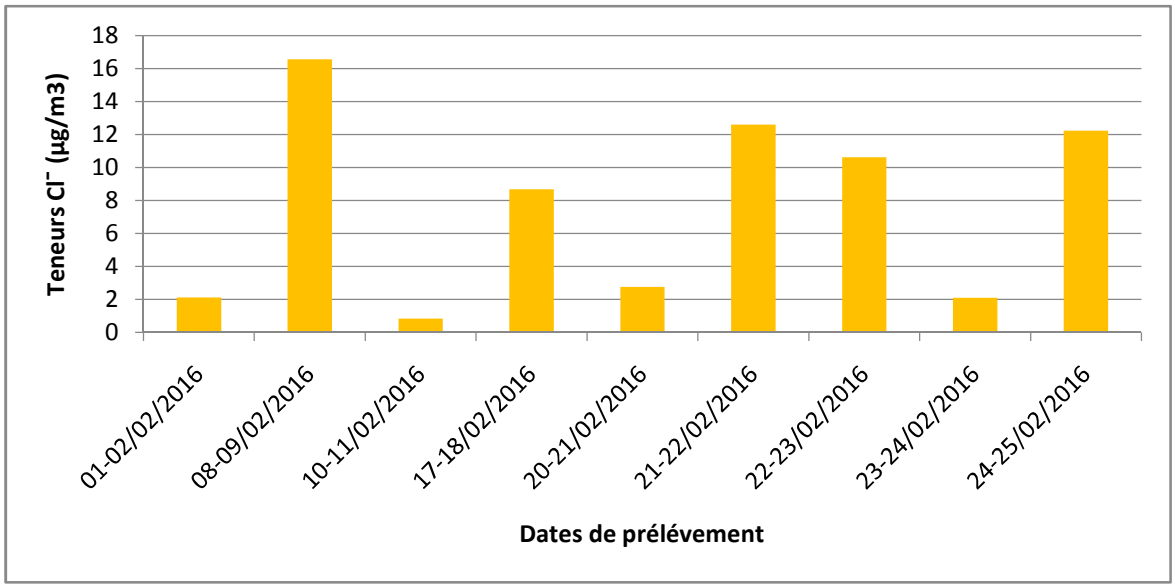


Figure VI.21 : Evolution temporelle des teneurs atmosphériques en chlorures associés aux TSP

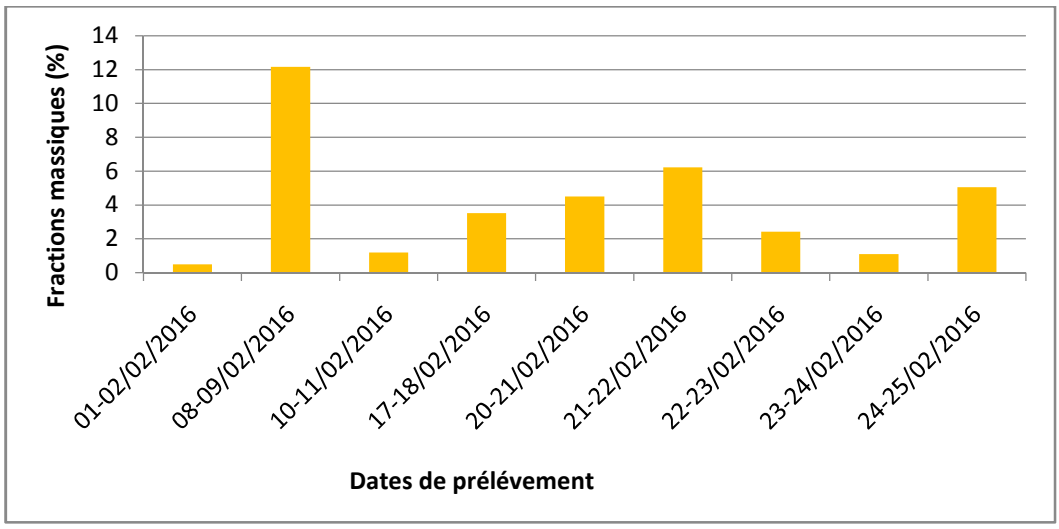


Figure VI.22 : Evolution temporelle des fractions massiques des chlorures associés aux TSP.

Tableau VI.13 : teneurs atmosphériques moyennes et extrêmes des TSP, du chlorure et ses fractions massiques.

Paramètres	TSP ($\mu g/m^3$)	chlorure ($\mu g/m^3$)	Fraction massique du chlorure (%)
Maximum	438.89	16.56	12.16
Moyenne	223.77	7.61	4.08
Minimum	61.11	0.83	0.5
Ecart-type	135.59	5.78	3.61

Les résultats obtenus en chlorures montrent que ces derniers oscillent entre 0.83 et 16.56 µg/m^3 dans les TSP. La teneur moyenne s'élève 7.61 µg/m^3 (tableau VI.13).

Il a été aussi enregistré des teneurs en chlorures dans tous les échantillons au cours de la période de prélèvement.

Les fractions massiques donnée en tableau VI.14 indique que les chlorures y contribuent à 4.08 % des TSP.

VI.3.5.Composition de l'aérosol acide :

En supposant, comme cela a été formulé par plusieurs auteurs [40-51, 115, 143-144]que les sulfates et nitrates se trouvent dans l'aérosol particulaire principalement sous forme de $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4NO_3 (formes préférées des ions SO_4^{2-} et NO_3^-), le calcul stœchiométrique donne pour la teneur atmosphérique en ion ammonium NH_4^+1.30 µg/m^3. Le calcul est basé sur la relation : [ammonium] = 0.38 [SO_4^{2-}] + 0.29 [NO_3^-].

L'aérosol acide constitue ainsi une fraction massique de7.11 % dans les TSP.

Cette composition en % massique de la fraction acide dans les TSP est illustrée en figure VI.23. Dans cette figure, les composés de la fraction acide désigné par 'autres' se rapportent en général au carbone organique et élémentaire, aux minéraux insolubles (Si, Al,…etc.)…etc. [34].

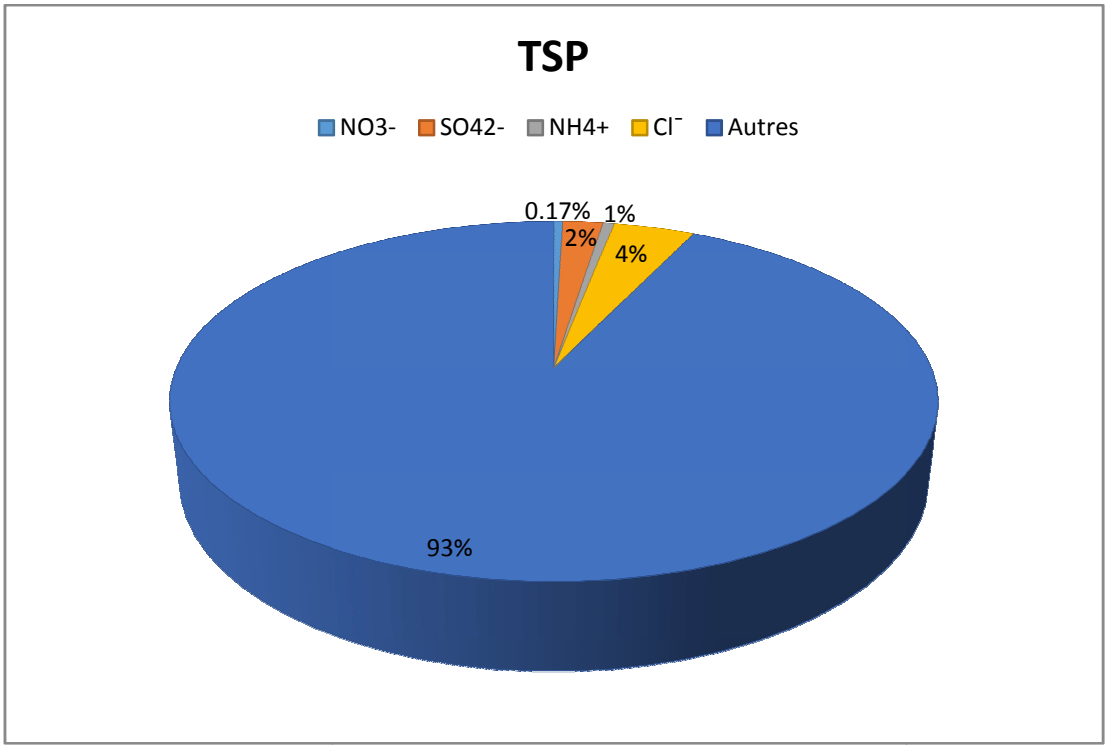


Figure VI.23 : Composition de l'aérosol acide dans les TSP.

