**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la**

**Recherche Scientifique**

**Université Dr YAHIA FARES DE MEDEA**

**Faculté de la technologie**

**Département de Génie des procédés et de l'environnement**

**Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master**

**en Génie des procédés de l'environnement**

**Option: génie des procédés de l'environnement**

**THEME**

# ETUDE ET CARACTERISATION DE LA POLLUTION DE L'AIR PAR LES PARTICULES

**Préparé par :**

**- Nassima BOUKHALFA**

**- Salima FERKIOUI**

**proposé et dirigé par :**

**-Dr. Yacine KERCHICH**

**2017-2018**

*REMERCIMENTS*

*En premier lieu, nous tenons remercier Allah, notre créateur, pour nous avoir donné le Courage et la patience pour accomplir ce travail.*

*Tout d'abord, nous adressons nos vifs remerciements au Directeur de thèse le promoteur* KERCHICH. Y, *qui a suivi nos travaux et su me faire confiance et apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.*

*Nous remercions également les travailleurs de Hull de technologie ainsi que les travailleurs de laboratoire de l'ADE qui ont bien accepté de accueillir et ensuite de suivre ce travail avec beaucoup d'intérêt.*

*Nous n'oublions pas de remercier également les membres du Jury d'avoir accepté d'évaluer notre travail et de participer au Jury de cette thèse*

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

*A tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce Travail.*

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

*DEDICACE*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ma chère et tendre mère*

*A celle qui a tout souffert, sans me faire souffrir, qu'elle trouve dans ce mémoire le témoignage ma reconnaissance et de mon affection pour tout les sacrifices, l'extrême amour et la bonté qu'elle ma offert pour me avoir réussir ;*

*A mon cher père*

*A celui qui j'offre ma réussite, mon bonheur, et tout le respect.*

*Qu''il trouve ici l'expression de mon affection et une récompense des sacrifices consentis pour moi*

*A mes grand mère et grand père ;mes cousins et mes tantes*

*A mes frères Ahmed ; Slimane et sa femme Souad ; Yacine ; Hakim ;*

*Ames sœurs : Hassiba; Manel et Rouaya.*

*En témoignage de mon profond amour et respect, aux quels je souhaite le succès et le bonheur.*

*A toutes les familles BOUKHALFA et MAGHRAOUI*

*A mon binôme salima*

*A mes amis :*

*Amina ; Fatima Zohra ;Houria ; Habiba ;*

*Hadjer ; Khadidja ;*

*DEDICACE*

*Je dédie ce mémoire :*

*A ma chère maman qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau. ses sacrifices et privations ne l'ont pas empêché d'accomplir son devoir de mère soucieuse de l'avenir de ses enfants.*

*A mon cher papa qui a su se montrer patient, compréhensif et encourageant, sa chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.*

*A mes frères Ahmad, Rachid, Haussem, Mahmoud.*

*Et mes sœurs Dalila, Massouda, Hdjila*

*A mes chères Sara, Zahra, Nassima et Habiba*

*À tous mes amies et mes collègues, pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble.*

*À tous ceux qui me connaissent, et surtout qui m'aiment*

**ملخص:**

*تعرض الدراسة مستويات تلوث الهواء بالجسيمات الدقيقة والتركيب الحمضي المرتبط بها في موقع حضري قريب في المدية (قاعة التكنولوجيا عين دهب). وتبين النتائج المتحصل عليها أن تركيزات الجسيمات الدقيقة المقاسة ليست مثيرة للقلق وهي أقل من جسيمات تنظيمية قياسية لمنظمة الصحة العالمية التي يقل قطرها عن 10 ميكرومتر.*

بلغ متوسط تركيزات المركبات الحمضية والكبريتات والنترات والكلوريدات المسجلة على التوالي 11.55 و 1.28 و 8.31 ميكروجرام / م 3. في النسبة المئوية بالكتلة ، يشكل الهباء الجوي الحمضي حوالي 1.95٪ من TSP. هذه المستويات المنخفضة ليست مقلقة للغاية.

***كلمات مفتاحية:*** تلوث الهواء ، الجسيمات الدقيقة ،التركيبة*الحمضية* ، المدية.

**Résumé :**

L'étude présente les niveaux de pollution de l'air par les particules fines et les aérosols acides qui leurs sont associés dans un site urbain de proximité situé à Médéa (Hall de technologie à Ain d'hab). Les résultats trouvés montrent que les concentrations en particules fines mesurés ne sont pas alarmantes et ils sont en dessous de la norme OMS règlementant les particules de diamètre inférieur à 10µm.

