République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de Fin d'Etude pour l'obtention du diplôme de Master en

Génie des Procédés

Option : pollution chimique et gestion environnementale

Thème

ETUDE DE LA POLLUTION PHOTOCHIMIQUE DANS L'AGGLOMERATION DE MEDEA

Réalisé par :

- **Mlle**. HAMIDOUCHE Wahiba
- **Mlle**. MAOUZ Hadjira

Proposé et dirigé par :

Mr. KERCHICH Yacine

Année universitaire: 2013/2014

Remerciement

Au terme de ce modeste travail, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos vifs remerciements :

Avant tous, nous remercions Allah pour nous avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.

A Monsieur* KERCHICHE. Y,** ***notre promoteur pour avoir voulu mettre à notre disposition son savoir, son expérience et sa collaboration fructueuse pour la réalisation de ce mémoire.

Aux membres de jury, pour avoir accepté de juger notre travail.

Nous tenons également à remercier tous les enseignants du département de génie des procédés.

A tous ce qui ont contribué de prés ou de loin à la réalisation de ce travail, en particulier Mr Rahal S, Larouci Dilmi Habiba

« un grands merci à tous les personnes qui nous ont encouragés et soutenues ».

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes parents qui m'ont prodigué, avec amour et patience, leur précieux réconfort

Dans le long périple de mon cursus de formation.

A tous mes proches de mon cercle familial et amical, pour leur soutien moral

Et leurs encouragements A l'ensemble de mes enseignants qui m'ont nourri de leurs savoirs et de leurs expériences.

A mes doubles racines, où j'ai puisé la culture de l'effort dans la réalisation de mes objectifs et de la persévérance face à l'adversité, autant de ressources qui m'ont permis de mener à son terme ce travail passionnant.

A ma chère binôme Wahiba et sa famille.

A l'ensemble des étudiants de ma promotion 2013 /2014.

hadjira

Dédicace

Je dédie ce travail

A ma chère famille mon père, ma mère leur soutien durant toute ma carrière, pour

Leur bienveillance,

Leurs efforts constants dans mes études, et pour leur encouragement.

A mes sœurs :

Hanene, Horiya, Nassira, Souad, et mes deux frères : Rabeh, Mohamed.

Je dédié ce travaille a ceux qui ont supporté moi les aléas delà vie :

Mon marie Mohamed et Son famille sans exceptionnelle.

A mon d'enseignement primaire Makiwi Ahmed.

A tous les enseignants du département de Génie de procédés sans exception pour

Leurs efforts fournis durant ces cinq agréables années.

A ma chère binôme Hadjira et sa famille.

A l'ensemble des étudiants de ma promotion 2013 /2014.

wahiba

ملخص

يركز هذا العمل على دراسة التلوث الضوئي داخل منطقة حضرية لمدينة المدية و ذلك باستخدام لأول مرة تقنية أخذ العينات السلبية. للتحقيق عن المصادر التي تلوث ، تأثير الطقس والظروف الموسمية على موقع القياس ، قمنا بتنفيذ خمس حملات لأخذ عينات من ل NO_2 ولO_3 و ذلك بين شهري فبراير ومايو 2014. بينت النتائج أن مستويات التلوث تتعلق بفترة أخذ العينات والظروف الجوية. تراوحت التركيزات المتوسطة مابين 42.7 و65.8 ppb لثاني أكسيد النيتروجين و223.1 و331.15 ppb للأوزون. المستويات المتوسطة لثاني أكسيد النيتروجين والأوزون هي 51.44 و 300.03 ppb على التوالي. تظهر الدراسة أيضا أن معيار 160 ميكرو غرام لم^3 للمنظمة العالمية لصحة غير محترم.

الكلمات المفتاحية : NO_2, O_3 التلوث الجوي, التلوث الضوئي الكيميائي,العينات السلبية.

Résumé :

Le présent travail porte sur l'étude de la pollution photochimique dans l'agglomération de Médéa en utilisant pour la première fois la technique d'échantillonnage passif. Afin d'étudier les sources affectant le site de mesure, l'effet des conditions météorologiques et saisonnier sur la pollution par le NO_2 et O_3, cinq campagnes d'échantillonnage ont été réalisées entre le mois de Février et Mai. Les résultats obtenus montrent que les niveaux de pollution dépendent de la période d'échantillonnage et les conditions météorologiques. Les concentrations moyennes mesurées varient de 42.7 à 65.8 ppb pour le dioxyde d'azote et de 223.1 à 331.15 ppb pour l'ozone. Les teneurs moyennes des cinq campagnes effectuées pour le dioxyde d'azote et l'ozone sont de 51.44 et 300.03ppb respectivement. L'étude montre également que la norme de l'OMS de 160 µg/m^3 régissant l'O_3 est largement dépassée

Mots clés : O_3, NO_2, pollution de l'air, photochimie, échantillonnage passif.

Abstract:

This work focuses on the study of photochemical pollution in the urban area of Medea by using for the first time passive sampling technique. To investigate the sources affecting the measurement site, the effect of weather and seasonal conditions on pollution by NO_2 and O_3, five sampling campaigns were carried between the months of February and May. The results show that pollution levels are a function of the sampling period and the weather conditions. Mean concentrations ranged from 42.7 to 65.8 ppb for nitrogen dioxide and 223.1 to 331.15 ppb for ozone. The mean levels for nitrogen dioxide and ozone are 51.44 and 300.03 ppb respectively. The study also shows that the Who standard of 160 µg/m^3 governing O_3 is largely exceeded.

Keywords: O_3, NO_2, air pollution, photochemistry, passive sampling.

INTRODUCTION GENERALE……1

CHAPITRE I. GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L'AIR PAR LE DIOXYDE D'AZOTE (NO_2) ET L'OZONE (O_3)

I.1. Généralités sur le dioxyde d'azote (NO_2)…… …….....3

I.1.1. Introduction……..3

I.1.2. Caractéristiques…….3

I.1.3. Formation…….....3

I.1.4. Sources …….....4

I.1.4.1. Les sources mobiles…….....5

I.1.4.1.a. Le transport routier…….…….....5

I.1.4.2. Les sources fixes……..5

I.1.4.2.a. Le secteur du logement……...5

I.1.4.2.b. Les émissions industrielles…….....6

I.1.4.3. Les sources naturelles…….....6

I.2. Généralités sur la pollution de l'air par l'ozone troposphérique (O_3)…….....6

I.2.1. Source d'ozone troposphérique……....7

I.2.2. Origine de la photooxydation O_3 et ses précurseurs COV et NO_X……...8

I.2.3. La part du transport routier à la pollution de l'air par l'ozone…….....9

I.2.4. Formation et dégradation du photoxydant O_3……11

I.2.4.1. Formation de l'ozone naturel……...……..11

I.2.4.2. Rôle des polluants précurseurs dans la production photochimique et l'accumulation de l'ozone…….....13

I.2.4.3. Oxydation photochimique des COV par radical OH…….....14

I.2.4.4. Sources et puits des radicaux hydroxyles OH dans la troposphère……...16

I.2.4.5. Les réaction de terminaison de l'oxydation des hydrocarbures par élimination des divers radicaux libres…….....17

I.2.4.5.a. Des radicaux OH et OH_2…….. 17

I.2.4.5.b. Le radical peroxyle…….....18

I.2.4.6. Incidence des polluants précurseurs dans l'accumulation de l'ozone : épisode de pollution…….....19

I.2.4.7. Sources puits d'ozone…….....21

I.2.4.8. L'importance du rapport [COV]/ [NO_X] dans la formation d'ozone….....22

CHAPITRE II. IMPACT DE DIOXYDE D'AZOTE (NO_2) ET L'OZONE (O_3) SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT

II.1. Impact de dioxyde d'azote NO_2 sur la santé et l'environnement.....24
II.1.1. Les effets sur la santé.....24
II.1.2. Les effets sur l'environnement.....24
II.1.3. Les effets sur les écosystèmes.....24
II.1.4. Les effets sur les végétaux.....25
II.1.5. Les effets sur les matériaux….....25
II.2. Impact de l'ozone O_3 sur la santé et l'environnement…….....25
II.2.1. Effet sur la sante…….....26
II.2 .2. Les effets de l'ozone sur la végétation……...28
II.2. 3. Effets sur les matériaux…….....29
II.2. 4. Climat et visibilité…….....30
II.3. Valeurs de référence…….....30
II.3. A. Objectif de qualité…….....30
II.3.B. Valeur limite……..30
II.3.C. Seuil d'information (et de recommandations)……..….31
II.3.D. Seuil d'alerte….....31
II.3.1. Normes et directives de NO_2…….....31
II.3.2. Normes et directives d'O_3…….....32

CHAPITRE III. TECHNIQUE DE PRELEVEMENT ET ANALYSE DE DIOXYDE D'AZOTE (NO_2) ET L'OZONE (O_3)

III.1. Technique de prélèvement et analyse de NO_2…….....33
III.1.1. Prélèvement automatique (La chimiluminescence)……....33
III.1.2. Prélèvement actif…….....34
III.1.3. Prélèvement passif……..... 35
III.1.3.1. Principe des tubes à diffusion…….....35
III.1.3.2. Avantages de la symétrie radiale…….....39
III.1.3.3. Avantages et inconvénients d'échantillonnage par les tubes passif…....40
III.2. Technique de prélèvement et analyse d'O_3……...41
III.2.1. Méthodes automatiques……....41
III.2.1.1. Absorption UV……...…… .41
III.2.1.2. Chimiluminescence….....42
III.2.1.3. Sondes électrochimiques et lidars…… 43

III.2.2. Prélèvement actif…….....43
III.2.3. Prélèvement passif……..…….43
III.3. Méthodes de séparation et d'analyse de dioxyde d'azote et l'ozone……...….44
III.3.1. Méthode spectrométrique…….....44
III.3.2. Méthode chromatographique…….....45
III.3.3. Mesure de l'ozone : absorption UV…….....45
CHAPITRE IV. METHODOLOGIE
IV.1. Choix de site d'installation des tubes passifs…….47
IV.2. Sites de prélèvement…….....47
IV.3. Prélèvement du dioxyde d'azote et de l'ozone…….....49
IV.3.1. Echantillonnage par tube Radiello……....49
IV.3.1.1. Les composants de radiello…….....49
IV.3.1.1. a. La cartouche absorbante…….....49
IV.3.1.1.b. Le corps diffusif…….....49
IV.3.1.1.c. La plaque de support…….....50
IV.3.2. Préparation du tube passif et déroulement de l'échantillonnage……..51
IV.3.2.1. Préparation du tube passif…….....51
IV.3.2.2. Exposition et campagnes de mesure…….....53
IV.3.2.3. Analyse des échantillons……...53
IV.3.2.3.1. Analyse des échantillons de dioxyde d'azote……....54
IV.3.2.3.1. a. Dosage des nitrites…….....54
IV.3.2.3.1. b. Analyse des échantillons dioxyde d'azote……..55
IV.3.2.3.1. c. Calcul des teneurs atmosphériques……55
IV.3.2.3.2. Analyse des échantillons de l'ozone…….……56
IV.3.2.3.2. a. Dosage de l'ozone……...56
IV.3.2.3.2. b. Analyse des échantillons d'ozone…….....57
IV.3.2.3.2. c .Calcul des teneurs atmosphériques……57
CHAPITRE V. RESULTATS ET DISCUSSIONS
V. Résultats et discussions……58
V.1. Evaluation des teneurs atmosphériques moyennes en NO_2 et O_3 au niveau de l'agglomération de Médéa…….....59
V.1.1. Concentrations moyennes en dioxyde d'azote et ozone et les paramètres météorologiques……59
V.1.2. L'étude de l'évolution temporelle et saisonnière des teneurs en NO_2 et O_3…....63

V.2. Comparaison des teneurs en NO_2 et O_3 mesurées à Médéa avec d'autres résultats.....64

V.2.1.Comparaison des résultats NO_2 et O_3 aux normes……....64

V.2.2. Comparaison des teneurs en NO_2 mesurent avec des résultats d'autres pays…...66

V.2.3. Comparaison des teneurs en O_3 mesurent avec des résultats d'autres pays……..68

CONCLUSION……70

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES MATIARES

LISTE DES ABREVIATIONS

COV: Composé Organique Volatil

FST: Faculté des Sciences et de la Technologie

GNC: Gaz Naturel Carburant

GPL: Gaz de Pétrole Liquéfie

OMS: Organisation Mondiale de la Santé

PAN: Péroxy Acétyl Nitrate

UE: Union Européenne

US EPA: United states Environmentale Protection Agency

CHAPITRE I. GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L'AIR PAR LE DIOXYDE D'AZOTE (NO_2) ET L'OZONE (O_3)

Figure I.1: Cycle photodynamique du NO_2 dans la troposphère….....12
Figure I.2: Cycle photodynamique de l'ozone et des oxydes d'azote en présence d'hydrocarbures dans la troposphère…….....14
Figure I.3: Représentation schématique de la formation d'ozone et des composés PAN dans le smog photochimique Voie NO_2– O_3 et une voie HC-PAN……...20

CHAPITRE II. IMPACT DE DIOXYDE D'AZOTE (NO_2) ET L'OZONE (O_3) SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT

Figure II.4: Exemples d'effets de l'ozone sur les plantes: dégâts foliaires…….....29

CHAPITRE III.TECHNIQUE DE PRELEVEMENT ET ANALYSE DE DIOXYDE D'AZOTE (NO_2) ET L'OZONE (O_3)

Figure III.5: Schéma de principe d'un analyseur d'oxydes d'azote…….....34
Figure III.6: L'échantillonneur diffusif……..36
Figure III.7: L'échantillonneur Radiello…….38
Figure III.8: Le corps diffusif au microscope électronique……....39
Figure III.9: Comparaison de débit d'échantillonneur radial et axial…….40
Figure III.10: Schéma de principe de l'analyseur O_3 par absorption UV…….....41
Figure III.11: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau……...45
Figure III.12: Schéma de principe de la mesure de l'ozone par absorption UV…….....46

CHAPITRE IV. METHODOLOGIE

Figure IV.13: Localisation du site d'échantillonnage au niveau de l'agglomération de Médéa….48

Figure IV.14: Photo illustrant le Poste de prélèvement au niveau de la faculté des sciences et de la technologie de l'université de Médéa…….....48

Figure IV.15: Corps diffusif Radiello code 120-1……..50

Figure IV.16: La plaque de support……....50

Figure IV.17: Courbe d'étalonnage des nitrites, DO = f(C)……....55

Figure IV.18: Courbe d'étalonnage d'ozone, DO = f(C)……....57

CHAPITRE V. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure V.19: Teneurs atmosphériques de NO_2 et O_3 en fonction de la température.....60

Figure V.20: Variations journalières des concentrations d'ozone Le 30 juin 1984 à Athènes.....61

Figure V.21: Variations journalières des concentrations d'ozone, des NOx et des HC totaux le 15 décembre 1982 à Roubaix.....61

Figure V.22: Evolution temporelle et saisonnière des teneurs moyennes en dioxyde d'azote et ozone…….....63

Figure V.23: Comparaison avec la norme OMS des teneurs de NO_2 en $\mu g/m^3$.....65

Figure V.24: Comparaison avec la norme (OMS) des teneurs de O_3 en $\mu g/m^3$.....65

CHAPITRE I. GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L'AIR PAR LE DIOXYDE D'AZOTE (NO_2) ET L'OZONE (O_3)

Tableau I.1: Les émissions de NO_X suivant la qualité du moteur……5

Tableau I.2: Emissions atmosphérique d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote par les automobiles…….9

CHAPITRE II. IMPACT DE DIOXYDE D'AZOTE (NO_2) ET L'OZONE (O_3) SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT

Tableau II.3: Les Valeurs Limites de dioxyde d'azote dans l'air recommandées par L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS)……....31

Tableau II.4: Les Valeurs Limites de l'ozone (O_3) dans l'air recommandées par L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS)…….....32

CHAPITRE IV. METHODOLOGIE

Tableau IV.5: Courbe d'étalonnage des nitrites…….....54

Tableau IV.6: Courbe d'étalonnage de l'ozone…….....56

CHAPITRE V. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau V.7: Données relatives aux conditions météorologiques.....58

Tableau V.8: Teneurs atmosphériques moyennes en NO_2 et O_3 (ppb).....59

Tableau V. 9: Teneurs de NO_2 mesurées dans certains pays.....67

Tableau V.10: Teneurs de O_3 mesurées dans certains pays.....68

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE:

Il est de nos jours reconnu que l'intensification de la circulation motorisée et des transports routiers a des conséquences directes sur la dégradation de la qualité de l'air en milieu urbain [1].Le trafic routier y est incriminé surtout par les émissions de polluants comme les oxydes d'azote (NOx), les hydrocarbures (HC) et le monoxyde de carbone (CO). Ces polluants qualifiés de primaires, ont des effets nocifs sur la santé de l'homme et son environnement [2]. Sous action des vents, ces polluants sont transportés plus ou moins loin de la source d'émission et donc affecter de grandes étendues. Lors du transport ces derniers subissent dans l'atmosphère, sous l'effet des radiations ultraviolettes solaires, des transformations photochimiques (c'est-à-dire la photolyse de molécules par le rayonnement solaire) qui donnent de nouveaux composés dits secondaires dont le mélange est formé de polluants gazeux à caractère oxydant et irritant qu'on regroupe sous le terme de pollution photooxydante. Cette nouvelle forme de pollution est largement médiatisée sous le nom de smog photochimique ou smog de Los Angeles. Le terme « Smog » résulte de l'association de « smoke » (fumée) et « fog » (brouillard) car son apparence peut se situer entre ces deux phénomènes atmosphériques [3].

Dans cette forme de pollution, l'ozone est le constituant principal et en constitue de ce fait le meilleur indicateur de pollution photochimique. Or la présence d'ozone dans l'atmosphère n'est pas un phénomène nouveau, l'ozone est un constituant naturel de la stratosphère comme de la troposphère. Les plus fortes concentrations apparaissent donc en été, lorsque l'insolation est maximale [4].

La synthèse de l'ozone est particulièrement forte dans le panache des grandes agglomérations à cause de la présence d'un mélange très réactif de précurseurs (NO_X et HC émis par les activités humaines). Les concentrations respectives des polluants primaires dans le panache de la ville sont optimales pour la synthèse de l'ozone.

Les polluants atmosphériques peuvent avoir des effets aigus et chroniques sur la santé. L'ozone par exemple est non seulement un des oxydants les plus efficaces mais aussi un des gaz irritants les plus puissants. Il provoque des irritations des yeux et des voies respiratoires qui peuvent êtres graves chez les personnes sensibles, les enfants et les personnes âgées. Les végétaux sont aussi touchés par la pollution photochimique, les forêts sont fragilisées en milieu pollué et les rendements des cultures sont sensiblement diminués [5].

Actuellement, parmi les méthodes utilisées pour la mesure des NOx et l'O_3, on a souvent recours à la technique d'échantillonnage passif. Cette technique permet, contrairement aux stations de mesure en continu, de couvrir une large zone géographique et d'atteindre un niveau d'information élevé sur la répartition spatiale d'un polluant sur la zone d'étude [6]. L'utilisation de ce type d'échantillonnage est très aisée à cause de sa commodité d'emploi (ne nécessite pas de pompe d'aspiration et donc pas d'alimentation électrique) et à son coût qui est plus ou moins abordable pour nos laboratoires. La méthode présente aussi une sensibilité suffisante et aboutit à des performances de précision qui ne diffèrent pas de ceux obtenus par d'autres méthodes d'échantillonnage [7].

En Algérie, l'une des causes de la pollution atmosphérique au milieu urbain est la densité du réseau routier, l'évaluation des niveaux de pollution à proximité des axes de circulation est un exercice très complexe, compte tenu des nombreux facteurs à prendre en considération à cette échelle. Les concentrations atmosphériques d'un polluant dans un site de mesure dépendent en effet des émissions locales générées par le trafic automobile, des paramètres influant sur la dispersion des polluants (météorologie locale et configuration de voirie) et des niveaux de concentration de fond des zones environnantes. Le problème de la pollution atmosphérique au milieu urbain se pose à toutes les agglomérations [8].

C'est dans ce contexte que nous avons abordé ce modeste travail sur la pollution de l'air par le NO_2 et l'O_3 en utilisant pour la première fois dans le milieu urbain de Médéa la technique de prélèvement passif. A cet effet, plusieurs campagnes de mesures ont été réalisées et nous ont permis d'accéder aux concentrations moyennes en NO_2 et O_3 dans l'air ambiant de Médéa.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L'AIR PAR LE DIOXYDE D'AZOTE (NO_2) ET L'OZONE (O_3)

I.1. Généralités sur le dioxyde d'azote (NO_2) :

I.1.1. Introduction :

Le dioxyde d'azote est présent partout, à l'extérieur comme dans les locaux. Sa demi-vie dans les locaux est de l'ordre de 30 à 50 minutes en raison de sa réactivité vis-à-vis des différentes surfaces et revêtements. Les émetteurs intérieurs sont nombreux.

L'influence de l'air extérieur sur les teneurs internes dépend du taux de renouvellement d'air [9].

I.1.2. Caractéristiques :

Le dioxyde d'azote (NO_2) est un gaz brun rougeâtre dont l'odeur âcre est déplaisante. Puissant agent oxydant, il donne par réaction avec l'air, de l'acide nitrique, une substance corrosive, et des nitrates organiques dont l'effet est toxique. Il participe aussi aux réactions atmosphériques qui produisent l'ozone au sol, l'un des principaux constituants du smog. Le NO_2 est aussi un précurseur de nitrates, lesquels augmentent la quantité de particules en suspension respirables dans l'air [10].

I.1.3. Formation :

Le monoxyde d'azote NO se forme par combinaison de l'azote N_2 et de l'oxygène O_2 lors des combustions à hautes températures :

$$2NO_2 \rightarrow 2N + 2O_2 \text{ (vers2000°C)} \quad \text{(I.1)}$$

$$2N + O_2 \rightarrow 2NO \quad \text{(I.2)}$$

Dans l'air extérieur, le monoxyde d'azote NO est rapidement oxydé en dioxyde d'azote NO_2 par réaction avec d'autres oxydants de l'air (Oxygen O_2, ozone O_3…):

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \quad \text{(I.3)}$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad \text{(I.4)}$$

La réaction s'arrête lorsque la concentration en NO devient faible, par suite de la dilution dans l'air. D'autre part le NO_2 intervient dans la formation de l'ozone. Les mécanismes de formation seront décrits dans le chapitre (I.2).

Dans une atmosphère polluée en ozone, la réaction d'oxydation du NO en NO_2 est relativement rapide, avec comme résultat la diminution de l'O_3.

L'oxydation de NO en NO_2 se poursuit dans l'atmosphère par l'action de l'oxygène, du rayonnement solaire et des composés organiques volatils (les COV) comprenant des

hydrocarbures des aldéhydes, des alcools…etc. Ce qui explique la grande concentration de NO_2 par rapport à la concentration de NO_X malgré les fortes émissions de NO_X.

Le processus d'oxydation est très complexe et peut faire intervenir a des différents réactions complexes, et la molécule clé qui régule le cycle est le radical OH, qu'il a une importance qualitative dans la production d'ozone. Ceci se traduit par une compétition entre NO_2, et les COV pour le OH [11]. Ce radical permet la décomposition des hydrocarbures et la régénération du NO en NO_2 selon le mécanisme suivant [12] :

Premièrement, ils se transforment en un radical alkyl par la réaction :

$$RH + OH \rightarrow \dot{R} + H_2O \quad (I.5)$$

Puis en un radical peroxyalkyl :

$$\dot{R} + O_2 \rightarrow R\dot{O}_2 \quad (I.6)$$

A cet instant, le peroxy alkyl est utilisé pour régénérer le NO en NO_2 et se transformeen alkoxyl:

$$R\dot{O}_2 + NO \rightarrow R\dot{O} + NO_2 \quad (I.7)$$

Les hydrocarbures sont donc décomposés une première fois pour la régénération du NO_2.Ensuite, l'alkoxyl peut réagir directement avec O_2 par la réaction suivante :

$$R\dot{O} + O_2 \rightarrow R'CHO + H\dot{O}_2 \quad (I.8)$$

Le RCHO créé peut ensuite continuer sa transformation et dans un certain cas de figure, déboucher sur la formation du nitrate de Péroxy-acétyle ou Péroxy Acétyl Nitrate (PAN).