Il faut signaler ici que la fraction ammonium dans la composition de l'aérosol acide dans les TSP peut être légèrement différente de celle présentée en figure VI.23.

Une comparaison des teneurs atmosphériques des composés de l'aérosol acide montre que les teneurs en sulfate sont généralement supérieures à celles des nitrates.

A Médéa, le rapport $[SO_4^{2-}]_{TSP}$ / $[NO_3^-]_{TSP}$ est de l'ordre de 4.04. Dans des études effectuées au Portugal, ce rapport est moins de 2,4 dans les PM_{10} [145].

Les concentrations de $(NH_4)_2SO_4$ sont souvent considérées comme plus élevé pendant le jour ou bien les périodes plus chaude de l'année [64-65]. Et comme notre étude est faite en cette année en mois de février, il en résulte alors une teneur atmosphérique en sulfate qui est excessivement élevée par rapport à celle du nitrate. Ceci explique aussi le fait que le rapport $[SO_4^{2-}]$ / $[NO_3^-]$ est relativement fort par rapport à celui rencontré dans d'autres pays [145].

On constate par ailleurs, que dans le cas des TSP et au site étudié, une teneur élevée en sulfates implique aussi une teneur élevée en nitrates, ces résultats n'étaient pas prévisibles du fait l'étude n'a pas été effectuée sur une longue durée et aussi les deux particules acides n'ont pas la même origine. Les sulfates proviennent majoritairement des SOx du trafic routier et les combustions alors que ce n'est généralement pas le cas des nitrates.

VI.3.6 Comparaison des teneurs en composés de l'aérosol acide avec des résultats d'autre pays :

Pour situer, en termes de pollution acide, le cas de Médéa, une comparaison des teneurs mesurées dans d'autres régions est présentée en tableau VI.14.

Tableau VI.14 : teneurs en sulfates et nitrates mesurées dans certaines villes.

Année	Région	SO_4^{2-} (µg/m^3)		NO_3^- (µg/m^3)		observations	Réf
		PM_{10}	**$PM_{2.5}$**	**PM_{10}**	**$PM_{2.5}$**		
Jan 82 à Mai 83	Site d'Ivry Paris	6	/	2.2 (40)	/	Banlieue sud de Paris	[146]
1977-1981	Centre de Paris	12.3	/	/	/	Site urbain	[147]
1992-1995	Pays bas	Moy=3.7 P 90=10.3 Max=15.5	/	Moy=2.1 P-90=5.4 Max=7.7	/	Site urbain	[109]
1992-1995	Pays bas	Moy=3.5 P-90=10.2 Max=17.9	/	Moy=2.2 P-90=5.5 Max=7.2	/	Site non urbain	[93]
Oct 92 à Sept 93	Centre Oporto, Portugal	7.2	PM1=4.5	3.0	/	Site urbain	[148]
Aout 82 à fev 83	Lewes à côté de la côte atlantique	6.6	6.3	0.7	/	/	[149]
-Mars à juil 85 -Sept 85 à mars 86	Toulouse	3.1 (1.0-12.0) 6.7 (0.5-20.5)	/	3.4 (0.6-14.6) 5.2 (1.0-24.0)	/	Site urbain	[150]
1984-1994	Edmonton (Canada)	1.6 (0.1-12.6) P50=1.3	1.4 (0.01-11.1) P50=1.0	0.7 P50=0.4	0.5 P50=0.2	Site urbain	[145]
1984-1994	Calgary (Canada)	1.8 (0.1-18.9) P50=1.3	1.5 (0.1-16) P50=1	0.7 P50=0.4	0.5 P50=0.2	Site urbain	

1988-1991	Site au nord-américain	7	/	2.3	/		[8]
20 Juil à 10 Aout 94	Corée	TSP 12.1	8.4 (1.3-32.5)	TSP 1.8 (0.6-3.6)	0.9 (1.3-3.2)	Site marin - Teneurs mesurées dans les TSP	[151]
1989	Santa Barbara	3.4	/	3	/	Site marin	[50]
Aout 90 à fév 92	Tsushima (Japon)	Moy=7.7 Max=38.6	/	Moy=1.2 Max=15.9	/	Site marin à 380 m de hauteur	[152]
1990-1992	Kyushu (Japon)	Moy=5.5	/	Moy=3.0	/	Site rural	[153]
1990	Mexico	/	6.1	/	1.2	Site de proximité	[154]
Mars 2009 à Jan 2010	Via Lizza (Italie) Malcontenta (Italie) Punta Sabbioni (Italie)	/ / /	3.3 3.6 3.5	/ / /	4.0 3.7 3.9	- Site urbain - zone industriel - Site rural	[155]
Sept 1999 à Mai 2002	Alger	Moy=5.0 (1.9-12.1)	Moy=4.4 (2.4-6.6)	Moy=3.6 (0.3-8.8)	Moy=2.6 (0.8-5.5)	Site de proximité	[27]
Fév à Mars 2015	Médéa	TSP Moy=1.05 (0.89-1.37)	/	TSP Moy=1.71 (1.09-2.86)	/	Site de proximité	[28]
Février 2016	Médéa	TSP Moy=2.87 (1.13-8.14)	/	TSP Moy=0.71 (0.32-1.20)	/	Site de proximité	Présente étude

Cette comparaison montre qu'à Médéa, les teneurs atmosphériques en SO_4^{2-} et NO_3^- véhiculés par les TSP, sont faible pour les teneurs en NO_3^- et très faibles pour les teneurs en SO_4^{2-}, que celles qu'on rencontre habituellement dans les grandes agglomérations urbaines.

Ceci est probablement dû au fait qu'en Algérie, les teneurs urbaines en polluants gazeux SO_2 sont généralement faibles (le charbon n'est pas utilisé comme combustible, le pétrole et gaz naturel algériens ne sont pas riches en soufre), l'apport du sulfate par voie secondaire (transformation photochimique de SO_2 en SO_4^{2-}) ne devrait pas être très important. Il en résulte alors une teneur atmosphérique en sulfate globale (primaire et secondaire) qui n'est pas excessivement élevée.

Tableau VI.15 : teneurs en chlorures mesurées dans certaines villes.

Année	Région	Cl^- ($\mu g/m^3$)			observations	Réf
		$PM_{2.5}$	**PM_{10}**	**TSP**		
20 juillet à 10 Août 1994	Corée	Moy=1 Min.=0.7 Max=2.7	/	Moy=3.2 P 90=0.03 Max=7.2	Site marin	[159]
Octobre 92 à Septembre 93	Centre Oporto, Portugal	/	Moy=2.3		Site urbain	[162]
1990 -1992	Kyushu (japon)	/	Moy=2.1		Site rural	[161]
Août 90 à Février 92	Tsushima	/	Moy=1.2 Max=7.9		Site marin	[160]
1990	Mexico	0.9			Site trafic	[163]
Présente étude	Alger			Moy=7.61 Max.=16.56 Min=5.78	Site trafic	

L'examen des teneurs en chlorures rapportées par la bibliographie montre que la concentration trouvée dans cette étude est environ deux supérieurs que celle trouvée en site marin.