Les concentrations moyennes en composés acides, sulfates et nitrates particulaires et chlorures, enregistrées s'élèvent respectivement à 11.55, 1.28 et 8.31µg/m$^3$. En pourcentage massique, l'aérosol acide constitue environ 1.95 % des TSP. Ces teneurs sembles faibles est ne sont pas très préoccupantes.

***Mots clés :*** Pollution de l'air, Particules fines, Aérosol acide, Médéa.

**Abstract:**

The study presents the levels of air pollution by fine particles and acid aerosols associated with them in a nearby urban site in Medea (Technology Hall Ain d'hab). The results found show that the concentrations of fine particles measured are not alarming and are below the WHO standard regulating particles with a diameter of less than 10 µm.

The average concentrations of acidic compounds, sulphates and particulate nitrates and chlorides recorded respectively amount to 11.55, 1.28 and 8.31µg / m3. In percentage by mass, the acidic aerosol constitutes approximately 1.95% of the TSP. These low levels are not very worrying.

***Key words:*** Air pollution, Fine particles, Acid aerosol, Medea

**SOMMAIRE**

**Liste des abréviations**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction générale**…….....1

| **Chapitre I : La pollution de l'air** | |
|---|---|
| **I.1.**L'atmosphère…… | 2 |
| **I.1.1**.Composition chimique…….. | 3 |
| **I.2**.Les principaux polluants…….. | 4 |
| **I.3**.Influence de la Météorologie relief sur la dispersion de la pollution…….. | 6 |
| **I.4.** La transformation des polluants…… | 7 |
| **I.5**. Les retombées des polluants…….. | 8 |
| **Chapitre II : Généralités sur les particules fines** | |
| **II.1.**Introduction…… | 9 |
| **II.2.**Définitions…….. | 9 |
| **II.3.** Sources des particules fines……... | 10 |
| **II.3.1.** Particules de sources naturelles……. | 10 |
| **II.3.1.1**. La source terrigène…….. | 10 |
| **II.3.1.2.** La source marine……. | 10 |
| **II.3.1.3**. La source volcanique……... | 11 |
| **II.3.1.4**. La source biogénique……... | 11 |
| **II.3.2**. Particules de sources anthropogéniques…… | 11 |
| **II.3.2.1**. Trafic motorise…… | 11 |
| **II.3.2.2**. Procédés industriels…… | 11 |
| **II.3.2.3**. Traitement des déchets…… | 12 |
| **II.3.2.4**.Agriculture…… | 12 |
| **II.4**. Origine des particules…… | 12 |
| **II.4.1**. Les aérosols primaires…… | 12 |
| **II.4.2.** Les aérosols secondaires……. | 13 |
| **II.5.** Propriétés des particules…… | 15 |
| **II.5.1**. Composition chimique…… | 15 |
| **II.5.1.1**. Composante primaire……... | 16 |
| **II.5.1.2**. Composante secondaire……... | 18 |

**SOMMAIRE**


| | |
|---|---|
| **II.5.2**. Caractéristiques physiques…… | 19 |
| **II.5.2.1.** Structure des particules…….... | 19 |
| **II.5.2.2**. Formes des particules……. | 20 |
| **II.5.3**. Distribution en taille et mécanismes de formation…… | 20 |
| **II.6**. Aérosols acides……. | 21 |
| **II.6.1**.composition chimique ……. | 21 |
| **II.6.2**. Sources d'émission……. | 22 |
| **II.6.3**. Voies de formation……. | 23 |
| **II.6.3.1**. Formation des sulfates particulaires…… | 23 |
| **II.6.3.1.*a***. Formation photochimique des sulfates……. | 23 |
| **II.6.3.1.*b***. Oxydation du SO2 en phase liquide…… | 24 |
| **II.6.3.2.** Formation des nitrates particulaires……. | 25 |
| **Chapitre III : Effet de l'aérosol acide sur la santé et l'environnement** | |
| **III.1**. Effets des sulfates et nitrates sur la sante humaine…….. | 28 |
| **III.1.1**. Une taille fine mauvaise pour la sante……. | 28 |
| **III.1.2**. Effets de l'aérosol acide sur la sante humaine…… | 28 |
| **III.1.3**. Absence de seuil sécuritaire……. | 31 |
| **III.1.4**. Effets a long terme d'une exposition au PM10, au SO2 et a l'aérosol acide……..…….. | 32 |
| **III.2**. Effets des sulfates et des nitrates sur l'environnement…… | 33 |
| **III.2.1.** Effets sur la visibilité…… | 33 |
| **III.2.2**. Effets des particules sur les animaux…… | 34 |
| **III.2.3**. Effets des particules sur les végétaux……... | 34 |
| **III.2.4**. Effets des particules sur les matériaux……..... | 35 |
| **III.2.5**. Effet des aérosols sur le climat……. | 35 |