Le HO_2 permet alors une nouvelle transformation de NO en NO_2 et la création d'un nouveau radical OH qui permettra de poursuivre la décomposition du même ou d'un autre hydrocarbure.

$$H\dot{O}_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH \quad (I.9)$$

L'hydrocarbure RO peut également se décomposer en :

$$R\dot{O} \rightarrow CH_2 + \dot{R}' \quad (I.10)$$

Et ainsi poursuivre sa décomposition en recommençant un nouveau cycle.

I.1.4. Sources :

Toute substance brûlée en présence d'air donne des oxydes d'azote (NO_X), qui produit notamment le NO_2. Hormis les émissions d'oxyde d'azote d'origine naturelle (feux de forêts, orages…), on distingue les sources fixes (installations de combustion, incinérateurs, chauffage

domestique) et les sources mobiles (liées en grande partie aux transports) qui sont d'origine humaine [13].

I.1.4.1. Les sources mobiles :

I.1.4.1.a. Le transport routier :

Le transport routier est la principale source de dioxyde d'azote dans l'agglomération. Dans les villes on peut avoir jusqu'à 80% de NO_X provient du trafic routier [14]. Si le perfectionnement du rendement des moteurs et l'amélioration de la qualité des carburants ont entraîné une réduction unitaire des émissions, celle-ci a été compensée par la hausse régulière du trafic [9]. En Algérie les concentrations en NO_X suivent aussi l'évolution du trafic routier [14]. Tous les moteurs à explosion forment des oxydes d'azote durant leur fonctionnement. Au moment de la combustion du carburant. Cependant, les quantités émises sont différentes selon les moteurs, et le carburant utilisé. Les moteurs essences sont plus polluants vis à vis des oxydes d'azote que les moteurs diesel, c'est pourquoi la réglementation s'est durcie en imposant l'utilisation de pots catalytiques [15].Pour un véhicule non catalysée, le gaz d'échappement contient en général 0,06% de NO_X pour le moteur essence et 0,04% pour le moteur diesel [14]. Les émissions de NO_X dépendent aussi du régime du moteur :

Tableau I.1: Les émissions de NO_X suivant la qualité du moteur [14].

	Au ralenti	Accélération	Croiserie	Décélération
Essence (cm^3/cm^3)	15-45	670-2000	300-900	12-30
Diesel (cm^3/cm^3)	50-68	800	200-300	10-40

I.1.4.2. Les sources fixes :

I.1.4.2.a. Le secteur du logement :

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

Comme source extérieure, le chauffage des habitations et des immeubles représente une source fixe. La pollution à l'intérieur des locaux provient généralement des appareils domestiques

de combustion (appareils de chauffage et de cuisson à gaz, appareils de chauffage au fioul…) et le tabagisme. Il peut également être transféré de l'air extérieur par les fenêtres, les portes et les systèmes de ventilation. Pour information, les fenêtres en bois tendent à augmenter le taux d'échange entre l'intérieur et l'extérieur [9]. Malgré des efforts technologiques réalisés pour une meilleure maîtrise de l'énergie, les émissions de ce secteur n'ont pas diminué. La croissance des émissions du secteur résidentiel est due à l'utilisation importante de combustibles fossiles. Ils possèdent en effet des facteurs d'émission élevés qui contribuent à maintenir à son plus haut niveau la présence des oxydes d'azote dans l'atmosphère [15].

I.1.4.2.b. Les émissions industrielles :

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

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

Tout comme dans le secteur du logement, des facteurs d'émission de NO_X ont été calculés pour chaque type de combustible.

I.1.4.3. Les sources naturelles :

Principalement la foudre, les éruptions volcaniques et l'activité aérobie des bactéries du sol sont minimes par comparaison aux sources relatives à l'industrie humaine [10].

I.2. Généralités sur la pollution de l'air par l'ozone troposphérique (O_3) :

L'ozone O_3 qui est la deuxième forme allotropique de l'oxygène est un composé naturel présent dans l'atmosphère à de faibles concentrations (quelques parties par million). Son odeur est caractéristique (âcre). Son nom dérive du grec ozein et signifie exhaler, sentir une odeur.

Sa répartition dans l'atmosphère n'est pas homogène. C'est dans la stratosphère vers 20 kilomètres d'altitude qu'on le rencontre à des teneurs maximales. Sa quantité totale équivaut à une couche qui, à température et pression normale, couvrirait la terre avec une épaisseur de 3 millimètres. Dans cette couche appelée «couche d'ozone », il joue le rôle d'un filtre protecteur en absorbant les radiations ultraviolettes très nocives de longueur d'onde comprises entre 200 et 300 nanomètres [16]. La concentration en O_3 dans la stratosphère est bien plus grande que celle

présente dans la troposphère. Cette couche troposphérique contient près de 10 % de la quantité totale d'ozone présent dans l'atmosphère [17]. Dans des conditions normales, il n'y a que très peu d'échange entre la stratosphère et la troposphère, de façon que les intrusions stratosphériques riches en ozone sont très rares [17,18]. Des conditions turbulentes accrues seulement amèneraient de l'ozone vers le sol [19].À signaler aussi que dans les deux couches atmosphériques stratosphérique et troposphérique, la seule réaction de production directe d'ozone est la recombinaison d'un atome d'oxygène et d'une molécule d'oxygène en présence d'un troisième corps M (M : auxiliaire de collision N_2 ou O_2) qui stabilise les produits de la réaction :

$$O_2 + \dot{O} + M \rightarrow O_3 + M \qquad (I.11)$$

Alors que le mécanisme de formation d'une molécule d'ozone ne suit pas le même schéma dans les deux couches de l'atmosphère.

Lorsqu'on parlera, comme c'est le cas dans ce travail, de l'ozone en tant que polluant photooxydante, on désigne uniquement l'ozone dans les basses atmosphères ou ozone des couches proches du sol ou plus généralement ozone troposphérique.

I.2.1. Source d'ozone troposphérique :

On considère aujourd'hui qu'une partie de l'ozone dans la troposphère provient de la stratosphère. Cette source d'ozone stratosphérique ne représente approximativement que 20 % des sources totales de l'ozone troposphérique [20]. Et cette quantité est soumise à des variations saisonnière et latitudinaire [21]. L'ozone que l'on trouve dans la troposphère est produit à proximité du sol par des réactions photochimiques mettant en jeu certains polluants tels que le monoxyde d'azote NO, le dioxyde d'azote NO_2 (désignés par la formule générale NOx), le monoxyde de carbone CO et les hydrocarbures HC en présence de la lumière solaire [22].Cette source, très importante, représente 80 % de l'ozone troposphérique.

Cependant la formation photochimique d'ozone dans la troposphère s'opère par oxydation des CO, CH_4 et des hydrocarbures non méthaniques (connus sous le nom de composés organiques volatils COV) en présence d'oxydes d'azote. Le CO et le CH_4 à plus longues durées de vies donnent lieu à une production relativement lente d'ozone. Le CO donne lieu à une production importante d'ozone environ 70 % de la formation photochimique totale. C'est donc lui qui est responsable de la formation de la majeure partie de l'ozone à grande échelle (planétaire).

Les COV et le CH_4 contribuent chacun à une formation moins importante environ 15 % de la production globale. Cependant les COV donnent lieu à des formations bien plus rapides d'ozone [4]. Cette dernière source tend à accroître de manière significative le contenu en ozone dans les aires urbaines et industrielles.

I.2.2. Origine de la photooxydation O_3 et ses précurseurs COV et NO_X :

En milieu naturel, les hydrocarbures et les oxydes d'azote biogéniques participent à des réactions photochimiques pour former l'ozone. La combustion de la biomasse (importante dans les régions tropicales et subtropicales), l'activité microbienne dans le sol (processus de biodégradation des matières organiques), certains phénomènes tels que les éclairs, les orages, les éruptions volcaniques, incendies de forêts conduisent à des émissions de NOx. Aussi le NO a une origine stratosphérique (transfert de NO formé dans la stratosphère vers la troposphère).

Les sources naturelles des HC correspondent principalement aux émissions d'isoprène et de terpène émis par la végétation. Les fermentations bactériennes peuvent aussi rejeter des hydrocarbures essentiellement des terpènes et du méthane. Les HC proviennent également des océans et des feux de forêt.

En milieu urbain, les sources principales des polluants précurseurs de l'ozone NOx (NO et NO_2) et les COV trouvent leurs origines anthropiques dans divers processus. Cependant l'ozone se distingue de NOx, COV et d'autres polluants classiques par l'absence d'émetteur direct de ce polluant dans l'air. Quelques cas particuliers des activités humaines peuvent produire de l'ozone dans les lieux professionnels tels que les moteurs électriques et les dispositifs spécifiques dont la contribution atmosphérique est insignifiante [23]. Les véhicules à moteur, le chauffage, les centrales électriques et les diverses opérations industrielles contribuent à la pollution de l'air par les HC. Alors que les oxydes d'azote sont générés, dans les installations de combustion à haute température ou des moteurs, d'une part par la transformation de l'azote contenu dans le combustible et d'autre part par l'oxydation de l'azote de l'air de combustion. Les NOx formés sont respectivement sous forme de NO à plus de 90 % et de NO_2 à moins de 10 % [24]. À signaler que ces émissions anthropiques des précurseurs de l'ozone sont en constante augmentation avec le développement de l'activité humaine (4 % par an) [25]. Et que les véhicules à moteur constituent en milieu urbain la principale source de ces précurseurs.

I.2.3. La part du transport routier à la pollution de l'air par l'ozone :

Dans les grandes métropoles, sérieusement affectées par les précurseurs d'ozone, les véhicules automobiles forment, du total d'émission anthropique, la plus importante source de polluants précurseurs de l'ozone au niveau du sol. Les estimations de ces émissions de références étrangères (tableau I.2) montrent que le trafic automobile constitue une source importante de NOx, d'HC et de CO.

Tableau I.2: Emissions atmosphérique d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote par les automobiles.

Pays	**Emission %** **(du total d'émission anthropique)**			
	Ref.	HC	NOx	CO
Bombay (Inde, 1987)	[26]	46	28	69
Mexique (Mexique, 1987)	[27]	89	64	91
Athènes (Grèce, 1987)	[26]	79	77	-
Taiwan (Chine, 1987)	[28]	36	-	15
Ankara (Turquie, 1987)	[26]	62	44	77
Sao Paulo (Brésil, 1998)	[29]	97	96	98
Manille (Philippines, 1987)	[26]	82	73	93
Québec (Canada, 1990)	[30]	31	74	-
France (1988)	[31]	50	70	-
Europe (1988)	[32]	50	50-60	70
USA (1985)	[33]	34	45	70
Suisse (1985)	[34]	27	74	-
Pays-Bas (1993)	[35]	45	55	65
Costa Rica (1990)	[36]	100	87	80

Certes, dans plusieurs pays, l'installation d'un catalyseur à trois voies a contribué à une forte réduction des émissions de précurseurs, mais l'effet favorable de cette mesure a été souvent masqué par une constante augmentation de la circulation.

À signaler que les émissions d'HC, de NOx et de CO évacuées dans les effluents gazeux d'échappement sont en particulier dépendantes de la composition des carburants, du type de moteur (essence, gazole, gaz), des procédés de combustion (complète et incomplète) et des conditions de fonctionnement des véhicules (régime suivi : ralenti ou accélération, croissance et décélération) [37]. Comme les véhicules émettent à l'échappement, en moyenne, 1000 à 80 000 ppm de CO, de100 à plus de 500 ppm d'HC et de 100 à plus de 2000 ppm de NOx [38]. On comprendra aisément l'importance de ces émissions dans la pollution de l'air par les NOx, CO, les HC et de l'ozone photochimique et également dans la réduction de ces polluants. Sous le vent de la ville de Londres [39], il a été estimé que le trafic routier est responsable pour environ 50 % de la formation d'ozone dans la journée.

Lutter contre l'augmentation de ce polluant photooxydante O_3 dans l'atmosphère urbaine nécessite beaucoup d'investigations qui convergent vers la réduction des émissions de ces polluants primaires incriminés.

La réduction des émissions de NOx sans réduire simultanément les émissions de HC ont conduit à une augmentation de la teneur du taux d'oxydant dans l'atmosphère [23]. Par contre la réduction des HC est particulièrement efficace pour l'ozone au voisinage des zones de formation. À signaler que les études en extérieur ont montré que les zones urbaines sont, pour la plupart, en situation d'excès d'hydrocarbures. Tandis qu'il faut agir sur les oxydes d'azote dans les zones sous le vent des aires urbaines polluées [40]. La diminution de 50 % des émissions de HC accompagnée d'une diminution de 5 à 10 % de NOx permet de réduire de 250 ppb à 120 ppb la concentration maximale en ozone [41]. Des réductions de NOx et de CO de l'ordre de 70 à 90 % selon les estimations de simulation en Belgique sont nécessaires afin de ne plus dépasser les valeurs horaires de 120 ppb [42]. Pour l'agglomération d'Alger, on ne dispose malheureusement pas d'inventaire d'émissions relatives à ces polluants incriminés. Mais la forte motorisation (environ 200 véhicules par 1000 habitants en 2002) qui est l'une des plus importantes des villes des pays en voie de développement et l'état du parc automobile (seulement 6 % des véhicules ont moins de 5 ans) sont certainement à l'origine d'une intense pollution urbaine par les polluants précurseurs de l'ozone. Par ailleurs les conditions d'ensoleillements du pays sont très favorables aux transformations photochimiques de ces précurseurs.

I.2.4. Formation et dégradation du photoxydant O_3 :

A l'inverse de ce qui ce passe dans la stratosphère où la production de l'ozone implique formation de l'oxygène atomique par simple photolyse des molécules d'oxygène, la formation de l'ozone troposphérique est assez complexe et surtout lorsqu'il s'agit de décrire les processus qui conduisent à son accumulation à des teneurs élevées. Toutes les études convergentes à dire que l'ozone ainsi qu'un certain nombre d'autres oxydants photochimiques se forment dans les couches d'air proches du sol et dans la troposphère libre par un ensemble de réactions complexes chimiques à partir des précurseurs, produite par absorption des UV. Et impliquant des espèces radicalaires [22, 43-46]. Comme précurseurs, on trouve surtout les NOx, les COV et le CO qui proviennent des sources de combustion et des gaz d'échappement des véhicules.

Dans les milieux urbains pollués et industriels, les apports permanents de ces précurseurs généralement trop abondants sur place, se traduisent le jour en présence de lumière par une formation supplémentaire d'ozone et d'autres produits oxydants qui surpassent le site où ils sont produits à des régions lointaines [17]. Dans ce contexte, il y a eu lieu de distinguer la voie de formation de l'ozone naturel de celle de la pollution photochimique issue des activités humaines.

I.2.4.1. Formation de l'ozone naturel :

Dans la troposphère, la principale source d'oxygène atomique nécessaire à la formation de l'ozone est la photodissociation du NO_2 qui est présent à l'état naturel dans l'air à des teneurs très faibles.

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{(290<\lambda<430nm)} NO + \dot{O} \quad \text{(I.12)}$$

$$O_2 + \dot{O} + M \rightarrow O_3 + M \quad \text{(I.11)}$$

La photodissociation du NO_2 constitue la source majeure de NO. En milieu naturel, la source directe de NO est négligeable.

En absence d'autres composés, l'ozone, qui de jour coexiste avec le NO formé et le NO_2, réagit avec ces deux composés azotés. Ces oxydes d'azote agissent en rabattant l'ozone.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad \text{(I.13)}$$

$$NO_2 + O_3 \rightarrow N\dot{O}_3 + O_2 \quad \text{(I.14)}$$

La réaction NO_2 - O_3 est beaucoup plus lente [47]. L'ozone réagit localement d'une manière quantitative et quasi instantanément avec le NO pour régénérer le NO_2.

La réaction NO - O_3 constituera ainsi la principale voie qui limite la formation d'ozone. Sous les conditions normales, le temps de séjour est d'environ 100 secondes sous une turbulence suffisante [22]. Le bilan global des trois réactions rapides (I.11), (I.12) et (I.13) est chimiquement nul et il s'établit un état stationnaire entre les trois composés NO, NO_2 et O_3 [48]. Car la photolyse de NO_2 produit des quantités identiques d'ozone et de NO qui éviterait l'accumulation d'ozone dans la basse atmosphère. Le NO et O_3 sont formés et détruits avec la même vitesse. Ce processus de formation - destruction de l'ozone est illustré en (figure n°01), reproduisant le cycle photochimique des NOx, dit cycle de CHAPMAN.

La concentration d'ozone à l'équilibre étant donnée par la relation suivante [22]:

$[O_3]= J [NO_2]/K [NO]$.

K est la constante de vitesse de la réaction entre NO et O_3 réaction (I.13) et J = K'I ou I est l'intensité de la radiation solaire et K' est la constante de vitesse de photodissociation de NO_2 réaction (I.12).

À l'équilibre, les paramètres déterminants sont le rapport NO_2/NO et l'intensité du rayonnement solaire. La diminution de NO conduit à l'augmentation de la concentration en ozone, vice-versa.

On a ainsi une quantité faible d'ozone présente dans la troposphère non polluée résultant d'un équilibre naturel entre les réactions chimiques de formation et destruction. À l'équilibre, l'ozone atteint des teneurs naturelles variant selon la saison et la latitude de 10 à 50 ppb [17].

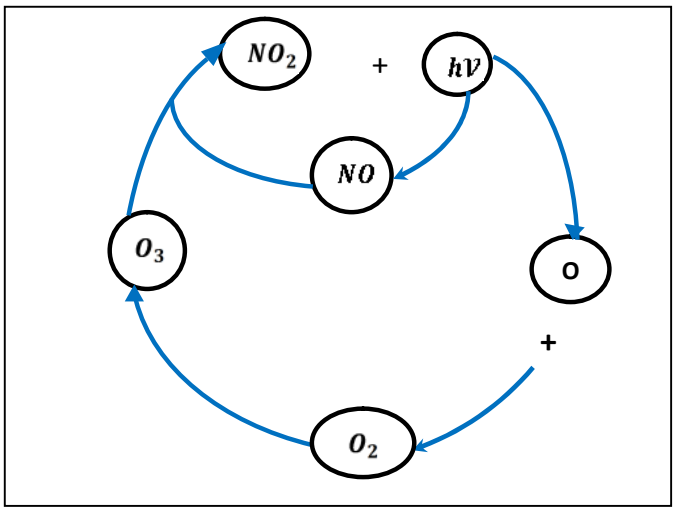


Figure I.1: Cycle photodynamique du NO_2 dans la troposphère.

À ce niveau naturel se substituent fréquemment des niveaux d'ozone qui, dans les premiers mètres de l'atmosphère, dépendent étroitement des activités humaines régionales.
En milieu pollué, tel que c'est les cas dans les centres urbains et les milieux industriels, de l'ozone résultant des transformations photochimiques de polluants précurseurs vient s'ajouter à ces teneurs naturelles.

I.2.4.2. Rôle des polluants précurseurs dans la production photochimique et l'accumulation de l'ozone :

Pour que l'ozone puisse atteindre des niveaux dépassant les taux naturels, il faudrait que sa réaction de titration par le NO (réaction (I.13) où le NO joue le rôle de puits de l'ozone) soit court-circuitée. Cela nécessite la présence d'autres espèces oxydantes qui transforment le NO en NO_2 tout en préservant l'ozone.

Divers travaux ont montré que ce schéma a lieu en présence des radicaux libres peroxyles HO_2 (radical hydroperoxyle) ou RO_2 (radical alkylperoxyle) qui proviennent de la dégradation photochimique dans l'air des polluants précurseurs comme le monoxyde de carbone CO et les composés organiques volatils COV d'origine anthropique ou de source naturelle sous l'action des radicaux hydroxyles OH [22,43-46]. Cette nouvelle voie de conversion de NO en NO_2 fait intervenir les radicaux peroxyles HO_2 et RO_2. Ces radicaux réagissent rapidement avec NO.

$$R\dot{O}_2 + NO \rightarrow R\dot{O} + NO_2 \quad (I.7)$$

$$R\dot{O} + O_2 \rightarrow RCHO + H\dot{O}_2 \quad (I.8)$$

$$H\dot{O}_2 + NO \rightarrow O\dot{H} + NO_2 \quad (I.9)$$

La substitution de l'ozone par les radicaux peroxyles RO_2 et HO_2, dans les réactions (I.7) et (I.9), court-circuite ainsi celle de NO avec l'ozone (où le NO en abondance réduit l'ozone en oxygène dans la réaction (I.13) et elle perturbe le cycle naturel NO_2 - NO - O_3 ce qui permet à l'ozone formé d'après la réaction (I.11) de s'accumuler et d'atteindre des niveaux élevés.

Les radicaux peroxyles sont particulièrement formés par la réaction des hydrocarbures HC avec le radical hydroxyle OH [49]. Le mécanisme d'oxydation des COV et CO est le seul à jouer le rôle important sur l'ozone troposphérique en offrant d'autres voies de transformation du monoxyde d'azote NO en dioxyde d'azote NO_2. Le cycle des oxydes d'azote s'interrompt et le bilan global se rétablit en faveur de la formation de quantité supplémentaire de l'ozone. Ce nouveau cycle photodynamique est illustré en (figure I.2).

S'il n'y avait pas dégradation photochimique des hydrocarbures en radicaux peroxyles, il s'établirait un équilibre entre les agents oxydants et les réducteurs de l'atmosphère qui éviterait l'accumulation d'ozone.

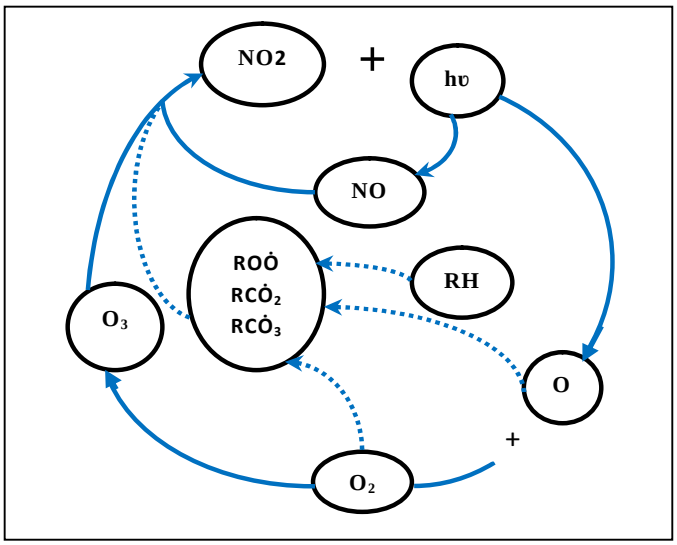


Figure I.2: Cycle photodynamique de l'ozone et des oxydes d'azote en présence d'hydrocarbures dans la troposphère [50].

I.2.4.3. Oxydation photochimique des COV par radical OH :

Le mécanisme d'oxydation, induit principalement par le radical hydroxyle OH, forme une source permanente de radicaux libres. Dans tous les mécanismes d'oxydation des COV et CO, il se forme toujours un ou plusieurs HO_2 et RO_2 qui permettent la transformation de NO en NO_2 avec régénération du radical hydroxyle OH.