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'étude réalisée porte sur l'évaluation des niveaux moyens de la pollution acide véhiculée par les particules totales en suspension (TSP) dans l'air urbain à Médéa. Une caractérisation des métaux lourds dans les TSP prélevées a été aussi effectuée. Le site d'échantillonnage choisi est situé au niveau du Hall de technologie de l'université de Médéa à proximité de l'axe routier d'Ain D'Heb. Ce dernier est considéré comme un site de proximité automobile qui est influencé par les émissions du trafic routier.

La concentration moyenne des TSP enregistrées au cours de la période d'étude allant du 01/02/2016 au 25/02/2016 était de 223.77 $\mu g/m^3$. La valeur enregistrée au cours de cette dernière est deux fois supérieures à la valeur fixée par l'OMS (120 $\mu g/m^3$).

La caractérisation de la pollution acide par les sulfates, nitrates et chlorure particulaires véhiculés par les TSP dans le site urbain de proximité, montre que ces derniers sont présents dans tous les échantillons prélevés. Les teneurs atmosphériques en sulfates, nitrates et chlorure mesurées durant cette étude s'élèvent respectivement à 2.87, 0.71 et 7.71 $\mu g/m^3$. En pourcentage massique, l'aérosol acide (sulfate + nitrate + ammonium+chlorure) constitue environ 7.11 % des TSP. La présence du chlore dans les échantillons prélevés montre bien l'influence des l'aérosol marin ou décharge de Draa Smar, sur la composition de la fraction acide des particules et l'effet de transport par le vent vers des sites éloignés.

Il a été constaté que le rapport $[SO_4^{2-}]_{TSP}$ / $[NO_3^-]_{TSP}$ est supérieur à l'unité ce qui explique une forte pollution par les sulfates.

L'étude de certains métaux lourds (Pb, Cr, As, Zn et Fe) associés aux particules totales en suspension (TSP) montre que ces dernières ne véhiculent pas une pollution excessive par les métaux lourds à caractère toxique. Les concentrations des éléments métalliques en Pb, Cr, As, Zn et Fe mesurées étaient de 21.62, 29.89, 198.81, 90.72 et 2695.29 ng/m^3 respectivement.

Par ailleurs ; l'étude montre que les émissions anthropogéniques engendrent un fort enrichissement de l'atmosphère par le Plomb et le Zinc (facteur d'enrichissement de 182 et 143 respectivement).

Globalement on peut conclure qu'à Médéa la pollution de l'air par les TSP et aux polluants qui leurs sont associés (métaux lourds et aérosol acide) est faible et ne représente aucun effet nocif sur la population de Médéa. Cependant, un suivi continu de l'évolution de la situation doit être réalisé et des mesures préventives sont à prendre :

- L'intégration du pot catalytique dans tous les véhicules ; un véhicule équipé de catalyseur arrive à réduire la pollution de plus de 95 %.

- Elargissement des routes.

- Améliorer le transport en commun (tramway, train, bus…)

- L'encouragement de la bicarburation GPL/essence et la généralisation de l'essence non plombée.

- Diminution des teneurs de soufre dans les carburants.

Enfin, il faudrait élargir cette étude à un plus grand nombre de sites avec un suivi sur une plus longue période afin de mieux évaluer les niveaux de pollution à Médéa.

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

Références bibliographiques

[1] Zéphoris, M, (1984). Pluies acides en France. Poll. Atm. *103*, 159-165.

[2] Zéphoris, M, (1984). Pluies acides en France. Poll. Atm. *103*, 159-165.

[3] Environnement Canada (1981). Echantillonnage et analyse des sulfates et des nitrates en suspension dans l'air, examen des travaux publiés et synthèses des données disponibles, Québec, mars 1981.

[4] Butler J.D. (1979). Air pollution chemistry. Academic press, London.

[5] Spenglerl J.D., Koutratis P., Dockery D.W., Raizenne M. and Speize F.E. (1996). Health effects of acid aerosols on North American children: air pollution exposures, Environ. Health Perspect., vol. 104, N° 5, may 1996.

[6] M. Pierre, R. Texier-Picard March 2000 « Existence de solutions pour un modèle de dispersion de polluants dans l'atmosphère » SIAM Rev. 42 (2000) 93–106 (electronic).

[7] Karim MOUAICI. 2008. « Etude de quelques sources de polluants atmosphériques dans la région de Bejaia université de Bejaia » Mémoire de master en Physique, l'université de Bejaia.

[8] Y. MOUILLEAU, S. DUPLANTIER, J.M. LACOME, E. BERNUCHON 2002 « Dispersion atmosphérique (Mécanismes et outils de calcul) » Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable Direction des Risques Accidentels.

[9] N. Diaf, M Bouchaour, L. Merad et B. Benyoucef 2003. « Paramètres Influençant la Dispersion des Polluants Gazeux » Laboratoire De Matériaux & Energies Renouvelables, Facultés Des Sciences, Université De Tlemcen Rev. Energ. Ren.: ICPWE (2003)139-142.

[10]] Angélique GUILLOTEAU 2007. « Etude multiphasique de polluants organiques aromatiques : répartition des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les suies et formation d'aérosols dans l'ozonolyse du catéchol ». Thèse de doctorat en Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement à l'université d'Orléans de France.

[11] Jean-Philippe Bolduc et Mohamed Lateb « dispersion des polluants atmosphériques» France 2008.

[12] Vivien Mallet 2010. « Introduction aux modèles de chimie-transport pour la qualité de l'air» *Lecture notes. Master 2 AQA-SGE*, 2007-2008 France.

[13] Sabri Hamouda, Abidi Walid, Maamri hassen« étude d'impact environnementale sur la pollution atmosphérique unité de nitrate d'ammonium d'el hadjar, annaba » PFE à l'université d'Annaba.

[14] Stephanie Lacour, 2004. «pollution atmosphérique » Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Environnement Atmosphérique. 6-8 Avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, 77455 Champs sur Marne.

[15] Amandine Chevalier, 2007. « développement de service d'observations de PAES : pollution atmosphérique à l'échelle synoptique bilan de l'ozone dans la troposphère libre » thèse de doctorat à l'université Paul Sabatier - Toulouse III --HAL - CCSD-- 2007-12-04 France.

[16] Bruno Sportisse, 2007. « Modélisation et simulation de la pollution atmosphérique » Habilitation à Diriger les Recherches à l'université de Pierre et Marie Curie.

[17] Emmanuel Demaël, 2007. « Modélisation de la dispersion atmosphérique en milieu complexe et incertitudes associées» PhD Thesis, 273 pp.

[18] MATHIEU 2006. GAGNÉ 2006. «étude de sensibilité du climat de la baie d'Hudson à l'effet indirect de la rétroaction déshydratation -effet de serre durant la période hivernale » mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en science de l'atmosphère à l'université du Québec à Montréal, France

[19] Ung, Anthony, 2005 .« un cartographie de la pollution atmosphérique en milieu urbain a l'aide de données multisources »thèse de doctorale: ED 129 l'université d'ÎLE de France.

[20] Edouard Debry, 2005. « Modélisation et simulation numérique de la dynamique des aérosols atmosphériques » thèse de doctorat, Paristech ENPC.