**SOMMAIRE**


| | |
|---|---|
| **Chapitre IV : Techniques de mesure, d'échantillonnage et d'analyse des particules en Suspension** | |
| **IV.1**. Aperçu sur les principales techniques et méthodes de mesure et d'analyse des Particules en suspension…… | 36 |
| **IV.1.1**. Echantillonnage de l'air…… | 36 |
| **IV.1.1.1**. Les prélèvement sans coupure granulométrique spécifique…….…….. | 38 |
| **IV.1.1.1.*a***. Les Fumées Noires…….. | 38 |
| **IV.1.1.1.*b*.** Méthode de prélèvement sur filtres ouvert a débit moyen…….. | 38 |
| **IV.1.1.1.*c***. Méthode de prélèvement a trés fort débit…… | 39 |
| **IV.1.1.2.** Prélèvement avec coupure granulométrique……. | 39 |
| **IV.1.1.2.*a*.** Mesure des PM10…… | 39 |
| **IV.1.1.2.*b*.** La jauge a absorption beta…….. | 39 |
| **IV.1.1.2.*c*.** Microbalance oscillante (TEOM)……... | 40 |
| **IV.1.1.3.** Les prélèvements avec fractionnement granulométrique……. | 41 |
| **IV.1.2.** Les filtres et membranes de rétention…….. | 43 |
| **IV.1.2.1**. Les filtre en fibre en de verre…… | 43 |
| **IV.1.2.2**. Les filtres membranes…… | 43 |
| **IV.1.3.** Les artefacts observent dans le prélèvement des sulfates et nitrates atmosphériques…….. | 44 |
| **IV.1.4.** Analyse des particules en suspension…….. | 44 |
| **IV.1.4.1**. Extraction et analyse de l'aérosol acide……. | 45 |
| **IV.1.4.2.*a***. Méthode spectrométrique…… | 46 |
| **IV.1.4.2.*b***. Méthode chromatographique…….. | 46 |
| **Chapitre V : Méthodologie** | |

**SOMMAIRE**


| | |
|---|---|
| **V.1** Site de prélèvement……. | 48 |
| **V.2** Mode de prélèvement……. | 49 |
| **V.3.** Extraction et analyse des composantes acides…….. | 51 |
| **V.3. 1**. Dosage des sulfates par spectrophotomètre UV visible…… | 51 |
| **V.3.2.** Dosage des nitrates par spectrophotomètre UV visible…… | 53 |
| **V.3.3**. Dosage des chlorures par méthode tétrimétrique…… | 56 |
| **Chapitre VI : Résultats et discussions** | |
| **VI**. Résultats et discussions …….. | 60 |
| **VI.1**. Etude des concentrations des particules fines……. | 62 |
| **VI.2**. Ampleur de la pollution et comparaison avec les normes algériennes et Internationales…… | 64 |
| **VI.2.1.** Niveau de pollution de l'air par nitrates ; sulfates et les chlorures……... | 68 |
| **VI.2.1.1.** Evaluation de la pollution atmosphérique par les sulfates véhiculés par les particules fines…… | 68 |
| **VI.2.1.2.**Evaluation de la pollution atmosphérique par les nitrates véhiculés par les particules fines……. | 69 |
| **VI.2.1.3**.Etude des chlorures atmosphériques…….. | 71 |
| **Conclusion générale** …… | 74 |
| **Références bibliographiques** | |