Le mécanisme proposé dans la littérature pour le CO est représenté par les deux réactions suivantes [17]:

$$CO + O\dot{H} \rightarrow \dot{H} + CO_2 \qquad (I.15)$$

$$\dot{H} + O_2 + M \rightarrow H\dot{O}_2 + M \qquad (I.16)$$

Notons que le monoxyde de carbone constitue aussi un précurseur d'ozone en atmosphère naturelle. Alors que le mécanisme de la réaction d'un hydrocarbure avec le radical OH présenté dans la littérature [51] est schématiquement le suivant et il s'applique à l'ensemble des hydrocarbures [17] :

$HC + O\dot{H} \rightarrow$ étapes intermédiaires $\rightarrow H\dot{O}_2 + R\dot{O}_2$ (I.17)

Cette réaction procède par un arrachement d'un atome d'hydrogène d'un hydrocarbure par le radicale OH, donnante naissance à des radicaux alcoyles R, qui par réaction rapide avec l'oxygène de l'air éliminent les radicaux R et H précédemment formés et conduisent à la formation de radicaux peroxyles RO_2 et HO_2 [52]. Les réactions chimiques affectant le méthane sont de même nature que celles qui s'effectuent avec les hydrocarbures non méthaniques, mais ces derniers sont beaucoup plus réactifs que le méthane (10, 100 ou 1000 fois plus) [53]. Les COV, extrêmement nombreux, regroupent les hydrocarbures (alcanes, alcènes, alcynes, aromatiques) et les composés oxygénés et ont des réactivités très variables en général supérieures à celle du méthane [17].

$CH_4 + O\dot{H} \rightarrow C\dot{H}_3 + H_2O$ (I.18)

$C\dot{H}_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3\dot{O}_2 + M$ (I.19)

Le schéma d'oxydation [54]. Selon des réactions en chaîne qui en présence d'oxydes d'azote conduit à :

- La conversion de NO en NO_2.
- Une consommation d'oxygène.
- Une formation de radicaux intermédiaires HO_2 et RO_2.
- Une formation de formaldéhyde (HCHO) à partir de méthane (CH_4), d'un aldéhyde (RCHO) à partir d'alcane (RCH_3).
- Régénération du radical OH, ce qui permet à la chaîne de réactions de se reproduire plusieurs fois.

Tous les composés organiques ne jouent pas le même rôle dans la formation d'ozone, la réactivité des hydrocarbures est très variable selon leur structure [54]. C'est la structure chimique qui détermine le nombre de conversions de NO en NO_2 qui interviennent dans la dégradation atmosphérique de chaque composé organique et l'ozone peut être produit à chacune de ces étapes [55-56]. Des détails supplémentaires sur ces mécanismes et les réactivités pourront être trouvés dans les références citées dans la bibliographie.

Les radicaux OH régissent avec toutes les molécules organiques plus ou moins rapidement selon leur nature empêchant ainsi leur accumulation. Les alcanes et hydrocarbures aromatiques sont détruits presque exclusivement par la réaction avec le radical OH [57]. Dans les réactions précédentes, il a été mis en évidence le rôle du radical hydroxyle OH, à cet égard, il joue le rôle

de «détergent » de l'atmosphère par l'élimination des HC et le CH_4, et de «pollueur » en contribuant à introduire de quantité significative d'ozone. Nous avons abordé l'oxydation des composés organiques initiée par le radical OH d'origine photochimique, il est fondamental d'aborder les sources de ce dernier.

I.2.4.4. Sources et puits des radicaux hydroxyles OH dans la troposphère :

Les radicaux OH se forment principalement par recombinaison d'un atome d'oxygène et d'une molécule d'eau (vapeur d'eau) selon la réaction :

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2O\dot{H} \quad (I.20)$$

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

La majeure source du radical OH est l'ozone, qui conduit à la production d'un atome d'oxygène par la photodissociation [51].

$$O_3 + h\nu \xrightarrow{(280<\lambda<310nm)} O(^1D) + O_2 \quad (I.21)$$

Les polluants incriminés autres que l'ozone qui par photolyse conduisent à la production du radical OH sont : les aldéhydes, les cétones et l'acide nitreux (HONO) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [16, 54]. Les composés carbonylés, cétones, deviennent une deuxième source majeure des radicaux libres, qui par photolyse conduit par un ensemble de réactions catalytiques à la formation du radical OH.

$$RCHO + h\nu \xrightarrow{(280<\lambda<360nm)} \dot{R} + HC\dot{O} \quad (I.22)$$

$$HC\dot{O} + O_2 \rightarrow H\dot{O}_2 + CO \quad (I.23)$$

$$H\dot{O}_2 + NO \rightarrow NO_2 + O\dot{H} \quad (I.\ 9)$$

Comme il peut être produit photochimiquement à partir du peroxyde d'hydrogène et de l'acide nitreux [49].selon les réactions suivantes :

$$H_2O_2 + h\nu \xrightarrow{(\lambda<370nm)} 2O\dot{H} \quad (I.24)$$

$$HONO + h\nu \xrightarrow{(\lambda<400nm)} NO + O\dot{H} \quad (I.25)$$

Pour des concentrations de NOx inférieures à 1ppb, la réaction d'un atome $O(^1D)$ avec H_2O est la source majeure des radicaux OH [49]. En milieu urbain, il peut exister en début de la journée d'autres sources de radicaux OH que la photolyse de l'ozone, faible le matin, comme l'acide nitreux HNO_2 et les aldéhydes (émis dans les gaz de combustion) présents dans l'atmosphère. Ces composés sont aisément photolysables [17]. Comme la formation du radical

OH nécessite de l'ozone et l'aldéhyde produits photochimiquement le jour, les radicaux OH n'existent en quantité notable que le jour, c'est donc un réactif de jour. La concentration du radical OH augmente avec la radiation solaire. Sa concentration est ainsi estimée de 1 à 2 $\times 10^6$ cm^{-3} pour des concentrations d'oxydes d'azote, d'ozone, de méthane, de monoxyde de carbone et de formaldéhyde typique d'une zone rurale non polluée, à une latitude moyenne avec un ensoleillement maximum [54]. Dans la troposphère, les principaux puits de ces radicaux hydroxyles OH sont les réactions avec deux constituants de base de l'atmosphère naturelle, le méthane et le monoxyde de carbone [51]. Dont les concentrations augmentent rapidement. L'oxydation du CH_4 et du CO par les radicaux OH se font avec des taux d'élimination de 80 % - 88 % [58]. À partir des mécanismes décrits précédemment, la production d'ozone est toutefois limitée si les radicaux libres réagissent en formant des composés relativement stables (peroxynitrates ou espèces acides).

I.2.4.5. Les réaction de terminaison de l'oxydation des hydrocarbures par élimination des divers radicaux libres :

Il est possible de définir les grands types de réactions de terminaison qui revêtent une importance primordiale par élimination des divers radicaux libres :

I.2.4.5.a. Des radicaux OH et OH_2 :

[16].

La réaction de recombinaison du radical hydroxyle OH avec les oxydes d'azote est une voie importante d'oxydation de ces composés azotés.

$$O\dot{H} + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M \quad (I.26)$$

$$O\dot{H} + NO + M \rightarrow HNO_2 + M \quad (I.27)$$

La réaction du radical OH avec le NO_2 a lieu à de grandes vitesses de sorte qu'elle représente la principale voie d'élimination des NOx.

La réaction d'un aldéhyde avec le radical OH est une source de nitrates organiques (RCO_3NO_2) [59]. Avec R = CH_3, on a le nitrate peroxyacétyle ($CH_3CO(O_2)\ NO_2$) ou PAN (le plus stable) traceur typique avec l'ozone de la pollution photochimique. Les nitrates de peroxyacyles sont très lacrymogènes, très irritants et dangereux pour la santé humaine.

$$RCHO + O\dot{H} \rightarrow R\dot{C}O + H_2O \quad (I.28)$$

$$R\dot{C}O + O_2 \rightarrow R\dot{C}O_3 \quad (I.29)$$

$$R\dot{C}O_3 + NO \rightarrow NO_2 + \dot{R} + CO_2 \quad (I.30)$$

$R\dot{C}O_3 + NO_2 \rightarrow RCO_3NO_2$ (PAN) (I.31)

Les réactions du radical HO_2 avec le radical RO_2, ou un autre radical peroxyle et l'ozone sont très importantes dans les atmosphères (dites propres) qui contient peu d'oxydes d'azote où le radical OH_2 étant le plus abondant des radicaux peroxyles [52].

$H\dot{O}_2 + R\dot{O}_2 \rightarrow ROOH + O_2$ (I.32)

$2H\dot{O}_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (I.33)

$H\dot{O}_2 + O_3 \rightarrow O\dot{H} + 2O_2$ (I.34)

La réaction (I.33) est la principale source de peroxyde d'hydrogène dans la troposphère [52]. Le peroxyde d'hydrogène peut par photolyse devenir une source supplémentaire de radicaux hydroxyles OH.

Enfin, les radicaux de la chaîne de terminaison éliminent le radical OH de la troposphère par les réactions suivantes [51] :

$O\dot{H} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + H\dot{O}_2$ (I.35)

$O\dot{H} + H\dot{O}_2 \rightarrow H_2O + O_2$ (I.36)

$O\dot{H} + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$ (I.26)

Et

$2H\dot{O}_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (I.33)

Ces réactions ont lieu principalement le jour. L'abondance du radical OH est influencée par le nombre de réactions du radical avec les espèces (HO_2, HO_2, HNO_3, RO, RO_2, etc.) [51]. Les composés acides formés (HNO_2 et HNO_3) ne séjournent pas longtemps dans l'air. Ils sont éliminés de l'air par dépôt sec et peuvent passer dans les gouttes d'eau des nuages ou précipitations [51]. Malheureusement, un autre type de pollution acide est généré par l'acidification des retombées.

I.2.4.5.b. Le radical peroxyle :

Les radicaux peroxyles, espèces faiblement réactives, ne réagissent jamais avec des molécules stables. Les seules réactions envisagées en chimie atmosphérique sont : les réactions, avec d'autres radicaux peroxyles eux-mêmes ou avec les oxydes d'azotes NO et NO_2.

$R\dot{O}_2 + NO_2 + M \rightarrow RO_2NO_2 + M$ (I.37)

$2R\dot{O}_2 \rightarrow 2RO + O_2$ (I.38)

Dans les réactions précédentes (I.26), (I.27) et (I.37), on voit le rôle indirect des radicaux libres qui interviennent dans la réduction des niveaux de NOx dans l'air. Ces réactions permettent de réduire la perte d'ozone due à la présence des oxydes d'azote. La réaction (I.38) entre radicaux RO_2 joue également un rôle significatif dans les atmosphères riches en hydrocarbures, comme celles des régions des forêts tropicales [51].

I.2.4.6. Incidence des polluants précurseurs dans l'accumulation de l'ozone épisode de pollution :

Les réactions de photooxydation de ces polluants (NOx, COV, CO) présents conjointement dans l'air urbain, conduisent non seulement à la formation de l'ozone, le composé le plus abondant, mais forment aussi, couplée à d'autres photooxydants en faibles quantités [17]. Comme les aldéhydes, les nitrates organiques, les nitrates de peroxyacyles (PAN), peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les radicaux (O, OH, HO_2, RO_2, NO_3) à durées de vie très courtes. Ce mélange de gaz constitue le smog photochimique ou smog oxydant qui se forme en été dans les régions à fort ensoleillement.

Le bilan d'ensemble qui est régi par une chimie atmosphérique fort complexe, est schématiquement le suivant :

O_2 + COV + NO_X + CO + $h\nu \rightarrow$ ozone, PAN, aldéhydes, acide nitrique, peroxyde d'hydrogène, …etc. (smog photochimique) (I .39)

La (figure I.3) représente le mécanisme simplifié des plus importantes réactions qui interviennent dans la formation du smog photochimique.

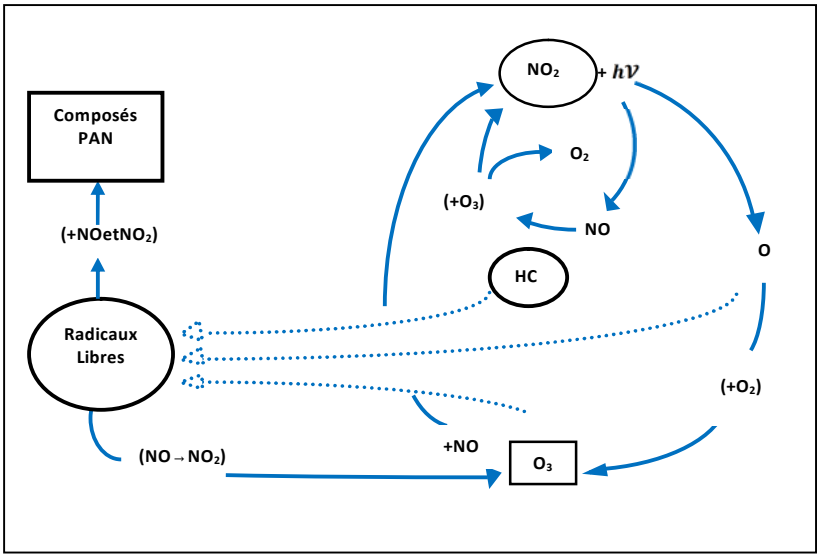


Figure I.3: Représentation schématique de la formation d'ozone et des composés PAN dans le smog photochimique Voie NO_2- O_3 et une voie HC-PAN [60-61].

Ainsi un épisode d'ozone est souvent lié à un ensemble de conditions qui sont : injection de précurseurs en grande quantité dans la masse d'air considérée, forte intensité du rayonnement destruction importante de l'ozone par la réaction avec le monoxyde d'azote produit de manière importante solaire, forte température, vents faibles empêchant la dilution, faible épaisseur de la couche de mélange et inversion de température. L'existence simultanée de ces conditions est en général associée à des conditions anticycloniques (hautes pressions) [22]. Il est caractéristique de noter que les atmosphères urbaines contiennent en général moins d'ozone que les environs. Ceci peut être expliqué par la par le trafic routier. On représente ainsi les conséquences schématiques de cas d'épisode d'ozone :

- Cas d'une masse stagnante au-dessus d'une zone urbaine polluée :

Si trois conditions sont réunies, c'est-à-dire très forte stabilité verticale de l'atmosphère (absence de dispersion), très forte irradiation et forte proportion d'hydrocarbures par rapport à NO dans l'air, de l'ozone se forme alors et s'accumule à des concentrations alarmantes de plusieurs centaines de ppb [62]. Le risque de développement d'épisodes sévères d'ozone est renforcé par la présence de teneurs initiales en ozone et de précurseurs [4].

- Cas d'une masse d'air riche en NOx et HC qui se déplace hors de la zone urbaine polluée :

Dans ce cas des concentrations très élevées d'ozone sont observées loin de la zone polluée.

Les HC et NOx, facilement transportables, se réduisent au cours de son déplacement dans le panache urbain considérablement au profit d'augmentation d'ozone. Cette situation peut toucher le lieu le plus immédiat (la banlieue) ou des régions plus éloignées du centre ville pollué [17, 54].

I.2.4.7. Sources puits d'ozone :

Les niveaux d'ozone enregistrés résultent d'un équilibre instantané entre des sources et des puits d'ozone. Selon l'altitude, les conditions météorologiques et l'heure de la journée, les sources l'emportent sur les facteurs de destructions ou réciproquement [18]. Rappelons que les sources de l'ozone troposphérique se trouvent dans trois processus [63].

- Le transport d'ozone depuis la stratosphère jusqu'au niveau du sol dans la zone considérée.
- Formation locale de l'ozone dans l'air pollué (urbain et industriel) à partir de précurseurs émis au même endroit et production régionale de l'ozone à partir de la photochimie rapide sur les précurseurs émis ailleurs puis transportés sur le site.
- Formation de l'ozone à grande échelle à partir de la photochimie lente sur le méthane et le monoxyde de carbone dans l'atmosphère libre.

À ces sources d'ozone correspond la destruction de l'ozone [64] par :

- Adsorption et/ou par réaction avec la surface (végétations, sol, bâtiment).
- Les réactions chimiques de destructions chimiques par les précurseurs émis par le trafic routier dans l'air urbain.
- La dilution, qui dépend de la diffusion atmosphérique.

Toutes ces situations peuvent éventuellement se produire au même endroit. De nos jours, les sources l'emportent sur les puits, ce qui conduit à une augmentation de l'ozone dans la troposphère de l'ordre de 1 à 2 % par an [4]. Ce sont les réactions chimiques qui contribuent à la plus importante perte d'ozone (environ 80 % de la destruction totale d'ozone) [65]. Les principales réactions chimiques de destructions sont [51, 66].

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad \text{(I.13)}$$

$$O_3 + NO_2 \rightarrow O_2 + N\dot{O}_3 \quad \text{(I.14)}$$

$$O_3 + HC \rightarrow \text{produits} \quad \text{(I.40)}$$

$$O_3 + h\nu \xrightarrow{(280<\lambda<310nm)} \dot{O} + O_2 \quad \text{(I.21)}$$

$$O_3 + \dot{O} \rightarrow 2O_2 \quad \text{(I.41)}$$

$$O_3 + H\dot{O}_2 \rightarrow O\dot{H} + 2O_2 \quad \text{(I.34)}$$

$$O_3 + 2O\dot{H} \rightarrow 2O_2 + H_2O \quad (I.42)$$

La réaction NO - O_3 est extrêmement rapide, 27 ppm/min à 21 °C contre 0,043 ppm/min pour la réaction NO_2 - O_3 [47]. La présence de NO dans l'atmosphère est donc un facteur de destruction d'ozone très efficace.

Les réactions d'ozone avec NO et HC (oléfine) sont importantes et prépondérantes l'après midi [67,68]. Par contre la réaction (I.14) est importante en fin de soirée lorsque le NO_2 et O_3 sont en concentrations élevées et un autre radical NO_3 agresseur des composés atmosphériques est formé s'il n'y a plus de photochimie directe susceptible de le dissocier.

Le radical NO_3 formé intervient dans la chimie troposphérique nocturne, il est l'agresseur des composés organiques volatils COV. Il est donc un réactif de nuit alors que le radical OH est un réactif de jour [69]. Dans les sites urbains, le monoxyde d'azote NO, la végétation et le sol sont les majeurs puits d'ozone [70]. Ce dernier puits peut être négligé le jour quand l'entraînement de l'ozone par la diffusion turbulente dépasse la déposition au niveau du sol [71]. À signaler que la diffusion turbulente permet d'entraîner l'O_3 à quelques millimètres des surfaces adsorbants. Le contact de l'ozone avec la surface dépend directement de la vitesse du vent [72]. À des vitesses du vent élevées la destruction à la surface devient plus efficace [64]. Dans le milieu rural, la destruction à la surface est le puits dominant pour l'ozone [17]. La source directe de NO est négligeable, les teneurs de NO sont faibles pour éliminer l'ozone d'une manière appréciable.

I.2.4.8. L'importance du rapport [COV]/ [NO_X] dans la formation d'ozone :

Dans les éléments précédents**,** il a été montré que la formation d'ozone est directement dépendante des polluants précurseurs NOx et COV et son comportement est principalement influencé par le rapport [COV]/ [NOx] [17, 73]. Il est donc normal que l'on ait une relation du type [O_3] = f [COV]/ [NOx] et selon l'abondance relative des précurseurs, ce sont des réactions de destruction ou de production d'ozone qui peuvent être favorisées. Le rapport [COV]/ [NOx] est d'importance critique dans la formation et par suite dans le contrôle d'ozone. Il est caractéristique de noter les niveaux d'ozone pour des situations en termes de rapport [COV]/ [NOx]:

- Le rapport [COV]/ [NOx] petit: cas d'une région polluée urbaine où se concentrent les polluants précurseurs. Dans ce cas, la formation d'ozone est limitée par la réaction de titration de NO en excès sur l'ozone formé.

- Le rapport [COV]/ [NOx] élevé: il s'agit dans ce cas d'une région de la banlieue sous l'influence du centre urbain pollué. Dans ce cas c'est l'accumulation d'ozone qui prédomine au détriment de la réaction de piégeage par le NO du fait d'une forte proportion d'hydrocarbures par rapport à NO dans l'air à mesure que l'on s'éloigne de la source.

En fonction du rapport [COV]/ [NOx], des diagrammes d'iso concentration maximale d'ozone (isopleth diagramme) ont été construits [73]. Ce type de diagramme peut indiquer sur quel facteur il faut agir pour réduire les teneurs en ozone, de tels diagrammes peuvent être utiles dans les politiques de réduction des émissions des précurseurs.

Au rapport [COV]/ [NOx] élevé, la réduction de NOx sera la plus efficace dans la réduction du niveau d'ozone.

Dans la plupart des sites urbains où le rapport ambiant est moins de 10 : 1, la réduction d'hydrocarbure est la plus efficace pour réduire les niveaux d'ozone.

Dans les régions éloignées (non polluées) où le rapport ambiant est d'environ 30 : 1 ou plus, augmenter ou réduire les concentrations ambiantes des hydrocarbures peuvent avoir un effet insignifiant sur les concentrations en ozone.

Au rapport [COV]/ [NOx] bas typique d'un site urbain, l'augmentation des NOx peut abaisser la concentration en ozone localement par la réaction de titration.

CHAPITRE II

IMPACT DE DIOXYDE D'AZOTE (NO_2) ET L'OZONE (O_3) SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT

II.1. Impact de dioxyde d'azote (NO_2) sur la santé et l'environnement :

II.1.1. Les effets sur la santé :

Les études d'expérimentation animale ont montré que le NO_2 est quatre fois plus toxique que le NO [10]. Des essais effectués sur des cultures tissulaires et sur des animaux ont montré que jusqu'à 90 % du NO_2 inhalé est absorbé. Au contact du liquide qui tapisse les alvéoles pulmonaires, il entre en réaction avec les substances organiques et pénètre dans le sang sous forme de nitrite (NO_2^-) Là, il se fixe à l'hémoglobine et est transformé en nitrate (NO_3^-) par l'oxygène sanguin. Le nitrate est éliminé par les urines. Le dioxyde d'azote pénètre dans les plus fines ramifications des voies respiratoires, les asthmatiques et les sujets atteints de bronchite chronique sont particulièrement sensibles à des concentrations peu élevées.

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

Dans les études portant sur les enfants en âge scolaire, il a été trouvé que les enfants exposés à l'atmosphère plus polluée par le NO_2 manifestaient une plus grande tendance à l'infection pulmonaire que ceux vivant dans un milieu peu pollué.

Par contre, d'autres études ne confirment pas l'influence de l'utilisation d'appareils à gaz sur le système respiratoire [10,74].

II.1.2. Les effets sur l'environnement :

Le dioxyde d'azote se transforme dans l'atmosphère en acide nitrique, lequel est ensuite emporté par les précipitations (pluies acides) au sol et sur la végétation. Cet acide contribue ainsi, en association avec d'autres polluants, à l'acidification des milieux naturels. Les oxydes d'azote participent également à la formation de l'ozone troposphérique dont ils sont l'un des précurseurs, à l'atteinte de la couche d'ozone stratosphérique et à l'effet de serre [75].

II.1.3. Les effets sur les écosystèmes :

Les oxydes d'azote (NO_X) sous forme d'acides nitreux et nitriques contribuent à l'acidité des pluies. Ces acides sont transformés chimiquement en sels azotés et déposés à sec sous forme de

poussières ou d'autres particules. Leur apport de pouvoir nutritif peut créer un déséquilibre nutritif dans les sols se répercutant sur les végétaux [75].