[21] KADEM Dhaou-El-Djabine 2005. « évaluation et comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique (el-hadjar – annaba – est algérien).influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux.» Thèse de doctorat en écologie – Pédologue de l'Université de Constantine.

[22] J Sampic 2005 .« Evolution de la qualité de l'air en France » Lyon, CERTU, 2005.- 50 p. France.

[23] Hassane Graïne, *2009.* « Prédiction de la concentration d'un polluant dans l'air à proximité d'une route » Colloque international Environnement et transports dans des contextes

[24] Bentley HW, Phillips F et Davis SN (1986). Chlorine-36 in the terrestrial environment. Fritz P, Fontes_JC (ed). Elsevier, London, 427-480.

[25] Masclet P. (2005). Pollution atmosphérique : causes, conséquences, solutions, perspectives, Edition Ellipse, Paris.

[26] Association pour la prévention de la pollution atmosphérique (1998). La pollution de l'air, Besançon (France).

[27] Boumechhour F. (2004). Contribution à l'étude de la pollution de l'air par les aérosols acides véhiculés par les particules inhalables et respirables à Alger, mémoire de magister en génie de l'environnement, option génie de l'environnement, ENP, Alger.

[28] Bencharif Madani F. (2012). Mesure des PM_{10} et de leurs teneurs métalliques dans la ville de Constantine, mémoire de magister en chimie, option chimie analytique, physique et environnement, Université MENTOURI Constantine, Faculté des sciences exactes.

[29] Masclet P. et Cachier M. (1998). L'aérosol atmosphérique : Caractéristiques physicochimiques, Analysis Magazine, vol 26, N° 29, pp.11-17.

[30] Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (2005). Poussières fines PM-10 : Questions et réponses concernant les propriétés, les émissions, les immiscions, les effets sur la santé et les mesures. OFEFP, Berne-Suisse.

[31] Chang O.M.C. etEngland G.C. (2005). Development of fine particulate emission factors and speciation profiles for oil and gas-fired combustion systems, Critical Review of Source Sampling and Analysis Methodologies for Characterizing Organic Aerosol and Fine Particulate Source Emission Profiles.

[32] Ministère de l'Environnement de Canada (1998). Les particules de l'air ambiant : vue d'ensemble. Québec.

[33] Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (2001). Mesures de réduction des émissions de PM_{10}. OFEFP, Berne-Suisse.

[34] Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (2001). Inventaire des émissions de particules primaires. Paris.

[35] Report of the Airborne Particles Expert Group (1999). Source Apportionment of Airborne Particulate Matter in the United Kingdom. London.

[36] Hodzic A. (2005). Modélisation des aérosols de pollution en Ile-de-France. Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique, Spécialité Physique et Chimie de l'Atmosphère.

[37] Waked A. (2012). Caractérisation des aérosols organiques à Beyrouth, Liban. thèse de doctorat en Sciences et techniques de l'environnement, Université Paris-EST, Faculté Des Sciences.

[38] Aumont B. (2005). Modélisation de la chimie troposphérique. mémoire présenté pour l'obtention du diplôme d'habilitation à diriger les recherches, Université Paris 12 – Val de Marne, UFR de Sciences et Technologie.

[39] IPCC (2001). Third Assessment Report - Climate Change 2001, the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Technical report, IPCC/WMO/UNEP.

[40] International Union of Pure and Applied Chemistry (2002). Heavy Metals: a meaningless term. Pure.Appl.Chem, vol 74, Edinburgh, pp 793-807.

[41] Lantzy R.J. and Mackenzie F.T. (1979). Atmospheric trace metals: Global cycles and assessment of man's impact. Geochim. Cosmochim.Acta, Vol 43, pp 511-525.

[42] US. Environmental Protection Agency (2004). The Particle Pollution Report: Current Understanding of Air Quality and Emissions through 2003. EPA report 454-R-04-002, Décembre 2004.

[43] Priest J. (1973). Problems of our Physical Environment. Addison-Wesley Publishing Company, pp 59-70.

[44] Hinds W.C. (1982). Aerosol technology. Wiley Interscience, London.

[45] Brasseur G. P., Prinn R. G. and PszennyA. A. P. (2003). Atmospheric Chemistry in a Changing World: An Integration and Synthesis of a Decade of Tropospheric Chemistry Research.

[46] Whitby, K. T. and B. Cantrell (1976). Fine particles. International Conference of Environmental Sensing and Assessment, Las Vegas, NV, Institute of Electrical and Electronic Engineers.

[47] United States Environment Protection Agency (1996). Air Quality Criteria for Particulate Matter. EPA/600/P-95/001, Research Triangle Park, NC.

[48] Wilson W. E. and Shuh H. H. (1997). Fine and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiological studies. J. Air Waste Manage. Assoc., 47, pp.1238-1249.

[49] Weijers E.P., Sahan E., Ten Brink H.M., Schaap M., Matthijsen J., Otjes R.P. and Van Arkel F. (2010). Contribution of secondary inorganic aerosols to PM10 and PM2.5 in the Netherlands; measurements and modelling results.

[50] Chow Judith C., Watson John G. and Lowenthal Douglas H. (1996). Sources and chemistry of PM10 aerosol in Santa Barbara country, Atmos. Environ. vol. 30. N° 9.

[51] Sweetand Clyde W. andDonaldf F. (1998). Short communication summary and analysis of available PM2.5 measurements in Illinois. Atmos. Environ. vol. 32. N° 6, pp.1129-1133.

[52] Seinfeld J.H. and Pandis S.N. (1998). Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1326.

[53] Bergin M., West J., Keating T., Russell A. and Comer J. (2005). Regional atmospheric pollution and Transboundary air quality management. Annual Review of Environment and Resources 30, pp.1-37.

[54] Colls (1997). Air pollution, an introduction. ed E and Spon F.N., London.

[55] Curtius J. (2006). Nucleation of atmospheric aerosol particles. ComptesRendus Physique, 7(9-10): pp.1027-1045.

[56] Khoder M.I. (2002). Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area. Chemosphere, 49(6): pp. 675-684.

[57] Monn C. and Schaeppi G. (1993). Concentrations of total suspended particulates, fine particles and their anionic compounds in ambient air and indoor air. Environmental Technology. 14(9): pp.869-875.

[58] Alleman L.Y. (2008). PM_{10} metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. Atmospheric research, 96(4): p. 612-625.

[59] McMurry P., Shepherd M. and Vickery J. (2004). North American Strategy for Tropospheric Ozone (NARSTO) Assessment 2004, Cambridge University Press, Cambridge, England ISBN 0-52-1842875.

[60] Matsumoto K. and Tanaka H. (1996). Formation and dissociation of atmospheric particulate nitrate and chloride: An approach based on phase equilibrium. Atmospheric Environment. 30(4): pp. 639-648.

[61] Stern Arthur (1976). Air pollutants, their transformation and transport. Volume 1, third edition, London.

[62] Megie G. (1988). Les modifications chimiques de l'atmosphère et leurs effets sur l'environnement. Poll. Atmos. Janvier-mars 1988, pp. 5-24.

[63] Stern C. (1986). Air pollution. vol.VI, Acad. press, London.

[64] Pun B.K. and Seigneur C. (2001). Sensitivity of particulate matter nitrate formation to precursor emissions in the California San Joaquin Valley. Environmental Science & Technology 35, pp.2979-2987.

[65] Ten Brink H.M.,Otjes R.,Jongejan P. and Slanina S. (2007). An instrument for semi-contineous monitoring of the size-distribution of nitrate, ammonium, sulfate and chloride in aerosol. Atmos. Environ 41, pp.2768-2779.

[66] Airparif, Surveillance de la qualité de l'air de l'Ile de France (1998). Les particules très fines, une pollution qui a pris du poids. Actualité n° 1, avril 1998.