II.1.4. Les effets sur les végétaux :

Le NO_2 participe aux phénomènes de pluies acides. Les effets négatifs des oxydes d'azote sur les végétaux sont la réduction de la croissance, de la production et de la résistance aux pesticides [75].

II.1.5. Les effets sur les matériaux :

Les oxydes d'azote accroissent les phénomènes de corrosion. Décoloration des tissus, dégradation du caoutchouc [76].

II.2. Impact de l'ozone O_3 sur la santé et l'environnement :

Compte tenu du grand volume d'air absorbé par jour et par personne, soit en moyenne 12 m^3 ou environ 15 kg, il est important de protéger la qualité de l'air qu'on respire. L'air dans les zones urbaines et industrielles n'est plus ce mélange gazeux naturel incolore, inodore et non toxique. Des constituants toxiques sont ajoutés abondamment et en continu à ce mélange comme le dioxyde d'azote, gaz corrosif et brunâtre dont l'odeur est irritante ; le monoxyde de carbone, gaz asphyxiant, les hydrocarbures très nocifs et d'autres polluants. Et de l'ozone dont sa concentration naturelle, grandement modifiée, est remplacée par des teneurs élevés dans le mélange gazeux.

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

II.2.1. Effet sur la santé :

L'organisme est très sensible à l'ozone. L'ozone, par ses propriétés oxydantes et sa structure chimique, pénètre facilement jusqu'aux voies respiratoires les plus fines, réagit sur les composants cellulaires des voies aériennes et des alvéoles qui semblent constituer une cible privilégiée de l'ozone et affecte les capacités respiratoires [77]. Les conséquences d'une telle pollution sont essentiellement médicales.

Les effets spécifiques de l'ozone sur la santé se réfèrent aux observations des recherches expérimentales constatées sur les animaux de laboratoire et sur les sujets humains, dans une atmosphère artificielle reproduisant les conditions hypothétiques de l'ambiance urbaine.

Dans le cadre de ce court chapitre, nous résumons les conclusions concernant des expositions contrôlées sur l'homme aux concentrations maximales admissibles d'ozone qui varient selon les pays entre 80 et 120 ppb et à des concentrations supérieures à 200 ppb rencontrées en général en milieu urbain en été dans quelques grands sites.

Les effets de l'ozone sur la santé rapportés par la bibliographie apportent les résultats suivants:

- Une exposition contrôlée à 120 ppb et même à 100 ppb pendant deux heures avec l'exercice physique marqué pour les personnes en bonne santé entraîne une légère diminution de la fonction respiratoire. La diminution de la fonction respiratoire est proportionnelle à l'intensité de l'exercice physique [78]. Les asthmatiques représentent une population très sensible. Une exposition à 120 ppb pendant une heure augmente la réactivité bronchique aux allergènes chez les asthmatiques porteurs d'atopie. Chez certains adultes sains des symptômes respiratoires peuvent apparaître : toux, dyspnée et douleur thoracique. Ces symptômes sont absents chez les enfants [79].
- Une diminution de la résistance des voies aériennes et une réduction de la ventilation sont remarquées pour des concentrations d'ozone allant de 100 à 1000 ppb [24]. L'inhalation d'ozone entre 100 et 200 ppb détériore transitoirement la fonction ventilatoire [78].
- Des concentrations d'ozone de l'ordre de 300 ppb entraînent l'apparition chez certains sujets des symptômes respiratoires désagréables (brûlures thoraciques, toux sèche, coryza) [78].
- L'inhalation d'ozone à des concentrations élevées (200 à 1000 ppb) pendant 1 à 3 heures entraîne chez certains sujets sains des symptômes : toux sèche, irritation du nez et de la gorge, brûlure ou oppression thoracique [23]. L'ensemble de ces études conforte l'impression générale

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

Ces effets sont accentués par l'exercice physique et sont variables selon la sensibilité de l'individu [78]. S'agissant des effets sensoriels, il a été démontré que l'ozone provoque une diminution des facultés sensorielles, irritation oculaire, modification des paramètres visuels et des seuils d'olfaction. Le seuil de perception olfactive se manifeste selon les individus de 7,5 à 20 ppb.

Ces concentrations faibles sont très répandues dans les zones urbaines. Les irritations oculaires semblent apparaître vers 100 ppb. Des modifications de perception oculaire sont décrites après exposition de trois heures à des niveaux de 200 à 500 ppb [23]. Les effets de l'ozone diminuent avec la répétition des expositions à ce polluant. Il y a donc un effet de tolérance [80]. Les investigations comportant des expositions répétées à l'ozone, indiquent un phénomène d'hypersensibilité lors du deuxième jour, puis un état d'adaptation appairait en 3 à 5 jours [81]. Un certain degré de résistance ou d'adaptation à des concentrations d'ozone (200 à 500 ppb) a été démontré chez des volontaires sains [82]. Sur les risques cancérogènes et mutagènes de l'ozone, les données de la littérature sont actuellement parcellaires et contradictoires [81]. L'homme est généralement exposé à un mélange complexe de polluants atmosphériques dans l'air urbain. Il a été ainsi montré que lorsque l'ozone est associé au dioxyde d'azote [83]. et autre composés oxydants ou particulaires une synergie de leurs effets s'exerce [84]. Il semble que les effets sanitaires (irritation des yeux et des voies respiratoires, les maux de tête, sentiment d'inconfort) surviennent lorsque les teneurs en ozone atteignent 100 ppb en présence d'importante quantité d'espèces photochimiques notamment le nitrate de peroxyacétyle [85]. La sensibilité de l'appareil respiratoire aux infections bactériennes ou virales augmente nettement après exposition au NO_2 et à l'ozone [86]. Pour la population générale, aucune relation n'a été observée entre concentrations maximales d'oxydants et la mortalité quotidienne. Les concentrations horaires comprises entre 100 et 250 ppb sont capables de modifier la fonction pulmonaire chez l'enfant, d'accroître la fréquence des crises d'asthme, de causer des irritations oculaires fréquentes et de réduire les performances sportives [23]. Par contre, des associations

existent entre niveaux d'ozone et l'hospitalisation. Des études réalisées au Canada [87]. Ont démontré, à plusieurs reprises, la corrélation étroite existant entre l'hospitalisation et les niveaux épisodiquement élevés d'ozone. Au Japon, des symptômes généraux et respiratoires associés à des alertes au smog ont été signalés [38]. Un excès de 0,5 à 1,5 admissions hospitalières pour pathologie respiratoires (tous âges) a été observé pour une augmentation des niveaux maxima horaires d'ozone de l'ordre de 100 ppb [17].

II.2.2. Les effets de l'ozone sur la végétation:

Les végétaux sont sensibles à l'ozone et leurs réactions varient en fonction de la dose, de la fréquence et de la durée des expositions. Signalons que les végétaux sont exposés de manière permanente à la pollution par l'ozone. Les seuils de phytotoxicité sont beaucoup plus bas que les seuils de toxicité humaine.

L'ozone est absorbé directement via les feuilles par diffusion. Il peut affecter l'activité photosynthétique des végétaux, altérer leur résistance aux virus, champignons et insectes et provoquer des lésions visibles aux feuilles très caractéristiques [88]. Le fort pouvoir d'oxydation d'ozone induirait en particulier, une altération du feuillage, notamment au niveau de la cuticule et des cires épicuticulaires ainsi qu'une modification de la perméabilité membranaire au niveau des tissus [17]. Les lésions provoquées aux feuilles, souvent limitées à la face supérieure des feuilles, se traduisent par l'apparition de minuscules taches nécrotiques (Figure II.4). Certaines plantes, les plus sensibles, présentent des signes incontestables d'intoxication. Elles sont d'ailleurs utilisées comme bio-indicateurs d'ozone. Le tabac Bel W3 (Variété de tabac qui est utilisée depuis longtemps pour la biosurveillance de l'ozone), particulièrement sensible, est d'ailleurs fréquemment utilisé comme indicateur de la présence d'ozone [85]. Les dégâts sur le tabac se reconnaissent par l'apparition de taches de couleur suivies d'un jaunissement [17]. Sur la végétation, la présence d'ozone se manifeste par une baisse de la croissance des cultures mise en évidence aux Etats-Unis [89] et une diminution de sa résistance aux stress. De nombreuses études ont montré une diminution de 20 à 30 % de divers rendements agricoles pour des concentrations de 100 à 120 ppb [4]. Pour les cultures les plus sensibles.



Figure II.4: Exemples d'effets de l'ozone sur les plantes: dégâts foliaires.

Comme le soja, le coton, les épinards, la présence des teneurs en ozone pendant le jour au cours de la période de croissance des plantes peut entraîner des baisses de rendement de 10 à 15 % [16]. Diverses études montrent que l'ozone est un facteur parmi d'autres incriminés dans le dépérissement forestier [89-92]. Les chercheurs attribuent une certaine responsabilité de la pollution photochimique dans le dépérissement forestier observé en Europe et en Amérique du Nord [93]. Aux USA, 32 % de l'acidité (pluie acide) provient de la présence de HNO_3 qui se forme lors du smog photochimique [17].

II.2.3. Effets sur les matériaux :

Diverses études montrent également que l'ozone peut accélérer la dégradation des matériaux. Les hauts polymères ne résistent pas au pouvoir destructif de l'ozone en particulier les matières plastiques (durcissement, fragilisation), les teintures textiles et les peintures (décolorations). Les niveaux d'ozone critiques sont mal connus, mais semblent supérieurs aux niveaux habituels d'ozone dans l'atmosphère [85].La formation de craquelures du caoutchouc a été utilisée comme technique de détermination qualitative de l'ozone car les résultats sont faciles à observer [94].

II.2.4. Climat et visibilité :

L'ozone comme d'autres gaz à effets de serre, par ses propriétés radiatives dans le domaine des longueurs d'onde infrarouge (une molécule d'O_3 est environ 2000 fois plus active que le gaz carbonique), est susceptible de provoquer un réchauffement de la troposphère entre 0,5 et 2 °C selon les modèles pour un doublement des teneurs actuelles de l'ordre de 60 ppb [4]. L'ozone contribue aussi aux baisses de la visibilité dans l'atmosphère par les aérosols fins qu'il génère [85].

II.3. Valeurs de référence :

Les concentrations de polluants varient dans le temps, selon plusieurs échelles (horaire, journalière, mensuelle, saisonnière, annuelle…) et de façon différente pour chaque composé. Il est donc indispensable d'avoir plusieurs références pour pouvoir évaluer et surveiller à la fois la pollution « de pointe » (les « pics », ou épisodes) et la pollution « chronique » ou « de fond », ainsi que les évolutions respectives à court ou long terme de ces pollutions.

Différentes terminologies sont utilisées dans la réglementation relative à la qualité de l'air ambiant : valeurs cibles, valeurs limites, objectifs de qualités, seuil de recommandation, seuil d'alerte, etc…

II.3.A. Objectif de qualité :

Niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère, fixé sur la base des connaissances scientifiques, dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs de ces substances pour la santé humaine ou pour l'environnement, à atteindre dans une période donnée. Il s'agit d'une valeur de confort (valeur guide ou valeur cible), ou d'un objectif de qualité de l'air à respecter, si possible, dans une période donnée.

II.3.B. Valeur limite :

Niveau maximal de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère, fixé sur la base des connaissances scientifiques, dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs de ces substances pour la santé humaine ou pour l'environnement.

II.3.C. Seuil d'information et de (recommandations) :

Niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine des groupes particulièrement sensibles et à partir duquel des informations actualisées doivent être diffusées à la population.

II.3.D. Seuil d'alerte :

Niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine de toute la population (ou un risque de dégradation de l'environnement) à partir duquel des mesures d'urgence et d'information du public doivent être prises [95].

II.3.1. Normes et directives de NO_2:

Tableau II.3: Les Valeurs Limites de dioxyde d'azote dans l'air recommandées par L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [75].

Seuil d'information et de recommandations aux personnes sensibles		**Seuil d'alerte à la population**
200 µg/m^3 en moyenne horaire		**400 µg/m^3 en moyenne horaire**
Valeur limites pour la protection de la santé humaine		
Moyenne horaire	**Moyenne annuelle**	**Moyenne pour 24h**
200 µg/m^3 en moyenne horaire à ne pas dépasse plus de 18 heures par an	**40 µg/m^3 en moyenne annuelle**	**(150 µg/m^3) en Moyenne journalière**
Valeur limites pour la protection de la végétation		
30 µg/m^3 en moyenne annuelle pour la somme des NO et des NO_2		

Les Valeurs Limites de NO_2 pour la communauté européenne sont les même que celles de l'OMS sauf pour la limite sur 24h, elle est fixer à 200 µg/m^3.

En Algérie les Valeurs Limites pour le dioxyde d'azote sont les mêmes que celles de l'OMS et ils sont de 40 µg/m^3 pour une moyenne annuelle et 200 µg/m^3 en moyenne horaire à ne pas dépasser plus de 18 heures par an, le seuil d'alerte est fixé à 600 µg/m^3 [96].

II.3.2. Normes et directives d'O_3:

Tableau II.4: Les Valeurs Limites de l'ozone O_3 dans l'air recommandées par L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [97].

Objectif de qualité pour la santé humaine
120 µg/m^3 en moyenne sur 8 h
Seuils d'information-recommandation et d'alerte
information-recommandation : 180 µg/m^3en moyennes horaires
Alerte : 240 µg/m^3en moyennes horaires dépassées pendant 3h consécutives

CHAPITRE III

TECHNIQUE DE PRELEVEMENT ET ANALYSE DE DIOXYDE D'AZOTE (NO_2) ET L'OZONE (O_3)

III.1. Technique de prélèvement et analyse de NO_2 :

III.1.1. Prélèvement automatique (La chimiluminescence) :

Les oxydes d'azote (NO_X) sont composés essentiellement du monoxyde d'azote (NO) et du dioxyde d'azote (NO_2). L'analyseur utilisé pour mesurer les concentrations en oxydes d'azote est basé sur la chimiluminescence.

La chimiluminescence est définie comme l'émission de lumière résultant d'une réaction. Le principe est exploité essentiellement pour la mesure des oxydes d'azote à de très faibles teneurs dans l'atmosphère [98]. En effet, la réaction entre le NO et l'ozone est la suivante :

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2 \quad \text{(III.1)}$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu \quad \text{(III.2)}$$

Le dioxyde d'azote excité (NO_2*) retombe à un état fondamental stable (NO_2) en émettant un rayonnement lumineux de longueur d'onde comprise entre 600 et 1200 nm. Ce rayonnement passe dans un filtre optique sélectif pour les longueurs d'onde supérieures à 610 nm et son intensité est mesurée par un photomultiplicateur (figure III.5) (transformation du rayonnement lumineux en signal électrique mesurable). Cette méthode permet de mesurer la concentration de monoxyde d'azote.

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

$$3NO_2 + Mo \rightarrow 3NO + MoO_3 \quad \text{(III.3)}$$

Le NO résultant est alors mesuré selon le principe décrit ci-dessus. La mesure dans une atmosphère intérieure fournit donc la concentration en NO_X totaux (NO d'origine + NO_2 converti en NO). Par différence avec une mesure de NO seul, on peut alors déduire la concentration en NO_2.

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

- le masquage des deux chambres (zéro électrique), permettant la mesure du bruit électrique de fond.
- l'ouverture de la chambre NO (mesure du signal NO).
- l'ouverture de la chambre NO_X (mesure du signal NO_X).

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

De manière plus générale, une réaction chimiluminescence impliquera toujours les trois étapes suivantes:

- réaction préliminaire de formation d'un composé intermédiaire (par exemple NO_2).
- excitation de ce composé intermédiaire par transformation de l'énergie chimique de l'étape précédente en énergie électronique (par exemple NO_2*).
- émission de lumière par le composé intermédiaire passant de l'état énergétique excité à un état énergétique inférieur.

Cette méthode convient assez bien pour mesurer des concentrations assez faibles, allant du ppb à quelques ppm en volume. Elle est par ailleurs très spécifique [10,99].

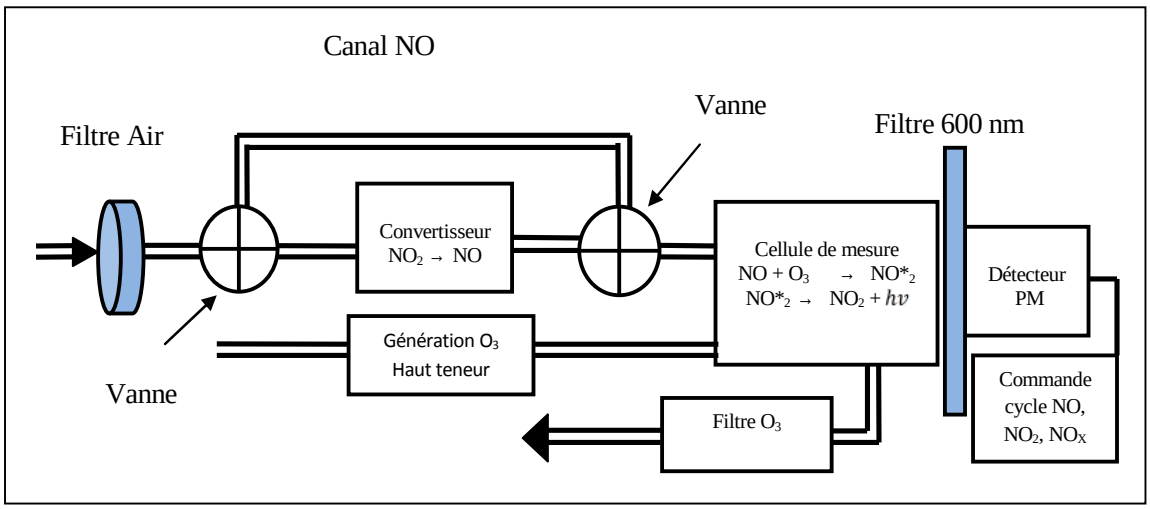


Figure III.5: Schéma de principe d'un analyseur d'oxydes d'azote [100].

III.1.2. Prélèvement actif :

C'est une méthode en phase aqueuse de colorimétrie et qui nécessitent un piégeage des oxydes d'azote par barbotage de l'air à analyser. L'inconvénient majeur de cette technique est qu'il nécessite un temps d'échantillonnage très important, compris entre 30 minutes et plusieurs heures, alors que pour les techniques par chimiluminescence, le temps d'échantillonnage n'est que de quelques secondes [101]. L'air à analyser barbote dans une solution d'acide sulfanilic, N (1-naphthyl)-éthylènediamine dihydrochloride et acide acétique, appelée réactif de Saltzman,

permettant la dissolution du NO_2. Le réactif de Saltzman contient une amine qui forme un complexe coloré en présence de NO_2.

Par oxydation du NO en NO_2 sur l'oxyde de chrome (CrO_3), il est possible de connaître la concentration de NO. Cette méthode n'est pas adaptée pour la mesure des oxydes d'azote en atmosphère peu polluée, car il faut pouvoir détecter des concentrations bien inférieures au ppm. La coloration rose-violette obtenue est proportionnelle aux quantités de NO et de NO_2 échantillonnées. La mesure de la concentration se fait par lecture de densité optique par spectrométrie à 550 nm [75].

III.1.3. Prélèvement passif :

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

Le polluant gazeux est transporté par diffusion moléculaire à travers la colonne d'air formée par le tube jusqu'à la zone de piégeage où il est retenu et accumulé sous la forme d'un ou plusieurs produits d'adsorption (Figure III.6).

Après prélèvement l'ion nitrite issu du NO_2 piégé va subir une réaction de diazotation pour former un complexe dont la densité optique est mesurée par spectrophotométrie UV ou par chromatographie ionique. La quantité d'ions nitrite dans l'échantillon et par conséquent la quantité de NO_2 recueillie, est mesurée par référence à une courbe d'étalonnage obtenu à partir de solutions étalons de nitrite de sodium. La concentration moyenne de NO_2 dans l'air échantillonné est alors déterminée à partir de la masse de nitrite piégée [102]. Dans la pratique, l'échantillonneur est exposé dans l'air ambiant, les durées d'exposition des échantillonneurs passifs sont plus longues que celles des échantillonneurs actifs et automatique, de 8 h à 4 semaines [103]. Les tubes passifs les plus utilisés pour la mesure de dioxyde d'azote existent sont les tubes Radiello à géométrie radiale.

III.1.3.1. Principe des tubes à diffusion :

L'échantillonneur passif Radiello est basé sur le principe de la diffusion passive de molécules de gaz jusqu'à une cartouche adsorbant placée dans un corps diffusif à géométrie radiale [103]. L'air est transporté dans l'échantillonneur par diffusion moléculaire (selon la loi de Fick) jusqu'à l'adsorbant.

L'échantillonneur diffusif est une boite fermée, d'habitude cylindrique, dont une des deux surfaces planes est "transparente" aux molécules gazeuses alors que l'autre les adsorbe. On appelle diffusive la première surface et absorbante la deuxième (respectivement S et A en figure).

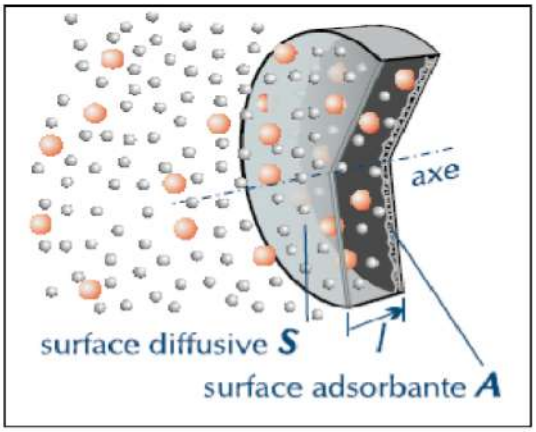


Figure III.6: L'échantillonneur diffusif [104].

Les surfaces diffusive et absorbante de l'échantillonneur diffusif axial sont deux faces planes et opposées d'une boite fermée.

Sous un gradient de concentration, les molécules absorbables (couleur) pénètrent la surface diffusive et viennent d'être piégées par celle adsorbant Sous le gradient de concentration dc/dl, les molécules gazeuses reversent S en diffusant vers A, le long du parcours diffusif qui est parallèle à l'axe de la boite. Celles adsorbables viennent d'être piégés par A suivant la loi de la diffusion :

$$\frac{dm}{dt} = DS\frac{dc}{dl} \qquad \text{(III.4)}$$

Où dm est la masse piégée pendant le temps dt et D est le coefficient de diffusion.

Si C est la concentration à la surface diffusante et C_0 est celle à la surface adsorbant, l'intégrale de [IV.4] est :

$$\frac{m}{t} = D\frac{S}{l}(c\text{-}c_0) \qquad \text{(III.5)}$$

Qui va devenir :

$$\frac{m}{tc} = D\frac{s}{l} = Q \text{ ou } C = \frac{m}{tQ} \qquad \text{(III.6)}$$

Si la concentration à la surface adsorbant est égale ou très proche à 0.

Q est le débit de piégeage, dont les dimensions sont justement celles d'un flux (en exprimant m en µg, t en minutes et C en $\mu g.l^{-1}$, les dimensions de Q sont $l.min^{-1}$).

Donc, si Q est constant et connu, on peut connaître la concentration environnementale bien simplement par la mesure de la masse piégée et du temps d'exposition.

Afin d'améliorer la sensitivité analytique il faudrait augmenter m: cela peut se faire en augmentant Q.

D étant une constante, on ne peut atteindre la cible qu'en agissant auprès du rapport S/l, qui est la constante géométrique de l'échantillonneur. Néanmoins, si on élargit S, dans l'usuel échantillonneur axial on ne peut pas éviter d'élargir A aussi, car il faut que les deux surfaces diffusive et adsorbant se fassent face à distance constante. N'ayant qu'une seule façon de récupérer l'analyte piégé par l'échantillonneur axial le déplacement par solvant tout élargissement de A entraîne une augmentation proportionnelle du volume du solvant désorbant, de sorte que la dilution annule tout effet de l'augmentation de Q.

On pourrait réduire l mais, au dessous d'une valeur critique (à peu près 0,8 mm), la loi de la diffusion n'est plus respectée si la vitesse de l'air est faible, la vitesse de piégeage devenant plus importante que celle de ravitaillement de nouvelles molécules à la surface diffusive [104].

Alors on peut augmenter Q si on change la géométrie de l'échantillonneur d'axiale en radiale.

C'est comme ça que radiello vient de paraître. C'est sa paroi cylindrique qui marche à barrage diffusif: les molécules se meuvent le long du rayon vers un adsorbant cylindrique lui même et coaxial à la surface diffusive (Figure III.7).

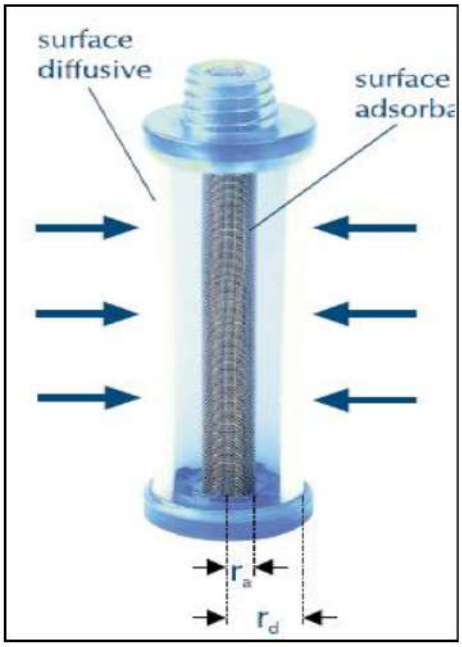


Figure III.7: L'échantillonneur Radiello [104].

En même diamètre du cylindre, S devient beaucoup plus grande que celle de l'échantillonneur axial, sans aucune augmentation de la masse d'adsorbant: bien que la surface absorbante soit beaucoup plus petite que celle diffusive, la distance entre les deux est toujours constante.

Étant donné que S=2πrh (h est la hauteur du cylindre) et que le parcours diffusif est le rayon, on doit écrire (III.4) dans la forme :

$$\frac{dm}{dt} = D2\pi hr \frac{dc}{dr} \qquad \text{(III.7)}$$

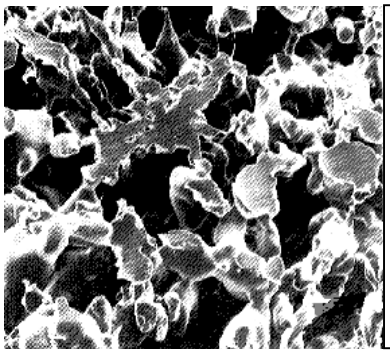
L'intégrale de (III.7) du rayon de la surface diffusante r_d à celui de la surface absorbante r_a devient :

$$\frac{m}{tc} = D \frac{2\pi h}{ln\frac{r_d}{r_a}} = Q \qquad \text{(III.8)}$$

Le terme

$$\frac{2\pi h}{ln\frac{r_d}{r_a}} \qquad \text{(III.9)}$$

Est la constante géométrique de radiello. Donc, le débit est fonction directe de la longueur du cylindre diffusif et inverse du logarithme du rapport entre le rayon du cylindre diffusif et celui du cylindre adsorbant.



La paroi diffusive de radiello est en polyéthylène Microporeux synthétisé en la traversant, les molécules suivant un parcours tortueux, dont la longueur est beaucoup plus grande que celle de l'épaisseur

Figure III.8: Le corps diffusif au microscope électronique [104].

Alors qu'on peut mesurer par mètre la valeur de r_a, celle de r_d ne peut qu'être estimée par des mesures d'exposition. En effet, afin de n'agrandir pas trop radiello et de respecter en plein la loi de la diffusion, le barrage diffusif a été projeté sous forme d'un tube dont la paroi est épaisse et micro-poreuse: la longueur réelle du parcours diffusif n'est pas la différence entre les rayons extérieurs des tubes diffusif et adsorbant mais est beaucoup plus longue à cause de la tortuosité du parcours entre les pores. Un cylindre diffusif de 8 mm de rayon extérieur, 1,7 mm d'épaisseur et 25 µm de porosité, couplé avec une cartouche adsorbant de 2,9 mm de rayon, ne forme pas un parcours diffusant de 8-2.9=5.1 mm mais bien de 18 mm [104].

III.1.3.2. Avantages de la symétrie radiale :

Le débit de piégeage devient:

- **Elevé :** parce qu'il ne change pas de manière linéaire avec le rapport surface/longueur du parcours diffusif mais exponentielle (III.8). Le débit de piégeage est du moins trois fois plus élevé que celui de tous les échantillonneurs axiaux de même grandeur.

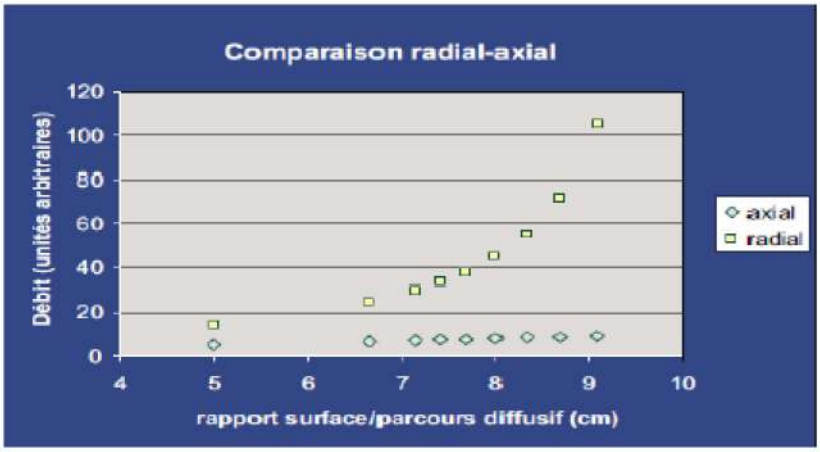


Figure III.9: Comparaison de débit d'échantillonneur radial et axial [104].

- **constant :** dû de la grande capacité absorbante de la cartouche.
- **bien reproductible :** grâce à la rigidité du tube diffusif et de la cartouche.
- **non affecté par la vitesse de l'air :** grâce à la tortuosité du parcours dans l'épaisseur de la paroi micro-poreuse du cylindre diffusif.
- **connu avec beaucoup de précision :** car il n'est pas calculé mais bien mesuré dans la chambre atmosphère contrôlée dans une vaste gamme de concentration, température, humidité, vitesse de l'air, présence d'interférents….

III.1.3.3. Avantages et inconvénients d'échantillonnage par les tubes passif :

✓ **Avantage :** [105].

- l'échantillonneur diffusif n'oblige pas à employer de pompes lourdes et encombrantes.
- n'a pas de limites dues de besoins énergétiques.
- ne demande pas de surveillance.
- ne fait pas de bruit, ne craint pas de milieux inflammables ou explosibles.
- tout le monde sait l'employer et partout.
- préparation, mise en œuvre et analyse faciles.
- aucun étalonnage sur le terrain.
- possibilité d'utilisation d'échantillonneurs en grand nombre.
- possibilité de réutilisation.
- ça ne coût presque rien.

✓ **Inconvénient :** [75].

- Ne fournie pas de donnée en temps réel.
- une représentativité temporelle limitée à environ deux semaines, sans de prise en compte des fluctuations rapides des taux de NO_2 lors de l'exposition des tubes.
- des incertitudes supérieures à celles des analyseurs automatiques.

III.2. Technique de prélèvement et analyse d'O_3 :

III.2.1. Méthodes automatiques : [106].

III.2.1.1. Absorption UV :

On utilise l'absorption de O_3 dans l'UV (norme ISO 13964 et NF X 43-024). Comme dans toute méthode spectroscopique, il faut pouvoir s'affranchir des fluctuations d'intensité de la source de lumière et des interférences possibles. La technique standard aujourd'hui est souvent connue sous le nom de DASIBI, du nom de la compagnie qui a commercialisé un instrument longtemps considéré comme une référence.

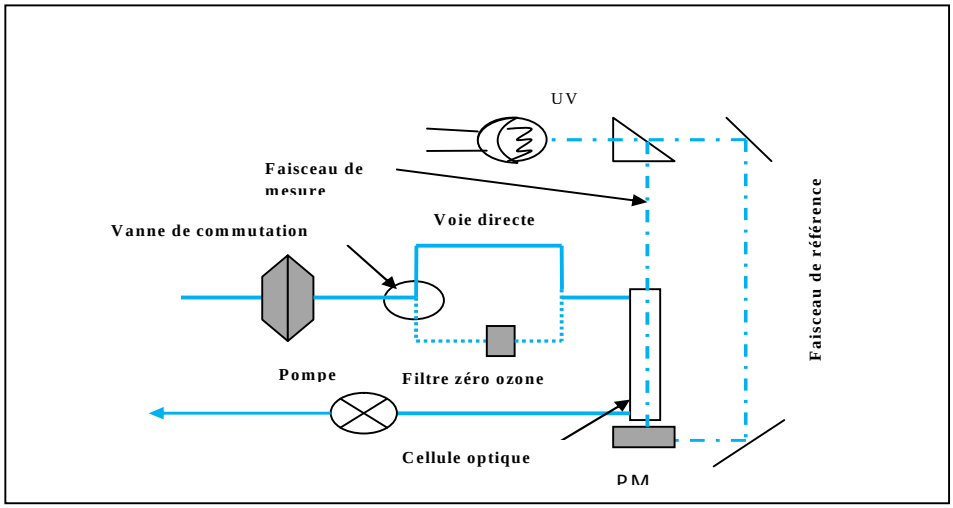


Figure III.10: Schéma de principe de l'analyseur O_3 par absorption UV.

Trois procédés sont utilisés simultanément pour assurer sélectivité et sensibilité (Figure III.10):

- une partie du faisceau de la source est orienté vers un détecteur afin de mesurer l'intensité de la source.

- un jeu de filtres sélectionne une bande large couvrant le domaine d'absorption d'O_3.
- les interférences des autres composés de l'air sont prises en compte par un fonctionnement cyclique en deux étapes : dans la première, l'échantillon est envoyé dans la cellule par la voie directe (Figure n° 10) et l'on mesure le nombre de photons reçus. Dans la seconde, une vanne envoie l'échantillon dans un « filtre zéro » dont la mission est d'éliminer totalement O_3 et rien d'autre : on mesure alors l'absorption de l'air moins l'ozone. Connaissant les coefficients d'absorption de l'ozone dans l'UV, la pression et la température dans la cellule de mesure, on en déduit la concentration d'ozone par différence entre les deux voies.

Ce dispositif est considéré comme très fiable aux conditions suivantes :

- le coefficient d'absorption est correctement choisi compte tenu des caractéristiques de l'appareil.
- le « filtre zéro » a une efficacité 100 % pour O_3. Le filtre est souvent constitué d'un empilement de grilles enrobées de MnO_2 sur lequel le flux échantillonné séjourne une fraction de seconde. L'expérience montre que, sur un filtre en bon état, la destruction d'O_3 est totale. Il peut ne pas en être de même sur un filtre très usagé ou dont une partie de l'enrobage se serait détaché.
- le « filtre zéro » a une efficacité nulle pour les autres composants du milieu. C'est le point le plus critique, en particulier vis-à-vis des aérosols fins (fumée, par exemple). Les fumées absorbent et diffusent une partie du rayonnement UV et sont donc prises en compte dans l'absorption selon la voie directe. L'expérience montre que, quand l'échantillon passe au travers de l'empilement de grilles du « filtre zéro », une partie de l'aérosol est piégé et est donc éliminé, comme l'ozone. Il en résulte une diminution de l'absorption selon la voie « filtre zéro » qui n'est pas due à l'ozone : une fumée est considérée par l'analyseur comme étant de l'ozone.

III.2.1.2. Chimiluminescence :

Si la détection par absorption UV est aujourd'hui largement adoptée pour les mesures en réseau, une technique utilisée pendant longtemps a été la chimiluminescence. C'est la même technique que celle utilisée pour le monoxyde d'azote NO mais en utilisant ce dernier composé comme réactif en excès. On peut aussi utiliser un alcène, C_2H_4 généralement. Le réactif (NO ou

C_2H_4) doit être à concentration élevée pour assurer une vitesse de réaction quasi instantanée. Cette méthode est aujourd'hui peu utilisée, car elle nécessite un approvisionnement en gaz, ce qui est coûteux et générateur de contraintes.

III.2.1.3. Sondes électrochimiques et lidars :

Pour les mesures d'ozone en ballon sonde, on a développé des sondes électrochimiques qui permettent de mesurer O_3 de façon fiable. Dans la basse atmosphère, leur utilisation est délicate car la vapeur d'eau, facteur à grande variabilité spatiale et temporelle, modifie la réponse du dispositif. La mesure de l'ozone est un domaine d'application privilégié des techniques lidars.

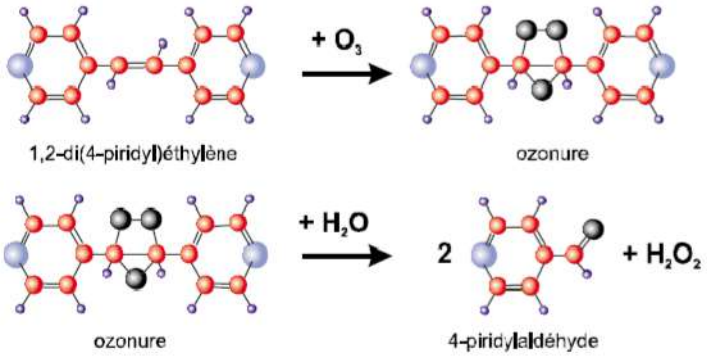
III.2.2. Prélèvement actif : [106].

L'ozone est un oxydant et peut donc être dosé par les réducteurs. La méthode standard est l'iodométrie : l'échantillon barbote dans une solution d'I^- tamponnée à pH 6,8. Il se forme de l'iode, maintenu en solution sous forme de par l'excès d'iodure selon : est dosé par spectrophotométrie à 352 nm ou par la méthode classique au thiosulfate . La méthode est tout à fait classique et ne pose pas de difficulté.

III.2.3. Prélèvement passif :

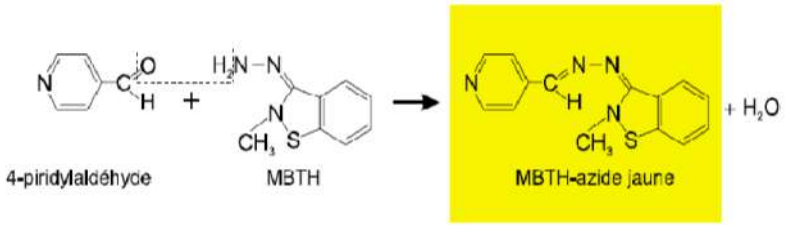
Le principe d'échantillonnage est le même que ce lui du dioxyde d'azote (tube diffusif type Radiello). La différence réside dans le matériel adsorbant.

Le matériel absorbant est un gel de silice revêtu de 4,4'-dipiridyléthylène contenu dans un tube en polyéthylène microporeux, enfermé d'un bout par un bouchon PTFE. Pendant l'exposition, l'ozonolyse en milieu acide du 4,4'-dipiridyléthylène produit du 4-piridylaldéhyde.



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

Après l'exposition, le 4-piridylaldéhyde réagit avec le 3-méthyl-4-benzothiazolinone hydrazone (MBTH) en produisant la correspondante azide, colorée en jaune, dont l'absorbance est mesurée par le spectrophotomètre à 430 nm.



La production du 4-piridylaldéhyde est spécifique de l'ozone: n'interfèrent ni les oxydes d'azote ni les composés organiques, y inclus les aldéhydes [104].

III.3. Méthodes de séparation et d'analyse de dioxyde d'azote et l'ozone :

Deux méthodes d'analyse des tubes sont proposées, l'une par colorimétrie en utilisant un spectromètre et l'autre par chromatographie ionique [107].

III.3.1. 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 [108]. 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 [109].

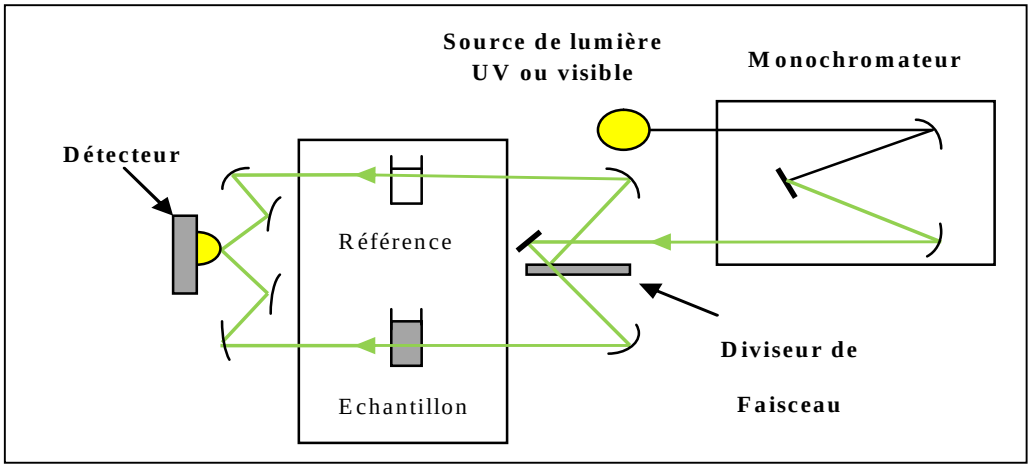


Figure III.11: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [110].

III.3.2. 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 [111].

III.3.3. Mesure de l'ozone : absorption UV

La mesure de l'ozone est basée sur de l'absorption UV. L'ozone présente une bande d'absorption intense dont le maximum est à 253,7 nm. L'instrumentation est constituée d'une cellule de mesure (Figure III.12), la source de rayonnement est une lampe à vapeur de mercure

qui présente une raie d'émission à 252 nm. L'échantillon d'air est aspiré dans la cellule par une pompe régulée en débit. Le détecteur est soit une photodiode sensible à la longueur d'onde de la lampe, soit un photomultiplicateur. La mesure continue de la température et la pression dans la cellule permet de corriger le signal enregistré.

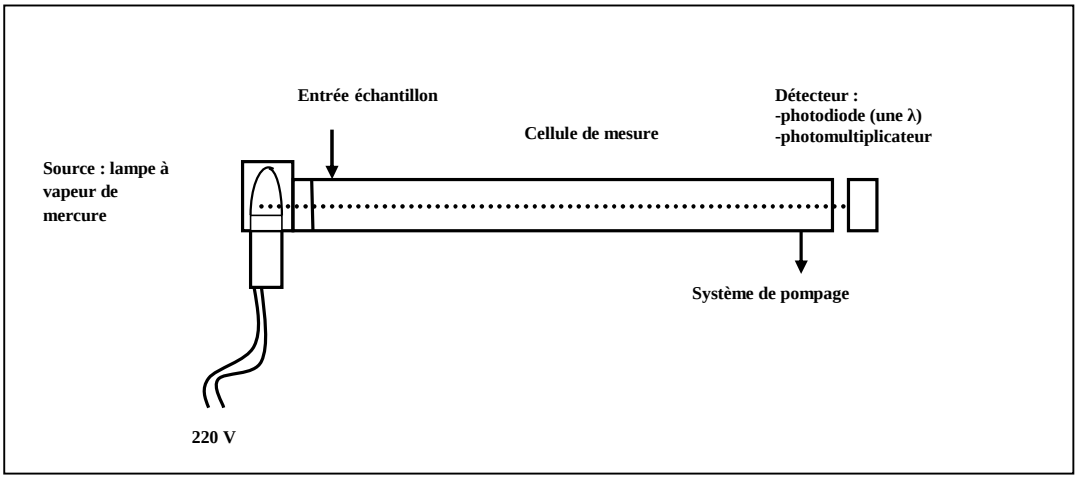


Figure III.12: Schéma de principe de la mesure de l'ozone par absorption UV.

Une mesure sur le long terme est obtenue en utilisant une instrumentation avec 2 cellules en parallèle, la deuxième étant équipée d'un filtre destructeur d'ozone. La mesure alternée sur les 2 cellules permet d'éliminer une dérive éventuelle du zéro de l'instrumentation, le signal lié à la présence d'interférents [100].

CHAPITRE IV

METHODOLOGIE

IV.1. Choix de site d'installation des tubes passifs:

Les critères fondamentaux de placement des tubes à diffusion pour les campagnes de mesure de NO_2 et O_3 sont les suivants [13]:

- absence d'émissions industrielles proches.
- pour l'évaluation des échanges avec les zones périphériques, des tubes sont placés en bordure d'agglomération.
- direction du vent : échantillonneurs placés sous le vent de l'agglomération.
- accès et sécurité : facilité d'accès et site peu exposé au vandalisme.
- Absence d'obstacle au niveau du site d'échantillonnage.
- Bonne homogénéisation de l'air.

IV.2. Sites de prélèvement :

Pour une bonne évaluation de la pollution par le NO_2 et O_3 (photochimique) issue du trafic routier dans l'agglomération de Médéa et afin d'estimer de manière significative les niveaux d'exposition de la population aux polluants suscités nous avons sélectionné un site qui est considéré comme un site qui représente la pollution de fond dans l'agglomération de Médéa (figure IV.13).

Ce site permet d'évaluer le risque « le plus fréquent » auquel est soumise la population. Il est situé à une distance d'environ 50 m des sources d'émission de NOx comme par exemple le fort trafic routier. En effet, le NO_2 issu des émissions d'origine automobile diminue sensiblement à partir du lieu de son émission (rue à grand trafic), jusqu'au lieu (50 à 100 m) où les processus de sa disparition (dispersion, absorption, réaction chimique...) équilibrent ceux de sa formation. Ce sont les sites pour lesquels les variations de concentrations en NO_2 avec la distance sont faibles.
Le site est aussi situé à la limite de l'agglomération de Médéa (Figure IV.14). Il doit être représentatif de la banlieue qui est moins polluée mais qui est susceptible de recevoir les polluants par transport du panache urbain en dehors de la ville. Le site semi-urbain sert en général à suivre la pollution photochimique dont le NO_2 en est un des constituants.

Le site de prélèvement est fixé dans le pôle universitaire de Médéa et plus exactement au niveau de la Faculté des Sciences et de la Technologie (FST) qui se trouve à l'Est de la ville de Médéa.

Le poste de mesure se trouve à une altitude de 3,5 m d'altitude et une distance d'environ50 m de l'axe routier de la RN°18.