[67] Bates D.V., Baker Anderson M. and Sizto R. (1990). Asthma attack periodicity: a study of hospital emergency visits in Vancouver. Environ. Res., 451, pp. 51-70.

[68] Schwartz J., Slater D. and Larson T.V. (1993). Particulate air pollution and hospital emergency room visits for asthma in Seattle. Am. Rev. Respir. Dis, 147, pp. 826-831.

[69] Bates D.V. andSizto R. (1987). Air pollution and hospital admissions in southern Ontario: the acid summer haze effect. Environ. Res, 43, pp. 317-331.

[70] Pope C.A. (1991). Respiratory hospital admission associated with PM10 pollution in Utah, salt lake and Cache valleys. Envir. Health, 46, pp. 90-107.

[71] Thurston G.D. and Kinney P.L. (1992). A multi-year study of air pollution and respiratory hospital admissions in three New York State metropolitan areas: result of 1988 and 1989 summers, J. exposure analysis. Envir. Epidemiol., vol. 2, pp. 429-450.

[72] Burnett R.T., Dales R.E. and Raizenne M.E. (1994). Effects of low ambient levels of ozone and sulfates on the frequency of respiratory admission to Ontario hospitals. Environ. Res., 65, pp. 192-194.

[73] Schwartz J. (1994). Air pollution and daily mortality: a review and meta-analysis. Environ. Res., 64, pp. 36-52.

[74] Schwartz J. and Morris R. (1995). Air pollution and hospital admissions for cardiovascular diseases in Detroit, Michigan. Am. J. Epidemiol, vol. 142; pp. 23-35.

[75] Office fédéral de l'environnement, des forets et du paysage (2005). Poussières fines : Un fléau. OFEFP, Berne-Suisse.

[76] Burnett Richar T., Robert Dales and Daniel Krewski (1995). Association between ambiant particulate sulfates and admissions to Ontario hospitals for cardiac and respiratory diseases. Am. J. Epidemiol, vol. 142, N°1.

[77] Office fédéral de l'environnement, des forêts et des paysages (1996). Particules en suspension, mesure et évaluation des effets sur la santé. Cahier de l'environnement. N° 270, OFEFP, Berne-Suisse, pp. 51-62.

[78] Rapport établi par l'organisation météorologique mondiale (OMM) et le secrétariat de la CEE (1982). Effets des composés sulfureux et d'autres polluants atmosphériques sur la visibilité.

[79] Elichegaray C. (1990). Aérosols et visibilité, aérosols et climat. poll. Atmos., janvier-mars 1990.

[80] Weiss R.E., Waggoner A.P., Charison R.J. and ahlquist N.C. (1977). Sulfate aerosol. Its geographical extent in the Midwestern and southern United States. Science 195, pp. 979-982.

[81] Fernman M.A., Wolff G.T. and Kelly N.A. (1986). The nature and sources of haze in the Shenandoah valley/bleue ridge Mountain areas. J. Air. Pollut. Control Assoc., 31, pp. 1074-1082.

[82] Courieux F.P., Person A. et Le Moullec Y. (1990).Connaissance atmosphérique en milieu urbain : représentativité biologique et difficultés météorologiques. Poll.Atmos,

pp.21-30.

[83] Martin J. et Mayster L.Y. (1998). Santé et pollution de l'air. Presse polytechniques Romandes, Suisse.

[84] Fiala J. (2000). Qualité de l'air en milieu urbain. Naturopa, N°94, pp. 10.

[85] Larssen S. Sluyter R. and Helmis C. (1999). Criteria for EUROAIRNET the EEA Air Quality, Monitoring and Information Network. European Environment Agency.

[86] IPCC (2007). Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: Climate change 2007: The Physical Science Basic. Contribution of Working Groupe I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Hingdom and New York, NY, USA, pp.129-234.

[87] Kerchich Y. (2003). Etude de la pollution de l'air par les particules fines (les PM-10) et les métaux lourds qui leurs sont associés à Alger, mémoire de magister en Génie de l'Environnement, option Génie de l'Environnement, ENP, Alger.

[88] Rebbah H. (2009). Etude des aérosols dégagés aux postes de travail en vue de la quantification des polluants, mémoire de magister en Génie des procédés, Option Ergonomie des Process et Environnement, Université M'HAMED BOUGARA, Boumerdès, Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie.

[89] Shaw R. (1987). La pollution par les particules atmosphérique. Pour la Science, pp. 22-31.

[90] Steenland K. and Deddens J. (1998). Diesel exhaust and lung cancer in the trucking industry: exposure-response analyses and risk assessment, Am J Ind Med 34(3).

[91] Deletraz G. et Paul E. (1998). Etat de l'art pour l'étude des impacts des transports routier à proximité des routes et autoroutes. Rapport intermédiaire du Programme Ecosystèmes-Transports-Pollutions, Contrat ADEME n°9793022, 227 p.

[92] Madelain G. (1987). Métrologie des aérosols, pollution atmosphérique, Janvier-septembre, pp. 277-283.

[93] Renaux A. et Boulaud D. (1998). Les aérosols : physique et métrologie. Edition Tec et Doc, Lavoisier, Paris.

[94] Ikawa K.O. (1997). Trace analysis atmospheric. Edition John Wiley and Sons, London.

[95] Hildeman L.M., Russel A.G. and Gass G.R. (1984). Ammonia and nitric acid concentrations in equilibrium with atmospheric aerosols: experiment vs theory, Atmos. Environ., vol.18, N° 9, pp.1737-1750.

[96] Konstantinos Elefthriadis(1998). Atmospheric aerosol and gaseous Species in Athens, Greece, Atmos. Environ., vol.32. N°12. pp. 2183-2191.

[97] Stelson A.W. and Seinfeld J.H. (1982). Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. Atmos. Environ., 16, pp.983-992.

[98] Kerbachi R. (2000). Cours de pollution atmosphérique, Post – graduation, ENP, Adresse : 10, Avenue Hassen Badi – B.P. 182 – 16200 EL Harrach – Alger.

[99] Techniques de l'ingénieur, « Traité d'analyse chimique, caractérisation, spectrométrie d'émission des rayons X, Fluorescence X ».

[100] Bouhila Z. (2010). Contribution à l'étude de la pollution de l'air par les métaux lourds en utilisant la méthode d'analyse par Activation Neutronique, Mémoire de Magister en Gestion et protection de l'environnement, ENP, Alger.

[101] Matteini M., Lalli C. and Tosini I. (1991). Examination of the soluble components of patinas by means of ion chromatography and atomic absorption. In : ODP restauro : rivistadell'Opificio delle pietre dure e Laboratorio di restaurio di Firenze, 3, pp. 40-46.

[102] Benchikh L. et Ghezali (1995). Application de la Fluorescence X au Dosage des Métaux Lourds dans les Sédiments Marins de la Baie d'Alger. Evaluation de l'Etat de la Pollution, Mémoire de Fin d'Etudes DEUA en Chimie Industrielle, Option Génie de l'Environnement, USTHB, Alger.

[103] Azbouche A. (2004). La Spectrométrie par Fluorescence-X (XRF), CRNA, Alger, 43p.

[104] Arabi M. (1997). Evaluation de la Vitesse de Sédimentation par le Cs (137) et les Métaux Lourds dans une Colaire de Sédiments au site d'El Kittani (Baie d'Alger). Mémoire de fin d'Etude en Chimie Industrielle, Option Génie de l'Environnement, Université de Blida.

[105] Sbargoud A. et Brahimi A. (2009). Diagnostique environnemental de la gare routière de Tizi-Ouzou : Détection de pollution métallique d'origine Automobile, mémoire de magister en Ecologie Végétale et Environnement, Option Pathologie des Ecosystèmes, Université de Tizi-Ouzou, Faculté des Sciences Biologiques et des

Sciences Agronomiques.