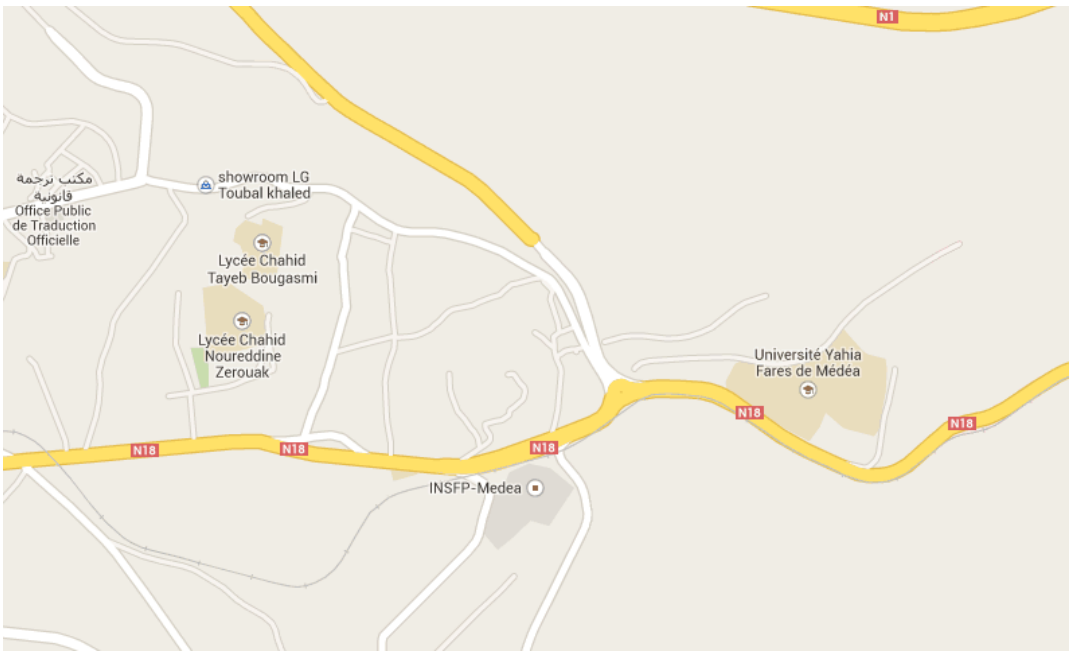


Figure IV.13: Localisation du site d'échantillonnage au niveau de l'agglomération de Médéa.



Figure IV.14: Photo illustrant le Poste de prélèvement au niveau de la faculté des sciences et de la technologie de l'université de Médéa.

IV.3. Prélèvement du dioxyde d'azote et de l'ozone :

IV.3.1. Echantillonnage par tube Radiello:

IV.3.1.1. Les composants de radiello :

Les composants fondamentaux de radiello sont la cartouche absorbante, le corps diffusif, la plaque de support et l'étiquette adhésive code barres.

Pour le prélèvement de dioxyde d'azote et l'ozone on utilise les mêmes composants de radiello cités précédemment sauf la cartouche adsorbant qui change.

Les codes des cartouches utilisées sont les suivants :

- le dioxyde d'azote (code 166).
- l'ozone (code 172).

IV.3.1.1.a. La cartouche absorbante :

Avec une longueur de 60 mm pour toutes et un diamètre de 4,8 mm.



IV.3.1.1.b. Le corps diffusif :

Le corps diffusif disponible pour le dioxyde d'azote et l'ozone a un diamètre de 16 mm et une de hauteur 60 mm avec une épaisseur de 1,7 mm et une porosité de 25±5 µm. Ce dernier est de couleur bleu (code 120-1) et il est fabriqué en polyéthylène microporeux. Il est opaque à la lumière: il est employé pour piéger les composés photosensibles.



Figure IV.15: Corps diffusif Radiello code 120-1.

IV.3.1.1.c. La plaque de support :

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

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



Figure IV.16: La plaque de support.

IV.3.2. Préparation du tube passif et déroulement de l'échantillonnage:

On suive les mêmes étapes de préparation du tube passif et déroulement de l'échantillonnage pour le dioxyde d'azote et l'ozone.

IV.3.2.1. Préparation du tube passif :

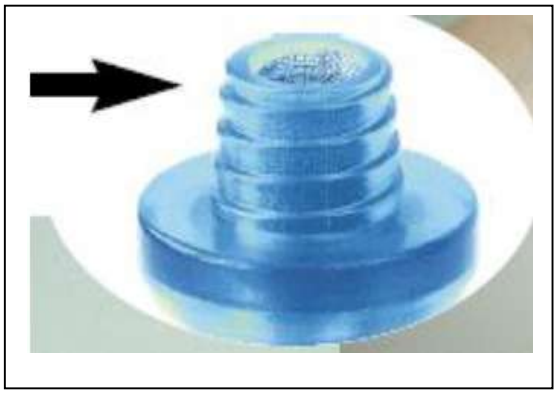
Avant de lancer la campagne de prélèvement, il faut assembler correctement les différentes parties du tube passif. A cet effet, on suit les étapes suivantes :

1- Introduire la cartouche dans le corps diffusif.



(1)

La base du corps diffusif est munie d'un siège à centrer
la cartouche. Une cartouche dans son siège ne se penche.
Pas du tout du corps.



2- On visse le corps diffusif à la plaque de support.



(2)

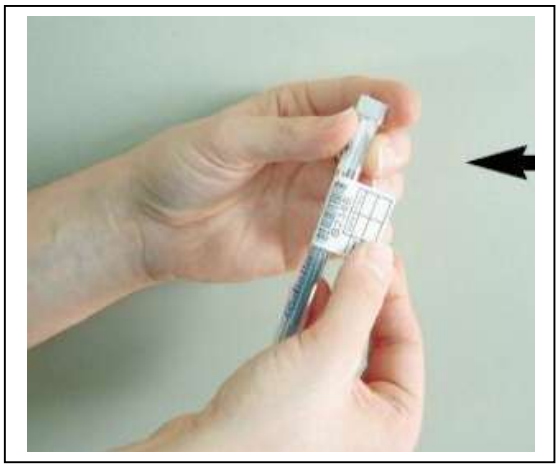
3- On note la date et l'horaire sur l'étiquette, puis on expose le tube radiello.

L'échantillonnage peut alors démarrer.



(3)

4 - A la fin de l'exposition, on note la date et l'horaire et on récupère la cartouche dans son tube.



(4)

Pour la réutilisation des corps diffusifs dans la deuxième campagne de mesure un entretien spécifique a été effectué. Ces derniers ont été plongés et lavés avec de l'eau et du détergeant vaisselle ou du savon de Marseille pendant 20 minutes. Une fois le nettoyage est terminé. Les corps diffusifs ont été rincés par de l'eau courant et après par de l'eau distillée et enfin séché à l'air ambiant.

IV.3.2.2. Exposition et campagnes de mesure :

Pour évaluer la pollution moyenne par l'ozone et le dioxyde d'azote, cinq compagnes d'échantillonnage ont été réalisées au niveau du site choisi:

- **Campagne n° 1:** 10/02/2014 au 23/02/2014
- **Campagne n° 2:** 23/02/2014 au 10/03/2014
- **Campagne n° 3:** 10/03/2014 au 20/03/2014
- **Campagne n° 4:** 20/03/2014 au 30/03/2014
- **Campagne n° 5:** 28/04/2014 au 10/05/2014

IV.3.2.3. Analyse des échantillons :

Pour la récupération du NO_2 et O_3 piégés par les cartouches adsorbants, nous avons effectué une désorption chimique par l'eau distillée. Les désorbats seront analysés par spectrométrie UV-visible à 543 nm pour le dioxyde d'azote et 430 nm pour l'ozone.

IV.3.2.3.1. Analyse des échantillons de dioxyde d'azote :

IV.3.2.3.1.a. Dosage des nitrites :

- **Réactifs utilisés :**

- Sulfanylamyde de marque PURISS.P.A.
- NEDA: N-(1-naftyl) ethylendiammine dichlorhydrate de marque Biochem.
- Nitrite de sodium ($NaNO_2$).

- **Préparation des réactifs :**

- Dissoudre 5 g de sulfanilamyde en 50 ml de HCl concentré et diluer-la à 500 ml avec de l'eau distillée.
- Dissoudre 250 mg de N-(1-naftyl) ethylendiammine dichlorhydrate dans 250 ml d'eau distillée (rejeter-la si sombre).
- préparer une solution de nitrite de sodium à concentrations comprises entre 0,1 et 15 $mg \cdot l^{-1}$.
- Mettre les réactifs dans des flacons bruns et les conserver à 4°C à l'abri de la lumière.

- **Courbe d'étalonnage :**

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

Après agitation et repos de 5 minutes, on y ajoute 1 ml de réactif NEDA, on agite de nouveau et on laisse reposer pendant 10 minutes.

On mesure alors la densité optique par comparaison à l'eau à 543nm sur un appareil UV-visible.

Les résultats sont consignés dans le (tableau IV.5) et illustré en (figure IV.17).

Tableau IV.5: Courbe d'étalonnage des nitrites.

C ($mg \cdot l^{-1}$)	15	12.5	10	7.5	5	3
DO	0.026	0.025	0.019	0.013	0.012	0.009

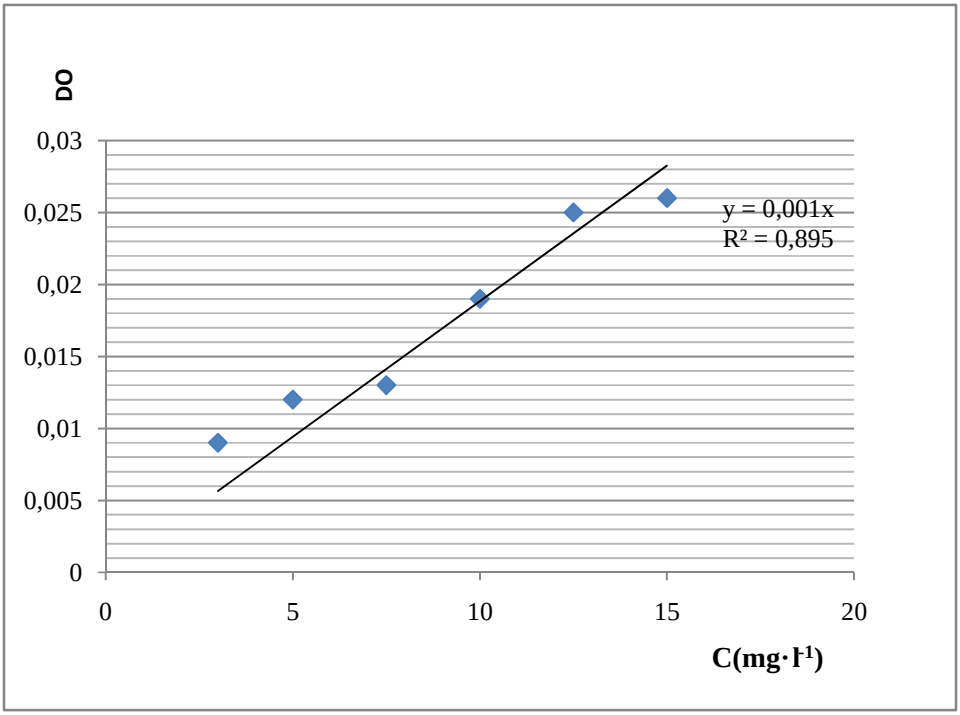


Figure IV.17: Courbe d'étalonnage des nitrites, DO = f(C).

IV.3.2.3.1.b. Analyse des échantillons dioxyde d'azote :

L'analyse des échantillons a été faite comme suit :

On verse 5 ml d'eau dans l'éprouvette avec la cartouche absorbante, on agite pour deux minutes. Puis on suit les mêmes étapes que celle utilisés pour la courbe d'étalonnage en prélevons 0,5ml de la solution d'extraction.

IV.3.2.3.1.c. Calcul des teneurs atmosphériques :

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

La concentration C_{NO2} en ppb est calculée par:

$$C_{NO_2} = \frac{m_{NO_2}}{Q.t}$$

Où :

m_{NO_2}: est la masse de nitrite en ng piégée dans la cartouche.

t: est le temps d'exposition en minutes.

Q: est la valeur du débit d'échantillonnage.

Les teneurs obtenues en ppb peuvent être transformé en µg/m^3.

IV.3.2.3.2. Analyse des échantillons de l'ozone:

IV.3.2.3.2.a. Dosage de l'ozone:

- **Réactifs utilisés :**

- 3-méthyl-2-benzothiazolinone hydrazone chlorure (MBTH, par exemple,- Aldrich code 12,9739).
- 4-piridylaldéhyde (par exemple, Aldrich code P6, 240 - 2).

- **Préparation des réactifs :**

- Dissoudre 5 g de 3-méthyl-2-benzothiazolinone hydrazone chlorure (MBTH) dans 1 l d'eau distillée et y ajoute 5 ml d'acide sulfurique concentré, gardé à l'abri de la lumière, la solution est stable pendant un mois.
- Dissoudre 100 µl (112,2 mg à 20 °C) de 4-piridylaldéhyde dans 1 l d'eau et dilue cette solution avec de l'eau dans les rapports, par exemple, 1/1, 1/2, 1/5, 1/10, 1/15, 1/25.
- Mettre les réactifs dans des flacons bruns et les conserver à 4°C à l'abri de la lumière.

- **Courbe d'étalonnage :**

On introduit 0,5ml de la solution de 4-piridylaldéhyde dans un éprouvette en plastique avec un bouchon après le prélèvement puis on y a ajouté 4,5ml de solution de MBTH après l'agitation on attende une heure.

On mesure alors la densité optique par comparaison à l'eau à 430nm sur un appareil UV-visible.

Les résultats sont consignés dans le (tableau IV.6) et illustré en (figure IV.18).

Tableau IV.6: Courbe d'étalonnage de l'ozone.

C (µg/ml)	5,61	7,48	11,22	22,44	56,1	112,2
DO	0,038	0,043	0,083	0,13	0,13	0,72

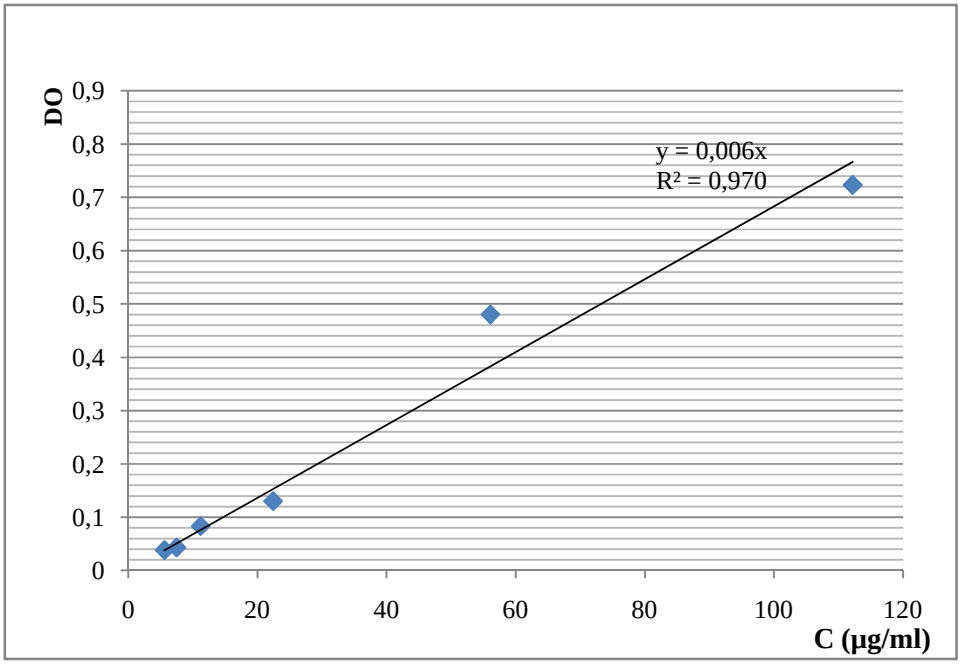


Figure IV.18: Courbe d'étalonnage d'ozone, DO = f(C).

IV.3.2.3.2.b. Analyse des échantillons d'ozone :

On enlève le bouchon de la cartouche qui renfermée dans un tube en plastique et on verse le contenu dans le même tube plastique puis on ajoute 5ml de solution de MBTH et on enferme le tube et on attend une heure après l'agitation en temps de temps. L'échantillon résorbé et ensuite filtré par un filtre microporeux 0,45 µm dans un second tube.

IV.3.2.3.2.c. Calcul des teneurs atmosphériques :

La valeur du débit de piégeage est de 24,6 l.min^{-1} et elle est linéaire dans l'étendue d'expositions 10.000 - 4.000.000 µg·m^{-3}·min.

On calcule la concentration C en µg·m^{-3} par :

$$\mathbf{C\ [\mu g.m^{-3}]} = \frac{m - mb[\mu g]}{24.6\ t[min]}\ \ \mathbf{1.000.000}$$

Où:

m: est la masse piégée d'O_3 en µg.

m_b: est la masse moyenne d'ozone en µg piégée dans les blancs.

t: est le temps d'exposition en minutes.

CHAPITRE V
RESULTATS ET DISCUSSIONS

V. Résultats et discussions :

Pour la mesure des concentrations moyennes en NO_2 et O_3, cinq campagnes de prélèvement ont été réalisées sur le site du pôle universitaire de Médéa. Ces dernières ont été effectuées sur une période s'étalant de Février à Mai 2014 avec une durée d'exposition allant de 11 à 15 jours. Au cours de ces différentes campagnes, des enregistrements relatifs aux conditions météorologiques ont été effectués. Nous résumons en (tableau V.7) quelques informations sur conditions climatiques enregistrées lors de l'échantillonnage.

Tableau IV. 7: Données relatives aux conditions météorologiques.

Campagnes	T (°C)	$T_{max.}$ (°C)	$T_{min.}$ (°C)	PP (mm)	V (m/s)
1 (du 10 au 23 Février 2014)	8.94	19	1.7	2.54	3.94
2 (du 23 Février au 10 Mars)	7.03	15.4	1.5	8.35	2.89
3 (du 10 au 20 Mars 2014)	9.35	18.9	2	2.06	1.63
4 (du 20 au 30 Mars 2014)	9.13	16.3	0	3.39	3.43
(28 Avril au 10 Mai 2014)	18.8	26	9.2	0	1.48

T : température moyenne ; $T_{max.}$: Température maximale ; $T_{min.}$: Température minimale ; PP : précipitations ; V : Vitesse moyennes des vents.

Selon le tableau ci-dessus, nous constatons qu'à l'exception du mois de Mai, les conditions météorologiques moyennes (T, PP, V) sont presque similaires pendant les mois de Février, Mars et Avril. Ces derniers sont caractérisés par des températures allant de 7.03 à 9.35°C, une faible pluviométrie et vents faibles. Par contre le mois de Mai a été caractérisé par des températures élevées. Les températures maximales et minimales enregistrées montrent l'écart entre la température diurne et nocturne.

Durant le mois de Février lors du lancement de la première campagne la température la plus élevée 19°C a été enregistrée pendant la journée du 13.

La deuxième campagne d'analyse a été marquée par une baisse de température et une pluviométrie avec des quantités qui variaient entre 17 à 2 mm.

Pour la troisième et la quatrième il n'a pas été constaté de grande fluctuation.

Enfin, la cinquième campagne une température de 26°C a été enregistrée le 10 Mai.

Les paramètres météorologiques susceptibles d'influencer sur les concentrations des polluants en un site donné sont généralement, la vitesse et la direction du vent, les

précipitations éventuelles, la température de l'air et l'hygrométrie. Pour les polluants secondaires, c'est insolation et le nombre heure d'ensoleillement.

V.1. Evaluation des teneurs atmosphériques moyennes en NO_2 et O_3 au niveau de l'agglomération de Médéa :

V.1.1. Concentrations moyennes en dioxyde d'azote et ozone et les paramètres météorologiques :

Les analyses des échantillons prélevés lors des cinq campagnes d'échantillonnages nous ont permis de quantifier la pollution par NO_2 et O_3 dans l'air ambiante dans le site du pôle universitaire de Médéa qui est considéré comme un site représentatif des sites de fond.

Les résultats des concentrations moyennes en NO_2 et O_3 obtenus lors de différentes campagnes sont présentés dans le (tableau V.8).

Tableau V.8: Teneurs atmosphériques moyennes en NO_2 et O_3 (ppb).

Les compagnes	01	02	03	04	05	Moyenne
La concentration NO_2 (ppb)	65.80	49.32	47.95	42.70	/	51.44
La concentration O_3 (ppb)	223.10	309.37	331.47	363.15	299.64	300.03

A partir de ce tableau nous remarquons une grande fluctuation des teneurs atmosphériques en NO_2 et O_3 au cours de différentes campagnes d'échantillonnage.

Pour le NO_2 la teneur moyenne est de 51.44 ppb avec une valeur minimale de 42.7 ppb et un maximum qui atteint 65.8 ppb. En ce qui concerne l'O_3, la moyenne mesurée est de 300.03 ppb avec un teneur minimale de 223.1 ppb et un maximum qui ne dépasse pas 363.15 ppb.

Plusieurs travaux ont montré qu'il existe des corrélations entre la concentration des polluants observées au sol et les paramètres météorologiques [112, 113, 114, 115, 116-117]. La température, le vent (vitesse et direction) et le rayonnement solaire sont les paramètres les plus influents ils ont un impact direct ou indirect sur les niveaux enregistrés au sol. Il est à signaler que dans notre étude nous n'avons pas pu obtenir auprès des services météorologiques les données relatives à l'ensoleillement c'est pour ce là nous nous sommes

limité seulement à l'étude des variations des teneurs trouvées en NO_2 et O_3 en fonction de la température.

La (figure V.19) présenté la teneur atmosphérique de NO_2 et O_3 en fonction des températures.

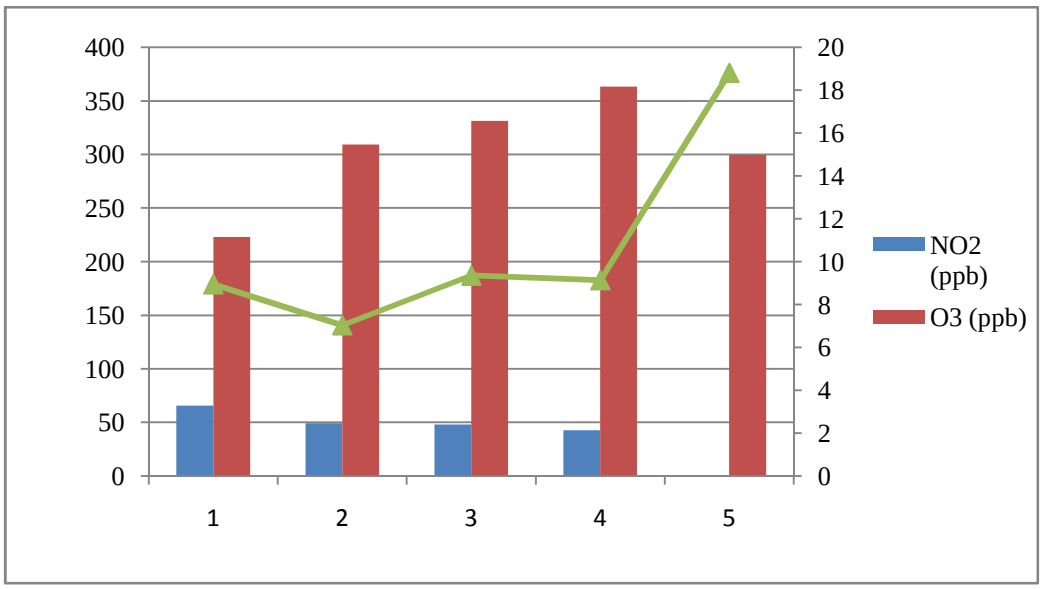


Figure V.19: Teneurs atmosphériques de NO_2 et O_3 en fonction de la température.

Généralement lorsque la température est élevée le temps est ensoleillé. Dans cette condition la réaction de la photolyse et favorisée et par conséquence le cycle des oxydes d'azote s'interrompt et le bilan global se rétablit en faveur de la formation de quantité supplémentaire de l'ozone.

Il est connu qu'à la latitude de Médéa, la radiation solaire est disponible et suffisante durant plusieurs mois de l'année pour initier les réactions photochimiques. À signaler que les flux lumineux les plus intenses sont relevés au moment du solstice d'été dans les zones à climat méditerranéen chaud ; aux 35 degrés de la latitude [118]. Aussi, plusieurs études ont montré que les concentrations en NO_2 et O_3 ont la même évolution quand l'insolation augmente [119]. La (figure V.20) montre un exemple d'évolution des concentrations journalière à Athènes [119]. Ce phénomène est très remarqué pendant les mois d'été qui connaissent des maximums diurnes beaucoup plus élevés que ceux enregistrés en mois d'hiver (temps gris).Par contre, on peut avoir des concentration élevées dans d'autres mois si les conditions de la photochimie sont favorables comme le cas enregistré en mois de décembre dans le site Roubaix en France (Figure V.21).

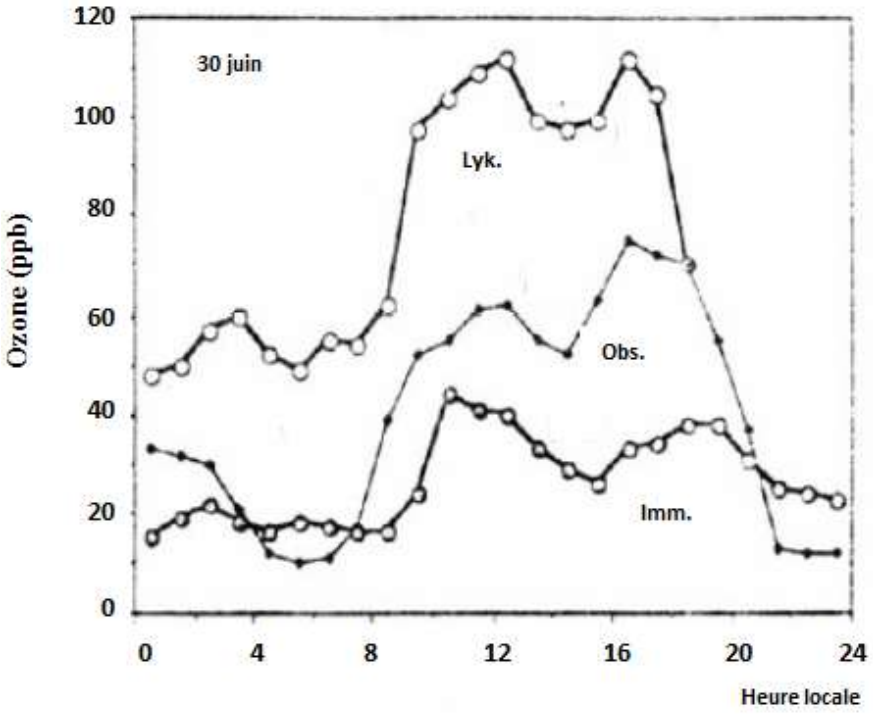


Figure V.20: Variations journalières des concentrations d'ozone
Le 30 juin 1984 à Athènes [119].
L- Lykabetos, O- Observatory, I-Immitos.

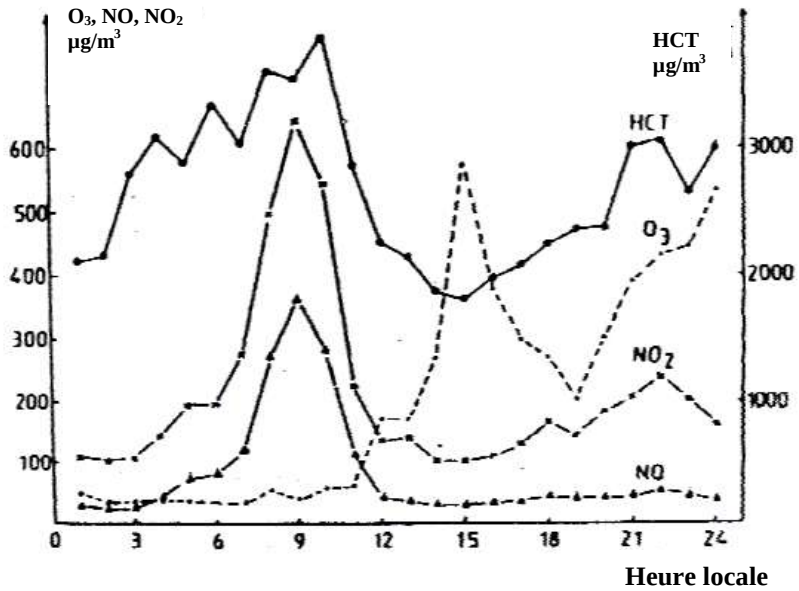


Figure V.21: Variations journalières des concentrations d'ozone, des NOx et des HC totaux
Le 15 décembre 1982 à Roubaix [120].

Selon la (figure V.19) on remarque une tendance vers une augmentation des concentrations de O_3 lorsque le profil de température augmente. Pour le NO_2 les concentrations évoluent inversement.

Exposé la complexité des processus physico-chimiques de formation et de transport de l'ozone, vu également l'influence des paramètres météorologiques très complexe sur les niveaux du dioxyde d'azote et d'ozone, le phénomène d'augmentation du NO_2 en fonction de la température n'est pas observé car la technique d'échantillonnage passif donne seulement la moyenne d'exposition.

Aussi, dans le cas du site étudié, une température élevée n'induit pas toujours une teneur élevée en ozone ou en dioxyde d'azote (cas de la cinquième campagne de mesure), la présence de masses d'air drainant les précurseurs d'ozone à partir du centre-ville est requise. Très souvent les températures extrêmes se produisent par vent du Sud qui n'entraîne pas d'importants précurseurs vers le site de mesure.

D'autre part, les fortes teneurs mesurées sur le site de prélèvement résultent de l'activité photochimique sur les oxydes d'azote et les hydrocarbures qui a lieu lors du transport (effet du vent) des masses d'air riches en ozone et précurseurs émis à la périphérie du site. L'ozone et les précurseurs sont considérés comme des polluants troposphériques facilement transportables.

À des vitesses importantes de vent, le panache urbain riche en ozone et précurseurs est transporté vers le site et que l'effet photochimique ne sera ressenti qu'à des distances plus éloignées. La longue durée de vie de l'ozone (de plusieurs jours) dans la troposphère lui permet de parcourir des distances de plusieurs dizaines de kilomètres.

On juge aussi, qu'il y a un apport de ce polluant par le transport et sa production photochimique lors du transport des précurseurs lorsque la trajectoire des masses d'air des zones fortement polluées riches en ozone (couverture végétale des monts de Cherea) et les précurseurs touche le site considéré (direction des vents).

V.1.2. L'étude de l'évolution temporelle et saisonnière des teneurs en NO_2 et O_3 :

La (figure V.22) représente les teneurs moyennes en NO_2 et O_3 en fonction de la période d'échantillonnage.

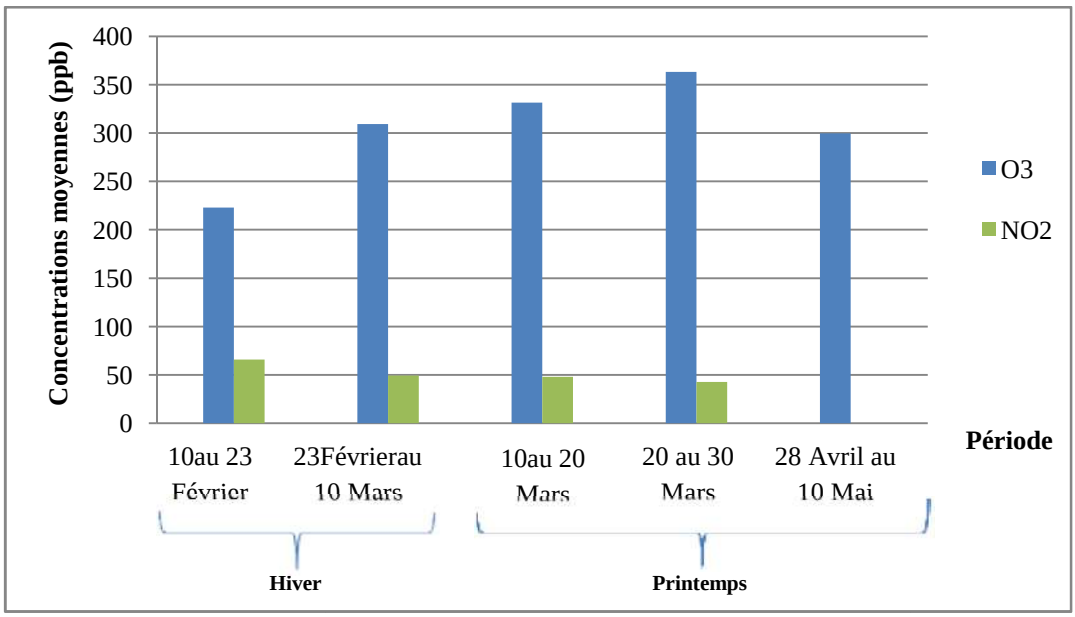


Figure V.22: Evolution temporelle et saisonnière des teneurs moyennes en dioxyde d'azote et ozone.

L'étude de l'évolution temporelle des polluants montre que pour le même site les concentrations moyennes du NO_2 et l'O_3 varient d'une semaine à une autre et d'un mois à autre ce là est dû certainement aux variations des conditions météorologiques et à l'intensité de l'activité humaine (principalement de trafic routier) pendant la journée et la densité de la végétation entourant la zone.

On constate que les niveaux de pollution par l'ozone les plus élevés apparaissent aux mois de Fin février -Mars - Avril (début du printemps) et que le début du mois de Février accuse les teneurs moyennes les plus basses.

Cette évolution des concentrations d'ozone est due aux variations du flux de radiations solaires. Les conditions d'ensoleillement sont suffisantes pour engendrer une plus forte activité photochimique aux mois (Mars-Avril-Mai) car pendant l'hiver la journée et courte et le nombre d'heure d'ensoleillement et inférieur à celui du printemps. Ce qui explique les niveaux élevés en printemps par rapport à l'hiver.

L'analyse comparative de l'ensemble des données (moyenne hiver en ozone et de 266.23 ppb et moyenne printemps en ozone est de 331.42 ppb) d'hiver et printemps donne le rapport printemps/hiver de l'ordre de 1,24.Des études similaires effectuées en Angleterre

[121]. Reportent un rapport de 1,6 pour le site rural et un rapport de 1,8 pour le milieu urbain (échantillonnage non passif). Le rapport obtenu est proche de ces rapports et nous jugeons qu'il caractérise la pollution de fond en site urbain.

Aussi il faut signaler que, les émissions d'imbrulés augmentent considérablement au niveau de ce site la présence du (parking de université, les bus de transport collectif, l'arrêt des bus des étudiants…).

Une étude sur la pollution par les composés organiques volatils (en particulier les hydrocarbures monocycliques aromatiques, Benzène, Toluène, Ethylbenzènes et Xylènes) ont montré une forte pollution par ces composés [122]. D'où la présence des concentrations élevés en NO_2 et O_3 en ce site.

V.2. Comparaison des teneurs en NO_2 et O_3 mesurées à Médéa avec d'autres résultats :

La qualité de l'air peut être décrite par les mesures d'immiscions. Plus la concentration des polluants mesurés est faible, meilleure est la qualité de l'air ambiant. Par ailleurs, les organismes internationaux (OMS, UE, US EPA) ont défini des critères de la qualité de l'air sous forme de valeurs guides ou limites à ne pas dépasser. Ces valeurs fixées correspondent aux niveaux souhaités de la qualité de l'air, qui visent à protéger la population et l'environnement de tout effet nocif.

Dans le cas de l'ozone, le danger pour la santé des populations se manifeste lorsque la teneur dépasse le seuil journalier de l'ordre de 160 $\mu g/m^3$ [97].L'ozone irrite alternativement les membranes muqueuses dans les yeux, le nez, la gorge et les poumons. Il diminue également la réactivité dans la voie aérienne et diminue la fonction des poumons chez les personnes en bonne santé, plus particulièrement pendant l'exercice.

Pour le dioxyde d'azote la limite en moyenne journalière est de 150 $\mu g/m^3$ [75].

V.2.1. Comparaison des résultats NO_2 et O_3 aux normes :

Il convient de rappeler ici que les capteurs ont été installés sur plusieurs journées et par conséquent, les niveaux enregistrés ne sont pas représentatifs de la moyenne journalière. Les comparaisons entre les présents résultats et la valeur limite journalière ne sont effectuées qu'à titre indicatif.

Nous présentons en deux (figures V.23 et V.24) une comparaison des teneurs moyennes de NO_2 et O_3 mesurées dans ce site par rapport à la norme de l'OMS.

Pour cette comparaison, l'unité en ppb des teneurs moyennes de NO_2 a été transformée en $\mu g/m^3$.

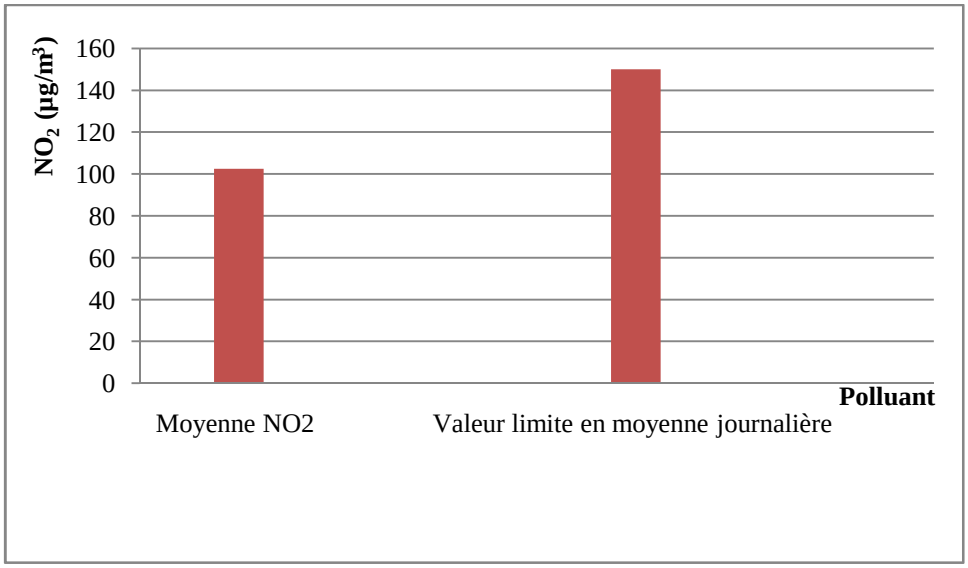


Figure V.23: Comparaison avec la norme OMS des teneurs de NO_2 en µg/m^3.

On constate que la concentration de NO_2 n'a pas dépassé la limite journalière malgré les fortes teneurs en NO_2 trouvés dans le site de proximité telle que la valeur maximale du site qui est de 102,53 µg/m^3.

Globalement, on peut dire qu'à Médéa et durant la période étudiée, la pollution par le NO_2 reste à un niveau acceptable.

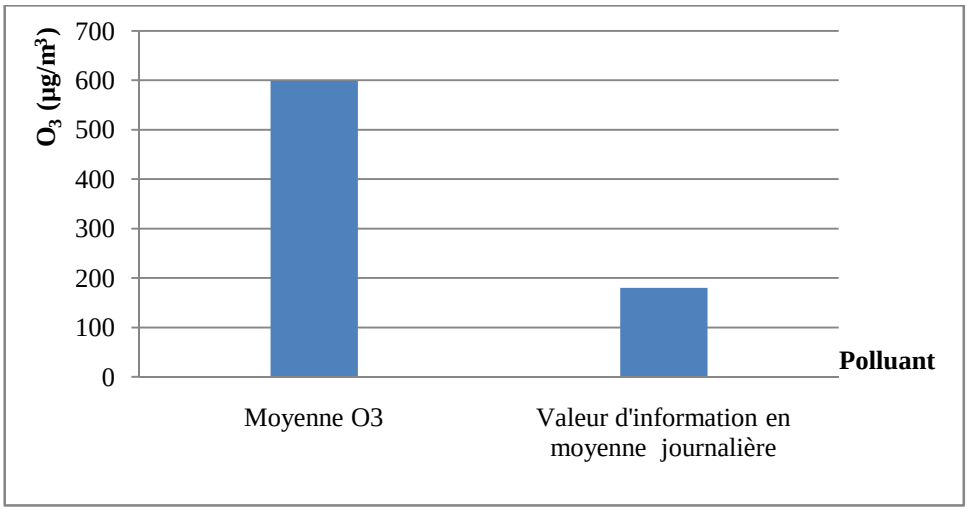


Figure V.24: Comparaison avec la norme (OMS) des teneurs d'O_3 en µg/m^3.

Nous ne pouvons comparer le niveau de polluant d'O_3 relevé dans cette étude par rapport à la norme (OMS).

A partir de cette figure on peut dire que le niveau de polluant d'O_3 enregistré sont excessif, on constate ce dernière dépassé la norme.

V.2.2. Comparaison des teneurs en NO_2 mesurent avec des résultats d'autres pays:

Pour situer les niveaux de pollution en NO_2 mesurés à Médéa par rapport à d'autres villes, nous avons comparés nos résultats avec ceux données en littérature.

Le (Tableau V.9) présente une comparaison des teneurs observées dans d'autres pays.

Tableau V.9: Teneurs de NO_2 mesurées dans certains pays.

lieu	Moyenne concentration de NO_2	référence
32locations dans le monde entier	20,4-103,3µg/m^3	[123]
Londere UK	33,6ppb	[123]
Toronto canada	25,2ppb	[123]
Atlanta USA	45,9ppb	[123]
7cités Australie et la Nouvelle-Zélande	7-11,7ppb	[123]
7communautés en japon	7-31,3 ppb	[123]
Pays-Bas	12-58µg/m^3	[123]
Munich(Allemagne)	19-67 µg/m^3	[123]
Suède	6-46,7 µg/m^3	[123]
12communautés en sud Californie UAS	4-39 ppb	[123]
Bangkok	44 µg/m^3	[124]
colombo	37 µg/m^3	[124]
Hongkong	50 µg/m^3	[124]
Jakarta	72 µg/m^3	[124]
Bombay	18 µg/m^3	[124]
New Delhi	33 µg/m^3	[124]
Seoul	68 µg/m^3	[124]
Shanghai	58 µg/m^3	[124]
Tokyo	55 µg/m^3	[124]
Singapour	27 µg/m^3	[124]
Paris (de fond) **(de proximité)**	21 µg/m^3 50 µg/m^3	[125]

En analysant les données du tableau, on remarque ainsi, que les plus fortes teneurs en NO_2 dans l'air ambiant sont enregistrées au niveau des agglomérations urbaines se trouvant

dans des pays en voie de développement. Tandis que dans les pays développés tels USA, Paris ou Canada, de faibles teneurs en polluants sont observées.

Ceci est probablement dû au fait qu'en Europe et aux Etats Unis, la plupart des véhicules qui circulent sont équipés de catalyseurs qui réduisent considérablement les émissions polluantes.

V.2.3. Comparaison des teneurs en O_3 mesurent avec des résultats d'autres pays :

Le (Tableau V.10) présente une comparaison des teneurs O_3 observées dans d'autres pays.

Tableau V.10: Teneurs d'O_3 mesurées dans certains pays.

Lieu	Moyenne concentration d'O_3	référence
Afrique de l'ouest 2007	8ppbv	[126]
Afrique de l'ouest 2005	8-60ppbv	[126]
Nigéria	2-7 ppbv	[126]
Cotonon 2005	295ppbv	[126]
Logos	8-120 ppbv	[126]
America 2003	51 µg/m^3	[127]
America 2005	47 µg/m^3	[127]
America 2007	43 µg/m^3	[127]
America 2008	44 µg/m^3	[127]
America 2009	50 µg/m^3	[127]
Suisse (Haute-Savoie)	140 µg/m^3	[128]
Paris(France)	20-100 µg/m^3	[129]
Toulouse 1996	150 µg/m^3	[130]
Marseille	200 µg/m^3	[130]
Loyen	180 µg/m^3	[130]
Nancy	53 µg/m^3	[130]
Lourdes(Angleterre)	52 µg/m^3	[131]
Station Lourdes lapacca	55 µg/m^3	[131]
Dracénoise	90 µg/m^3	[132]
Nouvelle Calédonie (Nouméa)2009	111,9 µg/m^3	[97]

La comparaison entre les données de (tableau V.10) avec les résultats de O_3 obtenus dans notre travail nous déduirons que Médéa accuse une pollution par l'O_3 qu'est aussi importante que celle mesurée dans les grands villes des pays développé.

Ceci est probablement dû au fait qu'en Europe et Etats-Unis, la plupart des véhicules qui circulent sont équipés de catalyseurs qui réduisent considérablement les émissions polluantes en COV et NOx qui sont les principaux précurseurs de l'O_3 troposphérique en milieu urbain.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

Cette étude rentre dans le cadre de l'évaluation des niveaux moyens de pollution de l'air par l'ozone et son précurseur le dioxyde d'azote en site urbain de fond à Médéa en utilisant la méthode d'échantillonnage passive Radiello. Cette dernière montre que cette méthode que nous avons introduite pour la première fois à Médéa est parfaitement adaptée pour la mesure de ces polluants.

Il apparaît au terme de cette étude que les teneurs élevées en NO_2 et O_3 mesurées sur le site étudié ne résultent pas seulement d'une production photochimique locale mais dépondent aussi des conditions météorologiques qui, parfois selon la température, la vitesse et la direction des vents, favorisent l'enrichissement des masses d'air en polluants précurseurs en dehors du centre-ville et la formation photochimique d'ozone à partir de ces polluants au cours de leur déplacement emportant l'ozone vers le site de mesure. C'est la formation d'ozone durant le transport des précurseurs.

Les résultats obtenus montrent que les niveaux enregistrés sont en fonction aussi de la période de prélèvent (printemps et hiver). On relève donc des teneurs qui varient de 42.7 à 65.8 ppb pour le dioxyde d'azote et de 223.1 à 331.15 ppb pour l'ozone. Les teneurs moyennes pour le dioxyde d'azote et l'ozone sont de 51.44 et 300.03ppb respectivement.
L'étude montre également que la norme de l'OMS de 160 $\mu g/m^3$ régissant l'O_3 est largement dépassée.

A la lumière de ces résultats, on constate qu'à Médéa, la pollution par le NO_2 et O_3 est plus importante que dans d'autres villes où le taux de motorisation est bien plus élevé.
L'ampleur de cette pollution résulte sans doute de la mauvaise combustion d'un parc automobile âgé, mal entretenu, dépourvu quasi totalement de pots catalytiques et roulant avec des carburants qui ne respectent pas les normes internationales.

Il est à signaler aussi que le parc automobile à Médéa ne cessant de croitre, si rien n'est fait pour réduire les émissions précurseurs de O_3, on risque une grave détérioration de la qualité de l'air de la ville de Médéa dans les prochaines années, avec tout ce que cela impliquerait comme conséquences sur la santé publique.

Cette pollution de l'air due au trafic routier peut être réduite, pour cela il faudrait:

- Renouvellement du parc automobile.
- l'intégration du pot catalytique dans tous les véhicules ; un véhicule équipé de catalyseur arrive à réduire la pollution de plus de 95 %.
- L'utilisation des énergies propre comme le gaz naturel carburant (GNC) et le gaz de pétrole liquéfié(GPL) comme carburant.

- Améliorer la fluidité de la circulation.
- Améliorer le transport public pour réduire les déplacements individuels motorisés.

Enfin, il faudrait élargir cette étude à un plus grand nombre de sites et prélèvement de d'autres polluants précurseurs de l'ozone avec un suivi sur une plus longue période afin de mieux évaluer les niveaux de pollution à Médéa.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUE

[1] Joumard R. 1989. Pollution de l'air due au trafic dans les pays en développement. Revue de l'INRETS. No. 22 juin. p. 29-34.