[106] KiyochiMtsomoto, Ippinagao and Hiroshi Tanaka. (1998). Seasonal characteristics of organic and inorganic species and their size distributions in atmospheric aerosols over the northwest pacific ocean, Atmos. Environ, vol. 32, N° 11, pp.1931-1946.

[107] Carmichall Gregory R., Yang Zhang and Li-Ling Chen (1996). Seasonal variation of aerosol composition at Cheju island. Korea, Atmos. Environ. Vol. 30, N° 13, pp.2407-2416.

[108] Russel Armistead G. and Cass Glen R. (1984). Acquisition of regional air quality model validation data for nitrate, sulfates, ammonium ion and their precursors, Atmos. Environ., vol 18, N° 9, pp. 1815-1827.

[109] Harrison Roy M., Deacon Andrew R. and Jonnes Marcus R. (1997). Sources and processes affecting concentrations of PM-10 and PM-2.5 particulate matter in Birmingham (U.K), Atmos. Environ., vol.31, N° 24, pp. 4103-4117.

[110] Julie G.,Clothilde R., Caroline P.,Bertland E. et Frederic C. (1991). Ecole des Mines de Saint-Etienne. Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation : analyse des gaz.

[111] Rouessac F.,Rouessac A. et Cruche D. (2004). Dunod analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes. 6ème édition. Paris.

[112] Dr.Martyna K. et Dr Jacques N. (2002). Les pollutions dans l'air à l'intérieur des bâtiments. Diagnostic Incidences sur la santé.

[113] Louis Y. etNoirtin I. (2004). Travail d'étude et de recherche : Suivi géochimique du Gaveau.

[114] Cornell S.E., Jickells T.D., and Thornton C.A. (1998). Urea in rainwater and atmospheric aerosol, Atmos. Environ, vol. 32, N° 11, pp. 1903-1910.

[115] Chan Y.C., Simpson R.W., McteainshG.H. and Vowles P.D. (1997). Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane, Australia, Atmos. Environ, vol.31,N° 22, pp. 3773-3785.

[116] Dr. Joel N. et Mylers(1962). Accuweather. World'sWeatherAutority.

[117] Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (1999). Modélisation des concentrations de PM-10 en suisse. Cahier l'Environnement N°310, OFEFP, Berne-Suisse.

[118] Boutin Y. et Eedic R. (1983). Les poussières en suspension en octobre, pollution atmosphérique, Octobre-Décembre, pp.292-298.

[119] Lahman E. (1987). Emission missingen in der BRD. Stamp. Band 47, n° 314, pp.82-87.

[120] Boivin M.C. et Brosseau J. (1998). Pollution atmosphérique et impact sur la santé et l'environnement dans la grande région de Montréal. Regroupement montréalais pour la qualité de l'air, mars 1998, pp.115-116.

[121] Rapport Air Marasx (1995). Ea qualité de l'air à Marseille, Aix 1995, pp.13-15.

[122] US-EPA (1997). National ambient air quality standards (NAAQS) for particulate matter. Fédéral register vol. 62, N°138.

[123] Journal officiel des communautés européennes (1999). L 163/41, Directive 1999/ 30/CE du 27 avril 1999, Bruxelles.

[124] Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (1996). Particules en suspension : Mesure et évaluation des effets sur la santé. Cahier l'Environnement, N°310, OFEFP, Berne-Suisse.

[125] OMS (2005). Air quality guidelines for particulatematters, ozone, nitrogendioxide and sulfurdioxide, Globale Update, Genève-Suisse.

[126] Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire (2006). Décret exécutif N° 06-02 du 7 Janvier 2006. définissant les valeurs limites, qualité de l'air en cas de pollution atmosphérique. J.O., N°1.

[127] Thomas P. et Cyrovoisin (1993). Fluait années de mesures des métaux lourds dans l'atmosphère de l'agglomération Lilloise, pollution atmosphérique, Juillet-septembre, pp.89.97.

[128] Viala A.,Govezo F., Maillet B. etFontarai J. (1981). Mesure de 4 métaux traces (Plomb, Cadmium, Chrome et Zinc) dans les poussières atmosphérique à Marseille de 1977. à 1979. Pollution atmosphérique, Juillet-septembre, pp.207-230.

[129] Olivier J.P., Vidai J.P. etStockel R. (1990). Surveillance du plomb particulaire atmosphérique en sites urbaines. Pollution atmosphérique, Janvier-Mars, pp.31-37.

[130] Boukhadoum A. (2006). Etude des particules en suspension dans l'agglomération d'Alger. Thèse de magister en Génie de l'Environnement, ENP, Alger.

[131] Serrah S. etBoucherair M. (2007). Contribution à l'étude de la pollution de l'air par les TSP dans l'agglomération de Médéa. Mémoire de Master en Génie des procédés, option chimie analytique et pharmaceutique, Université de Médéa, Faculté des sciences et de la technologie.

[132] Henini H. et Guellouda A. (2011). Caractérisation de la pollution de l'air par les particules dans la ville de Médéa. Mémoire de Licence en Génie des Procédés, option chimie analytique et pharmaceutique, Université de Médéa, Faculté des sciences et de technologie.

[133] Ocher N. (2007). Contribution à l'étude, par classe granulométrique, des aérosols particulaires sur un site de proximité à l'ENP. Thèse de magister en Génie de l'Environnement, ENP, Alger.

[134] Directives de la qualité de l'air de l'Organisation Mondiale de la Santé « OMS »(2015). Bruxelles Environnement-IBGE, collection fichier documentaire, thématiques air, Janvier 2015, 8p.

[135] Mason B. (1966). Principles of geochemistry. Wiley J., 3ème Ed, New York.

[136] Kerbachi R. Boughedaoui M. Kerchich Y. et Joumard R. (2000). Etude des particules fines dans l'agglomération d'Alger. 9ème colloque international Transport et Pollution, 5-7 Juin, Avignon (France).

[137] El-Tayeb M.H., Xhoffer C.F., Van Espen P.J., Van grieken R.E. and Maenhaut W. (1993). Source and composition of aerosol from Khartoum, Sudan. Atm. Env., vol.927, N°01, pp.67-76.

[138] Person A., Petit-Coviaux F.,LeMoullec Y. et Festy B. (1993). Contribution des principales sources en métaux et métalloïdes à la pollution particulaire dans l'agglomération parisienne. Poll. Att., N°139, pp.75-88.

[139] Rapport annuel d'ajustement de Barcelona (1997). La conntaminatioatmosphérica a Barcelona. Direction des services de surveillance de l'air ambiant, Avril 1997.

[140] Hovorka J. et Donkellaar M. (1999). Elemental composition and stable lead isotope rations of wintertime PM-10 aerosols in Prague-center crossroads. 8th international symposium transport and pollution, 31 Mai-02 Juin, Graz, Autriche.

[141] Rizzio E. and Bergamaschi L. (2001). Trace elements determination in lichens and airborne particulate matter for the evaluation of the atmospheric pollution in a region of northern Italy. Environmental international 26, pp.543-549.

[142] Avino P., Capannesi G. and Rosada A. (2008). Heavy metal determination in atmospheric particulate matter by Instrumental Neutron Activation Analysis, Microchemical Journal 88, pp.97-106.

[143] Sweet Clyde W. and Gatz Donald F. (1998). Summary and analysis of available PM-2.5 measurements in Illinois. Atmos. Environ, vol 32, N° 6, pp.1129-1133.

[144] Solomon Paul A., Theresa Fal and LynnsAlmaunand (1989). Chemical characterization of PM_{10} aerosols collected in the Los Angeles Area. J. Air. Pollut. Control Assoc, 39, pp.154-163.

[145] Cheng L., Sandhu H.S., Angle R.P. and Myrick R.H. (1998). Characteristics of inhalable particulate matter in Alberta cities, Atmos.Environ. vol 32, N° 22, pp.3835-3844.

[146] Maffiolo G. et Masnière P. (1985). Relations dioxyde de soufre, sulfates, oxyde d'azote, nitrates sur un site semi-urbain. Poll. Atmos., avril-juin 1985.

[147] Le Moulec Y., Coviaux F. and Festry B. (1982). Daily measurements of atmospheric sulfates in Paris, the sci. total environ. 23, pp. 387-392.

[148] Casimiro P., Ramos Maira M. and Armando C. Duart. (1998). Atmospheric aerosol and soiling of external sulfates in an urban environment. Atmos. Environ., vol 32, N°11, pp.1979-1989.

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

[150] Giroux M., Esclassan J., Arnaud C. and Jacqueschate J. (1997). Analysis of levels of nitrates and derivatives of ammonia in an urban atmosphere. Sci. total environ. 196, pp.247-254.

[151] Yong l'yokim, Yong Hoon Lee and Nam Jun Baik. (1998). summertime characteristics of aerosol composition at Cheju island, Korea. Atmos. Environ., vol 32. N° 22, pp.3905-3915.

[152] Hitzenberger R. and Puxbaum H. (1993). Comparisons of the measured and calculated specific absorption coefficients for urban aerosol samples in Vienna, aerosol Sci. Technol, 18, pp.323-345.

[153] Hitzenberger R., Berner A., Giebl H and Kromp R. (1999). Contribution of carbonaceous material to cloud condensation nuclei concentrations in European background (Mt. Sunblock) and urban (Vienna) aerosols.Atmos. Environ, 33, pp.2746-2659.

[154] Vega E. and Garcia I. (1997). Application of a chemical mass balance receptor model to respirable particulate matter in Mexico-cities, J.A.W.M.A, vol.47, pp.524-529.

[155] Squizzato S., Masiol M., Innocente E., Pecorari E., Rampazzo G. and Pavoni B. (2012). A procedure to assess local and long-range transport contributions to PM2.5

and secondary inorganic aerosol. Journal of aerosol science 46 (2012), pp.64-76.

[156] Algérienne Des Eau (ADE). Détermination des sulfates, méthodes allemande élaborée par laboratoire, ADE, Médéa, pp.22-23.

[157] Rodier J. (2009). L'Analyse de l'eau. 9ème édition DUNOD. Paris. 1579p.

[158] Algérienne Des Eau (ADE). Dosage de chlorure, méthode de Mohr élaborée par laboratoire, ADE, Médéa, pp.22-23.

[159] Yong Pyokim, Yong Hoon lee and Nam Jun Baik. Summer time characteristics of aerosol composition at cheju island, Korea, Atmo. Environ. Vol 32. N°22 pp. 3905-3915, 1998.

[160] R. Hitzenberger & H. Puxbaum, Comparisons of the Measured and Calculated Specific Absorption Coefficients for Urban Aerosol Samples in Vienna, aerosol Sci. Techno, 18, pp. 323-345, 1993.

[161] R. Hitzenberger, A. Berner, H. Giebl, R. Kromp, S.M. Larson, A. Rouc, A. Koch, S. Marischka, H. Puxbaum,Contribution of carbonaceous material to cloud condensation nuclei concentrations in European background (Mt. Sonnblick) and urban (Vienna) aerosols, Atmo. Environ. Vol 33. pp. 2647 – 2659, 1999.

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

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

Annexes

ANNEXE N°01 : Exemplaire d'un résultat d'analyse des métaux lourds par XRF.

XL3t-62238

Reading No	3042
Mode	Soil
Time	2016-02-28 13:06
Duration	60.45
Units	ppm
Sigma Value	2
Sequence	Final
Flags	
SAMPLE	5
LOCATION	medea
INSPECTOR	
COR 1	
COR 2	
MISC	
NOTE	



	ppm	±	Error
As	3237.210	±	198.545
Ni	0	:	N/A
Pb	149.383	±	65.088
Hg	0	:	N/A
Cr	80.614	±	6.570
Cd	0	:	N/A
Mo	0	:	N/A
Sb	0	:	N/A
Zr	196.714	±	45.782
Sr	642.332	±	55.185
U	0	:	N/A
Rb	0	:	N/A
Th	58.855	±	37.294
Se	0	:	N/A
Au	0	:	N/A
Zn	460.366	±	148.863
W	0	:	N/A
Cu	0	:	N/A
Co	0	:	N/A
Fe	18794.756	±	1347.966
Mn	0	:	N/A
V	20.582	±	9.384
Ti	336.221	±	27.226
Sc	114.355	±	25.386
Ca	41282.820	±	228.554
K	1152.033	±	79.735
S	10702.671	±	371.231
Ba	0	:	N/A
Cs	0	:	N/A
Te	0	:	N/A
Sn	0	:	N/A
Ag	0	:	N/A
Pd	0	:	N/A

ANNEXE N°02 : Méthodes d'analyse spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

1. **Dosage des sulfates :**[156]

❖ **OBJET :**

L'objet de la présente est de décrire la détermination des sulfates par spectroscopie.

❖ **DOMAINE D'APPLICATION :**

Cette méthode de dosage s'applique aux eaux de distribution, souterraines et de surface.

❖ **PRINCIPE :**

Les ions sulfates sont précipités et dosés à l'état de sulfate de baryum suivant la réaction :

$BaCl_2 + SO4^{-2} \Longleftrightarrow BaSO_4 + 2Cl^-$

❖ **ÉCHANTILLONNAGE :**

Effectuer des prélèvements dans des bouteilles en verre ou en polyéthylène et conserver à 4°C à une période n'excédant pas les 7 jours.

❖ **MÉTHODE DE TRAVAIL :**

Réactifs et matériel

➢ **Réactifs**

- **a) Solution stabilisante**

Dans une fiole jaugée de 1000 ml, mettre 100 ml d'eau distillée, ajouter successivement 60 ml d'acide chlorhydrique pur (HCl : d= 1.19), 200 ml d'éthanol (C_2H_5OH), 150 g de chlorure de sodium (NaCl) et 100 ml de glycérol ; compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

Cette solution se conserve deux semaines en flacon brun à 4°C.

- **b) Solution de chlorure de baryum ($BaCl_2$) à 0.01N**

Peser 150g de chlorure de baryum ($BaCl_2$, ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique ; dans une fiole de 1000ml et compléter jusqu'au trait de jauge.

Cette solution se conserve deux semaines en flacon brun à 4°C.

- **c) Solution mère de sulfates à 1 g/l à partir de sulfate de sodium (Na_2SO_4)**

Peser 1,479 g de sulfate de sodium (Na_2SO_4), la mettre dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

La solution se conserve pendant 2 mois si elle est mise à l'abri de la lumière dans un flacon brun à 4°C.

➢ **Matériel**

- ✓ Matériel courant de laboratoire (fioles, pipettes, béchers …)
- ✓ Spectrophotomètre UV/Visible
- ✓ Agitateur magnétique

❖ **Traitement des échantillons**

Pas d'application.

❖ **Partie expérimentale**

➢ **Préparation des échantillons.**

Les échantillons troubles ou colorés doivent passer par un filtre de 0.45 µm.