[2] Ackermann-Liebrich U. 2006. Living near main streets and respiratory symptoms in adults: the Swiss Cohort Study on Air Pollution and Lung Diseases in Adults. Am J Epidemiol. 164: 1190-8.

[3] Christian S. La pollution photochimique : les polluants gazeux. cerea.enpc.fr/fich/support/Pollution-photochimique-gazeuse. (Date d'accès Février 2014).

[4] Marenco A. 1990. Origine distribution et évolution à long terme de l'ozone troposphérique. Pollution Atmosphérique. p 421– 426.

[5] Martin J. 1998. Etude de la pollution photochimique sur le Plateau - LPAS - EPFL.lpas.epfl.ch/MOD/publi/Diplome/Dipl. (date d'accès 08 mars 2014).

[6] Bonnard N. Brondeau M. Clavel T. Jargot D. Faly M. Scheider O. 2004. Dioxyde d'azote- tetraoxyde d'azote. Fiche de données de sécurité. Air Liquide Industriels et services. Paris la défence.www.ins.fr/accueil/dms/inrs/fiche Toxicologique/T/-ft133/ft133. (date d'accès 23février 2014).

[7] Belhout D. 2011. Évaluation de la pollution atmosphérique : étude des particules fines en site urbain à Alger. Mémoire magister. ENP.

[8] Rahal F. Benharat N. Bada H. 2005. Influence du trafic routier sur la pollution atmosphérique. www.inrets.fr/ur/lte/lesseminaires/ghardaia09. (Date d'accès Mars 2014).

[9] Airbreizh. 2004. Campagne de mesure du dioxyde d'azote par tubes à diffusion passive rue d'Antrain a Rennes.

[10] Kuske M. Jacques N. 2000. Les pollutions dans l'air à l'intérieur des bâtiments (Diagnostic Incidences sur la santé).

[11] 2000. Campagne inter régionale d'étude de l'ozone et du dioxyde d'azote sur le Nord de la France par tubes à diffusion passive. Rapport ATMO Picardie. Opal'Air. Arema Lille Métropole.Airnormand.Airparif.Aremartois.www.hord_pas_de_calais.developpement_durable_gove.fr. (Date d'accès Mars 2014).

[12] Buchard V. Helfer P. Mattle P. Muller C. 2000. Etude de la Pollution Atmosphérique Transfrontalière (EPAT). Rapport de campagne d'étude. Lausanne.

[13] Sandrine B. 1996. Etude de la distribution du dioxyde d'azote au moyen de tubes capteurs passifs sur l'agglomération de Nancy. Rapport d'études Airlor/CUGN/Faculté de Pharmacie (Date d'accès Avril 2014).

[14] Kerbachi R. Cours pollution atmosphérique, 5ème année G.de l'environnement. www.enp.edu.dz (Date d'accès Mars 2014).

[15] Sandrine B. Serge R. 2002. Etude de la distribution du dioxyde d'azote par la méthode des tubes passifs sur l'agglomération nancéienne.

[16] Megie G. 1988. Les modifications chimiques de l'atmosphère et leurs effets sur l'environnement. Pollution Atmosphérique. p 5-11.

[17] Jean-Pierre J. 1993. ACADEMIE DES SCIENCES. Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère. Rapport No. 30. Lavoisier. Paris. p 262.

[18] Dechaux J. 1988. Etude des oxydants photochimiques dans la troposphère par modélisation et simulation numérique. Pollution Atmosphérique. p 49-68.

[19] Singh H. Ludwig F. Johnson W. B. 1978. Tropospheric ozone concentrations and variabilities in clean remote atmosphère. Atmospheric Environment. P 2185-2196.

[20] Marenco A. 1986. Variation of CO and O_3 in the troposphere evidence of O_3 photochemistry. Atmospheric Environment. P 911-915.

[21] Fabian P. Pruchniewicz P. G. 1973. Meridional distribution of tropospheric ozone from ground-based registrations between Norway and South Africa. Pure Appl. Geophys. P 106-108.

[22] Leighton P. 1961. Photochemistry of air pollution. Academic Press. New-York.

[23] 1979. Critères d'hygiène de l'environnement 7 : Oxydants photochimiques. O.M.S. p 120.

[24] Stern A. 1976. Air pollutants. Their transformation and transport. Third ed. Vol. I Academic press.

[25] Bach W. 1976. Global air pollution and climatic change. Rev. Geophys. SpacePhys. p 429-474.

[26] Joumard R. 1989. Pollution de l'air due au trafic dans les pays en développement. Revue de l'INRETS. No. p. 29-34.

[27] Walsh M. 1989. Motor vehicle emissions in Mexico: A strategy progress. A report prepared for the World Bank. Washington. DC. and (June).

[28] Shen S. Huang K. 1989. Taiwan air pollution control programmed. Impact of and control strategies for transportation. Induced air pollution. Office of air quality protection and noise control. Environnemental Agency. Taiwan.

[29] José G. 1999. Companlia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) Relatorio de qualidade do ar no estad de Sao Paulo.

[30] Chem C. Brulotte R. 1992. Inventaire des émissions de NOx et de COV au Québec. Rapport de synthèse. Ministère de L'environnement du Québec. p. 97-99.

[31] Olivier J. Elichegaray C. 1989. Pluies acides et pollution automobile. Pollution Atmosphérique. P 24-26.

[32] Bouladon. K. 1988. Cites and transport. OCDE. Paris. www.internationaltransportforum.org/IntOrg/94socCosts3f. (Date d'accès Avril 2014).

[33] Timothy L. Mark A. 1988. Guidance on estimating motor vehicle emission reduction from the use of alternative fuels blends. US EPA.

[34] 1986. Conseil fédéral. Stratégie de lutte contre la pollution de l'air. Rapport du 10 septembre. Suisse. p 108.

[35] Bais J. Schol E. Smokers R. 1994. Electric vehicles integrated in Call-A- car and public transportation systems. Symposiums Proceedings. Vo. 2. Sessions 3A-6 D. the 12 the international .electric vehicle symposium (EV). P 9.

[36] 1996. Instituo National de Meterologia and Ministerial Del Medio Ambient y Energia. National inventory of sources and sinks of greenhouse gases in Costa Rica. INM. San Jose.

[37] Thibaut G. Donati J. 1990. La pollution atmosphérique d'origine automobile en milieu urbain : Importance et moyens de réduction. T. S. M. L'eau. N°1. p 9-10.

[38] Roussel A.1983. Impact médical des pollutions d'origine automobile. Pollution Atmosphérique. Supplément au N° 99. p 30.

[39] Hough A. Derwent R. 1988. Computer modeling studies of the distribution of photochemical ozone production between different hydrocarbons. Atmospheric Environment. 21(2). p 2015-2033.

[40] 1985. Institut National pour les études d'environnement de l'agence Japonaise de l'environnement. Japan Environment Summary. August 10.Vol. 13. No. 8.

[41] Coddeville P. Guillermo R. Dechaux J. Zimmermann V. 1992. Pollution photooxydante et modélisation lagrangienne validation du modèle EKMA au cours d'un épisode de smog photochimique mis en évidence lors de la compagne de mesures dans le bassin de Fos-Berre en 1987. Pollution Atmosphérique, juillet-septembre. p50-65.

[42] Weosty F. 1998. Gestion de l'ozone : Rapport sur la gestion Belge de l'ozone troposphérique.

[43] Ripperton L. Jeffrie H. Worth J. 1971. Natural synthesis of ozone in the troposphere. Environmental Science and Technology. 5(3). P 246-248.

[44] Criegee R. 1953. Justus Liebigs Annalen Chemistry 564. P 9-20.

[45] Criegee R. 1957. The Course of Ozonation of Unsaturated Compounds. Record of Chemical Progress. 18 (2). P 110-120.

[46] Haagen S. 1952. Chemistry and physiology of Los Angeles Smog. Ind. Enging Chem. 44. P 1342-1346.

[47] Harrisson R. Holman C. Mccartney A. Mcllveen F. 1979. Nocturnal depletion of photochemical ozone at rural site. Atmospheric Environment. 12. P 2021-2026.

[48] Cambell M. 1977. Energie and the atmosphere. A physical-chemical approach. P 252-254.

[49] Altshuller A. 1986. The role of nitrogen oxides in non urban ozone formation in the planetary boundary layer over an AMERICA. W. EUROPE and adjacent areas of ocean. Atmospheric Environment. Vol. 20. No. 2. P 245-268.

[50] Dechaux J. Coddeville P. Zimmermann V. 1986. Etude sur modèle de l'influence de l'heure d'été sur la pollution photo-oxydante. Pollution Atmosphérique. octobre-décembre. P 48-256.

[51] Wuebbles D. Grant K. Connell P. Penner J. 1989. The role of atmospheric in climate change. Journal of the Air Pollut. Control. Assoc. January. Vol. 39. No 1. P 22-28.

[52] Lightfoot D. Veyret B. Lesclaux R. 1990. Flash photolysis study of the methylperoxy + hydroperoxy reaction between 248 and 573. J. Phys. Chem. 94(2). P 708-714.

[53] Bavay R. Roussel I. 1992. Conditions atmosphériques et pollution photooxydante en Europe du Nord-Ouest : l'exemple de l'été 1989. Pollution Atmosphérique. P 36-49.

[54] Mouvier G. 1990. Chimie atmosphérique : Formation des photooxydants (ozone, aldéhydes, peroxydes). Pollution Atmosphérique. P 414 - 416.

[55] Calvert J. Demerjian K. L. Kerr J. A. 1972. The mechanism of photochemical smog formation. Chem. Brit. 8. P 252 - 257.

[56] Calvert J. 1976. Hydrocarbon involvemen in photochemical smog formation in Los Angeles atmosphere. Environmental Science and Technology. 10(3). P 256 - 262.

[57] Carter W. Atkinson r. Winer A. 1984. Effects of temperature and pressure on the photochemical reactivity of representative aviation fuel. Environmental Science and Technology.Vol. 18. No. 7. P 556 - 561.

[58] Bingemer H. Crutzen P. 1987. the production of methane from solid wastes. J. Geophys. Res. 92. P 2181 - 2187.

[59] Stephens E. 1969. the formation, reactions and properties of Peroxyacetyl nitrates (PANs) in photochemical air pollution. In Advances Environmental Science and Technology. Vol. 1. P 119-146.

[60] Williamson S. 1973. Fundamentals of air pollution. Addison-Wesly Publishing Company.

[61] Stern A. Boubel R. Turner D. Fox D. 1984. Fundamentals of air pollution. Academic Press. Inc.

[62] Carlier P. Mouvier G. 1988. Initiation à la physico-chimie de la basse troposphère. Pollution Atmosphérique. P 12-24.

[63] Spicer C. Joseph W. Sticksel R. Ward F. 1979. Ozone sources and transport into the north eastern United States. Environmental Science and Technology. 13. P 975-985.

P[64] Nieboer H. Vanham J. 1976. Peroxyacetyl nitrate (PAN) in relation to ozone and some meteorological parameters at DELFT in NETHERLANDS. Atmospheric Environment. Vol. 10. P 115-120.

[65] Logan J. A. 1985. Tropospheric ozone: seasonal behavior trends and anthropogenic influence. J. Geophys. Res. 90. P 10463 - 10482.

[66] Guichert R. Vandop H. 1977. Photochemical production of ozone in Western Europe 1971 -1975. Atmospheric Environment. 11. P 145-155.

[67] Kelly N. Wolff G. Ferman M. 1984. Sources and sinks of ozone at rural site. Atmospheric Environment. vol. 18. No. 7. p 1251- 1266.

[68] Weston K. KAYP A. FOWLER D. MARTIN A. BOWER S. 1989. Mass budget studies of photochemical ozone production over the U.K. Atmospheric Environnement. Vol. 23. No. 6. p. 1349-1360.

[69] Platt U. Lebras G. Poulet G. Burrows J. P. Moortagat G. 1990. Peroxy radical from night-time reaction of NO3 with organic compounds. Nature. 348. p 147-149.

[70] Galbally I. 1971. Ozone profiles and ozone fluxes in the atmospheric surface layer. Q. j. Met. Soc. 97. P 18 -29.

[71] Mizuano T. Yoshikado H. 1983. On some caracteristics of diurnal variation of O_3 observed in Island. urban and rural area. Atmospheric Environment. Vol. 17. No. 12.P N2575-2582.

[72] Galbally I. Eroy C. 1980. Destruction of ozone at the earth's surface. Q.J. Met. Soc. 97. 106. P 599-620.

[73] Güsten H. 1986. Formation, Transport and Control of photochemical smog. In The Handbook of environmental chemistry. Vol. 4. part A. Springer. Berlin. P 53-104.

[74] Ursila A. Regulla R. 1999. Institute for social and preventive medicine. University of basal. Basel Switzerland. Epidemiological effects of oxides of Nitrogen. Especially NO_2.

[75] Benrabah A. 2013. Contribution à l'étude de la pollution de l'air par le NO_2 dans le grand Alger (mémoire d'ingénieur).

[76] Bonnard N. Brondeau M. Clavel T. Jargo D. Falcy M. O. 2006. Shneider fiche toxicologique. Services techniques et médicaux de l'INRS.

[77] Marthan R. Benjebria A. 1990. Distribution de l'ozone dans les voies aériennes effets sur la mécanique ventilation et la réactivité. Pollution Atmosphérique. P 445-447.

[78] Festy B. 1986. Nocivité des oxydants photochimique. Pollution Atmosphérique. P 139-141.

[79] Molfino N. Wright S. Tarlo S. Silverman F. Mcclean P. Szalaki J. Raizernnem M. Slutsky A. Zamel N. 1991. Effect of low concentrations of ozone on inhaled allergen response in asthmatic subjects. Lancet. 338. P 199-302.

[80] Dimeo M. Glenn M. Holtzman M. Sheller J. Nadel A. Boushey H. 1981. Threshold concentration of ozone causing an increase in bronchial reactivity in humans and adaptation with repeated exposures. Am. Rev. Respir. Dis. 124. P 245 - 248.

[81] Bignon J. 1990. Effets sur la santé respiratoire de l'homme. du dioxyde d'azote. De l'ozone et autres polluants oxydants de l'atmosphère. Pollution Atmosphérique. October Décember. P 431-440.

[82] Jakab J. 1987. Modulation of pulmonary defence mechanisms by acute exposure to nitrogen dioxide. Environ. Res. 42. P 203 - 207.

[83] Goldsteine E. Warshauer D. Lippert W. Tarkington B. 1974. Ozone and nitrogen dioxide exposure. Murine pulmonary defense mechanisms. Arch. Environ. Health. 28. P 85-90.

[84] Schlesinger R. Driscoll K. Vollmuth T. 1987. Effect of repeated exposures to nitrogen dioxide and sulfuric acid mixt alone or in combination onmucociliary clearance from the lungs of rabbits. Environ. Res. 44. P 294-301.

[85] Elichegaray C. 1990. Problèmes lies à l'ozone troposphérique: Effet de serre. Pluies acides. etc. Pollution Atmosphérique. P 427-430.

[86] Voisin C. Wallaert B. 1990. Intérêt de l'analyse des effets des polluants oxydants sur les cellules pulmonaires: l'exemple des macrophages alvéolaires. Pollution Atmosphérique. P 441-444.

[87] Stieb M. Burnett R. Beveridge C. Brook R. 1996. Association entre l'ozone et les visites de département de secours d'asthme en Saint John. Nouveau Brunswick. Canada. Envir. Health persp. 104(12). P 1354-1360.

[88] Guderian R. 1985. Air pollution by photochemical oxydant. Edité par Springer. Ecological studies 52.

[89] Easten A. Weseley L. Stedman D. H. 1980. On the mechanism that control vertical ozone flux to vegetative budget. Proc. Int. Ozone symp. 1. P 462-470.

[90] Prinz B. 1985. Damage to forests in the USA and in the F.R.G. considerations and causes U.G.B. Kraft Werkstech.65. P 930-933.

[91] Laughline M. 1985. Effect of air pollution on forests. A critical review Journal Air Pollute. Control Assoc. Vol. 35. N° 5.P 512-534.

[92] Carrier L. 1986. Le point sur le dépérissement des forêts au Québec. Ministère de l'énergie et des ressources. Direction de la recherche et développement. P 29.

[93] Bonneau M. Landmann G. 1988. De quoi la forêt est- elle malade? La recherche. Vol. 19. 205. P 1542 -1556.

[94] Chovin P. Rousel A. 1973. Physicochimie et physiopathologie des polluants Atmosphérique. Ed. Masson.

[95] Pierre C. François C. Contacts scientifiques pour plus d'informations: Unité mixte de recherches Environnement et grandes cultures INRA-Agro Paris Tech. Département environnement et agronomie. Centre de recherche de Versailles-Grignon.INRA www-egc.grignon.inra.fr (date d'accès 23 Avril 2014).

[96] 2006. Décret exécutif n° 06-02 du 77 janvier 2006 définissant les valeurs limites. Les seuils d'alerte et les objectifs de qualité de l'air en cas de pollution atmosphérique.

[97] Gustave C. 2009. Scal-Air Campagne de mesure par échantillonnage passif SO_2-NO_2-O_3 sur la ville de Nouméa.

[98] 2008. Berlin Environnemental Atlas - 03.11 Traffic-Related Air Pollution – NO_2 and PM10. www.stadtentwicklung.berlin.de/umweltatlas/eka. (Date d'accès Avril 2014).

[99] Kebabian L. Wood C. Herndon C. Freedman A. 2008. Environ. Sci. Technol. APractical Alternative to Chemiluminescence Detection of Nitrogen Dioxide: Cavity Attenuated Phase Shift Spectroscopy.

[100] Measures in situ: gaz - OMER7 – AOmer7.
pole- ether.fr/fiches/COMPLEMENTS/C_2_Mesuresinsitu_gaz. (date d'accés 08/03/14).

[101] Balin I. 1999. Differential Optical Absorption Spectroscopy DOAS for Air Pollution Measurments. Postgraduate Cycle in Environmentale Sciences. EPFL. Lausanne.

[102] Luc M. 2001. Vincent Nedelec (Inventaire des données francaises sur la qualité de l'air a l'intérieur des bâtiments).décembre

[103] Drif S E. 2012 étude de la pollution de l'air par les NO_2 à Alger. Mémoire de Magister. ENP.

[104] Manual radiello FR. http://www.radiello.com. (date d'accès mars 2014).

[105] 2010. Plan Régional pour la Qualité de l'Air Lorraine. www.lorraine.developpement-durable.gouv.fr

[106] Toupance G. Person A. Moullec Y . Masclet P. Pascal E. Perros. 2004. Techniques de l'ingénieur. Pollution atmosphérique gazeuse - Mesure des gaz.

[107] Garcia-Fouqué S. Houdret Jean-Luc. 2000. Hervé PLAISANCE avec la collaboration technique de Stéphance SAUVAGE et Benoît HERBIN (Synthèse de l'expérience acquise par les réseaux sur l'échantillonnage passif du NO_2).

[108] Julie G. Clothilde R. Caroline P. Muriel P. Bertrand E. Frederic C.1991. Ecole des Mines de Saint-Etienne .Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation : analyse des gaz.

[109] Rouessac F. Rouessac A. Cruche D. 2004. Dunod Analyse Chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes. 6ème édition. Paris.

[110] Dr. Martyna K. Dr Jacques N. 2002. Les pollutions dans l'air à l'intérieur des bâtiments. Diagnostic Incidences sur la santé.

[111] Louis Y. Noirtin I. 2004. Travail d'Étude et de Recherche : Suivi géochimique du Gapeau.

[112] Cvitãs T. Güsten H. Heinrich G. Klasinc L. Lalas D. P. Petrakism. 1979 . Characteristics of air pollution during the summer in Athens. Greece.Staub-Reinhalt.Luft 45. P 297-301.

[113] Nieboer H. Vanham J. 1976. Peroxyacetyl nitrate (PAN) in relation to ozone and some meteorological parameters at DELFT in NETHERLANDS. Atmospheric Environment. Vol. 10. P 115-120.

[114] Guichert R. Vandop H. 1977. Photochemical production of ozone in Western Europe (1971 - 1975). Atmospheric Environment. 11. P 145-155.

[115] Galbally I. 1971. Ozone profiles and ozone fluxes in the atmospheric surface layer. Q. j. Met. Soc. 97. P 18 - 29. P 546-553.

[116] Wolff G. Lioy P. 1978. An empirical model for casting maximum daily ozone levels in the northeastern U. S. Journal Air Pollut. Control Assoc. 28. P 1034-1038.

[117] Bruckmann P. Langensiepen E. 1981. Untersuchungen über zusammenhänge zwischen ozonkonzentration und meteorologistchen parameter im Rhein-Ruhr-Gebeiet.Staub-Reinhalt.Luft 41. Nr. 3. p. 79.

[118] Dogniaux R. 1970. Variations qualitatives et quantitatives des composantes du rayonnement solaire sur une surface horizontale par ciel serein en fonction de troubles atmosphérique. Koninkl jk Meteorogish Institut Van Belgie. Publicaties series B. No. 62. BRUSSEL.

[119] Güsten H. Heinrich G. Cvitãs T. Klasinc L. Ruscic B. Lalas D. Petrakis M. 1988. Photochemical formation and transport of ozone in Athens. Greece. Atmospheric Environment. Vol. 22. No. 9. P 1855-1861.

[120] Dechaux. C. Galloo C. Appling A. Rogers F. Peperstraetan H. Claes W. Magdonelle F. Zierock K. 1986.L'épisode européen de smog photochimique de septembre 1982: I-Etude sur le terrain. Pollution Atmosphérique. juillet-septembre. p 184-189.

[121] Boweer J. Broughton F. Dando M. Stevenson K. Lampertj. E. Sweeny B. Parker V. Driver S. Clark A. Waddon C. Wood A. Williams M. 1989.Surface ozone concentration in the U.K. in 1987 - 1988. Atmospheric Environment. Vol. 23. No. 9. p 2003-2016.

[122] Dib H. 2013. Etude de la pollution de l'air par des composes organiques volatils issus du trafic routier a Médéa (mémoire master).

[123] 2009. Impact des technologies de post-traitement sur les émissions de NO_2 de véhicules diesel. Et aspects sanitaires associés. afsset. www.buldair.org/sites/default/files/AFSSET_Saisine NO_2 . (Date d'accès mars 2014).

[124] 2007.Programme des nations unis pour l'environnement. www.unep.org/geo/geo4/media/geo4_sdm_french(date d'accès mai 2014).

[125] 2012. Le rapport de responsabilité et de développement durable. Document de référence. Air liquide (date d'accès mai 2014).

[126] Saunois M. 2009.Bilan de l'ozone troposphérique sur le continent Africain : Apport du programme amma-chimie.

[127] for America's Future. étude de l'U.S. PIRG Education Fund Frontier Group. p69 fr.wikipedia.org/wiki/Automobile (date d'accès mars 2014).

[128] 2007. L'ozone : un indicateur de la qualité de l'air dans les réserves naturelles de Haute-Savoie. www.atmo-rhonealpes .org (date d'accès mars 2014).

[129] Malanie N.2006.Ozone et qualité de l'air intérieur : interactions avec les produits de construction et de décoration.

[130] Papais S. Fontan J. 1996. Analyse de la pollution photochimique en France pendant l'année.

[131] Magimel B. 2010. La qualité de l’air en région Midi-Pyrénées P27
http: //www.oramip.org (date d’accès mais 2014).

[132] Rocher B. 2011. Surveillance de la qualité de l’air dans la communauté d’agglomérationDracénoise-pollution photochimique.
http://www.atmopac.org/atmo/indice atmo.php (date d’accès mais 2014).