- **Calibration**

N° Bécher	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
solution mère à 1 g/l (ml)	0	1	2	3	4	5	6	7
Qsp (ml)	100	100	100	100	100	100	100	100
solution stabilisante (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
Solution chlorure de baryum (ml)	2	2	2	2	2	2	2	2
Agitation 1 mn								
Concentration finale mg/l SO_4^{2-}	0	10	20	30	40	50	60	70

Enregistrer la gamme dans le spectrophotomètre à la longueur d'onde λ= 420 nm.

- **Dosage**

Procéder comme décrit à la calibration en effectuant un essai à blanc en suivant le même mode opératoire en utilisant les mêmes quantités de réactif mais en employant le même volume approprié d'eau distillée à la place de la prise d'essai.

- **Mesures et calcul du résultat**

Les résultats sont exprimés en SO4-2 mg/L.

2. Dosage des nitrates :[157]

- **Réactifs**

- Solution de salicylate de sodium à 0,5 % à renouveler toutes les 24 heures.
- Acide sulfurique concentré. (d=1.84).
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium :

Hydroxyde de sodium	400g.
Tartrate double de sodium et de potassium	60g.
Eau distillée	qsp. 1000 ml

Faire dissoudre les sels dans de l'eau. Laisser refroidir et compléter à 1000 ml.

A conserver dans un flacon en polyéthylène.

- Solution mère étalon d'azote nitrique à 0,1 g/l :

Nitrate de potassium anhydre	0,722 g
Eau distillée	q.s.p 1000 ml
Chloroforme (pour conserver)	1 ml

- Solution fille étalon d'azote nitrique à 0,005 g/l :

  Amener 50 ml de la solution mère à 1000 ml avec de l'eau distillée.

❖ **Etablissement de la courbe d'étalonnage :**

Dans une série de capsules de 60 ml, introduire successivement :

Numéro des capsules	**T**	**I**	**II**	**III**	**IV**
Solution étalon d'azote nitrique à 0,005 g/l (ml)	0	1	2	5	10
Eau distillée (ml)	10	9	8	5	0
Correspondance en mg/l d'azote nitrique	0	0,5	1	2,5	5
Solution de salicylate de sodium (ml)	1	1	1	1	1

Evaporer à sec au bain-marie ou dans une étuve portée à 75-80 °C (na pas surchauffer, ni chauffer trop longtemps). Laisser refroidir.

Reprendre le résidu par 2 ml d'acide sulfurique concentré en ayant soin de l'humecter complètement. Attendre 10 minutes, ajouter 15 ml d'eau bidistillée puis 15 ml de solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium qui développe la couleur jaune. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm. Soustraire des densités optiques lues pour les étalons, la valeur relevée pour le témoin. Construire la courbe d'étalonnage.

❖ **Mode opératoire**

Introduire 10 ml d'eau dans une capsule de 60 ml (pour des teneurs en azote nitrique supérieures à 10 mg/l, opérer une dilution). Alcaliniser faiblement avec une solution d'hydroxyde de sodium. Ajouter 1 ml de solution de salicylate de sodium puis poursuivre le dosage comme pour la courbe d'étalonnage.

Préparer de la même façon un témoin avec 10 ml d'eau bidistillée. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm et tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

❖ **Expression des résultats**

Pour une prise d'essai de 10 ml, la courbe donne directement la teneur en azote nitrique exprimée en milligrammes par litre d'eau, pour obtenir la teneur en nitrate (NO_3^-), multiplier ce résultat par 4.43.

ANNEXE N°03

Dosage de chlorure :[158]

❖ **OBJET :**

L'objet de la présente prescrit une méthode titrimétrique pour le dosage des chlorures dissous dans l'eau (méthode de Mohr).

❖ **DOMAINE D'APPLICATION :**

Cette méthode est applicable pour le dosage des chlorures dans les eaux de distribution, souterraines et de surface.

❖ **PRINCIPE :**

Réaction des ions chlorures avec des ions argent pour former du chlorure d'argent insoluble qui est précipité quantitativement .Addition d'un petit excès d'ions argent et formation du chromate d'argent brun-rouge avec des ions chromates qui ont été ajoutés comme indicateur. Cette réaction est utilisée pour l'indication du virage. Durant le titrage, le pH est maintenu entre 5 et 9.5 afin de permettre la précipitation.

❖ **ECHANTILLONNAGE :**

Les échantillons sont prélevés dans des bouteilles en polyéthylène (voir INQ-LAB 05).

❖ **METHODE DE TRAVAIL :**

➢ **Réactifs et matériel :**

- **Réactifs**

a) Solution de nitrate d'argent (AgNO3) à 0,02 mol/l

Dissoudre dans l'eau 3.3974 g de nitrate d'argent (AgNO3) séchés au préalable à 105 °C et compléter à 1000 ml dans une fiole jaugée.

Si la solution est conservée à l'obscurité dans une bouteille en verre brun munie d'un bouchon en verre, elle reste stable pendant plusieurs mois.

La solution est étalonnée avec 10 ml d'une solution étalon de référence de chlorure de sodium (NaCl).

b) Solution d'indicateur de chromate de potassium (K2CrO4) à 100 g/l

Dissoudre 10 g de chromate de potassium (K2CrO4) dans l'eau et diluer à 100 ml.

c) Solution étalon de chlorure de sodium (Na Cl) à 0.02 mol/l

Dissoudre 1.1688 g de chlorure de sodium (Na Cl) séchés au préalable à 105°C et compléter à 1000 ml d'eau distillée.

d) Solution d'acide nitrique (HNO3) à 0.1 mol/l

Cette solution doit-être conservée dans un flacon en verre et elle est stable indéfiniment. Utilisée pour réajuster un pH supérieur à 9.5.

e) Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0.1 mol/l

Dissoudre 4 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans l'eau et compléter à 1000 ml. Solution utilisée pour réajuster un pH inférieur à 5.

f) Carbonate de calcium (CaCO3) ou mono hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO3) en poudre

- **Matériel**
  - Burette ;
  - Capsules en porcelaine de 100 ml ;
  - Pipettes ;
  - Fioles ;
  - Bécher.

➢ **Partie expérimentale**

- **Dosage**

Introduire 100 ml de l'échantillon dans une capsule en porcelaine blanche ou dans une fiole ou dans un bêcher conique, placé sur un fond blanc.

Ajouter 1 ml d'indicateur de chromate de potassium **(b)** et titrer la solution par addition goutte à goutte de solution de nitrate d'Argent jusqu'à ce que la solution prenne une couleur rougeâtre. Après addition d'une goutte de solution de Chlorure de Sodium cette coloration doit disparaître.

- **Essai à blanc**

Titrer une solution à blanc en utilisant 100 ml d'eau distillée à la place de l'échantillon pour essai. La valeur de l'essai à blanc ne devrait pas dépasser 0.2 ml de Nitrate d'Argent **(a)**, dans le cas contraire, vérifier la pureté de l'eau.

- **Expression des résultats**

La concentration en chlorure P_{Cl} exprimée en milligrammes par litre, est donnée par formule $\mathbf{P_{Cl}} = \frac{(Vs-Vb)}{Va}$ Cf

Où

- $\mathbf{P_{Cl}}$: est la concentration en milligramme par litre de chlorure.
- **Va :** est le volume, en millilitres de l'échantillon pour essai (maximum 100 ml ; les dilutions doivent être prises en compte).
- **Vb:** est le volume, en millilitres de solution de Nitrates d'Argent utilisée pour le titrage de du blanc.
- **Vs:** est le volume, en millilitres de solution de Nitrates d'Argent utilisée pour le titrage de du l'échantillon.
- **C:** est la concentration réelle exprimée en moles d'AgNO3 par litre, de la solution de Nitrate d'Argent.
- **f :** est le facteur de conversion *f*=35453 mg/mol

  Donner le résultat à 1 mg/l près, avec seulement 3 chiffres significatifs.