## Liste des abréviations :

**PM10 :** Particules de diamètre aérodynamique < 10 μm.

**CAFE:** Clean Air For Europe

**TSP :** Totale Suspended Particules (Particules Totales en Suspension)

**PM2.5 :** Particules de diamètre aérodynamique < 2.5 μm.

**PM :** Particulate Matter.

**CE :** Carbone élémentaire

**OC**: organic carbon

**IUPAC:** International Union of Pure and Applied Chemistry

**COV:** Composé Organique Volatile.

**SAPALDIA:** (Swiss Study on Air Pollution And Lung Diseases in Adults)

**BC :** Black Carbon (Fumée Noire).

**HVS:** High Volume Sampler.

**TEOM:** Tapered Element Oscillating Microbalance.

**XRF :** X-Ray Fluorescence

**CPG :** La chromatographie en phase gazeuse

**SAA :** La spectrométrie d'absorption atomique

**NAA :**L'analyse par activation neutronique

**OMS :** Organisation Mondiale de la Santé.

## Liste des figures :


| code | Figures | Pages |
|---|---|---|
| **Figure I.1** | Couches et profil vertical des températures de l'atmosphère | 2 |
| **Figure I.2** | Représentation schématique des principaux processus de la chimie atmosphérique | 3 |
| **Figure II.1** | Divers types d'aérosols primaires a) embruns marins, b) poussières minérales, c) incendie de forêts, d) rejet industriel, e) trafic routier et f) éruption volcanique | 13 |
| **Figure II.2** | Relation entre les divers processus physico-chimique atmosphérique (oxydation en phase gazeuse, formation et évolution des aérosols et des nuages) et principales « sphères » concernées par les principales questions environnementales | 14 |
| **Figure II.3** | Composition de l'aérosol atmosphérique et ses principales sources | 16 |
| **Figure II.4** | Composition des particules suivant leur diamètre | 18 |
| **Figure II.5** | Constitution type d'une particule fine | 19 |
| **Figure II.6** | Quelques caractéristiques des aérosols atmosphériques : forme, taille et composition | 20 |
| **Figure II.7** | Représentation schématique de la distribution granulométrique des aérosols et de leurs mécanismes de formation et de déposition | 21 |
| **Figure III.1** | Pénétration des particules fines dans le corps humain | 28 |
| **Figure III.2** | Hospitalisation pour troubles respiratoires | 31 |
| **Figure IV.1** | schéma des différents éléments d'un dispositif de collection par filtration | 36 |
| **Figure IV.2** | Schéma de principe d'un impacteur en cascade | 40 |

## LISTE DES FIGURES


| | | |
|---|---|---|
| **Figure IV.3** | Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau | 45 |
| **Figure V.1** | Localisation du site de mesure a Medea (Halle de technologie) | 47 |
| **Figure V.2** | Photo illustrant le Poste de prélèvement au niveau du Halle de technologie de l'université de Médéa. | 48 |
| **Figure V.3** | schéma de prélèvement des particules fines | 49 |
| **Figure V.4** | filtres en ester de cellulose [(a) filtre blanc, (b) filtre avec poussières] | 49 |
| **Figure VI.1** | Conditions climatiques au cours de la période d'échantillonnage | 60 |
| **Figure VI.2** | variation des teneurs en TSP en fonction de la période de prélèvement | 62 |
| **Figure VI.3** | Comparaison des résultats aux normes OMS ($\mu g/m^3$) | 65 |

## Liste des tableaux :


| code | tableaux | Pages |
|---|---|---|
| Tableau I.1 | Caractéristiques des principaux constituants chimiques gazeux de l'atmosphère | 4 |
| Tableau II.1 | Estimation des émissions annuelles (Tg/an) des principaux types d'aérosols pour l'année 2000 | 15 |
| Tableau II.2 | Rapport activité/nature de la pollution en métaux lourds | 17 |
| Tableau III.1 | Taux d'hospitalisation quotidienne par millions de population correspondant aux niveaux choisis des sulfates 1983-1988 à l'Ontario et au Canada | 30 |
| Tableau IV.1 | Principales méthodes d'échantillonnage de la matière particulaire en suspension | 41 |
| Tableau IV.2 | les méthodes d'analyse des polluants | 44 |
| Tableau VI.1 | Les teneurs en particules fines ($\mu g/m^3$) en fonction des dates de prélèvements. | 61 |
| Tableau VI.2 | Teneurs moyennes et extrêmes des particules fines mesurées à Médéa | 62 |
| Tableau VI.3 | Norme réagissant les teneurs en TSP. | 63 |
| Tableau VI.4 | Norme et valeurs guides régissant les particules fines (PM10) | 64 |
| Tableau VI.5 | Teneurs atmosphériques en TSP mesurées dans certaines villes | 65 |
| Tableau VI.6 | Les résultats du dosage de sulfates | 68 |
| Tableau VI.7 | Les résultats du dosage des nitrates | 68 |
| Tableau VI.8 | teneurs en sulfates et nitrates mesurées dans certaines villes. | 70 |
| Tableau VI.9 | Les résultats du dosage des chlorures | 70 |
| Tableau VI.10 | Teneurs en chlorures dans certaines villes dans le monde | 71 |

# INTRODUCTION GENERALE

**Introduction générale :**

La pollution de l'air par les particules fines et les éléments chimiques qu'elles véhiculent, fait ces dernières années l'objet d'une attention particulière de la part des responsables et les scientifiques. Plusieurs travaux effectués dans le monde ont montré que sur le plan environnemental et sanitaire, cette forme de pollution représente un indicateur majeur de la qualité de l'air [1-3].

Plusieurs études ont montré les effets des particules fines en général et aux aérosols acides en particulier, sur l'environnement et la santé humaine [4, 5]. Ces dernières sont généralement issues dans l'atmosphère de la conversion gaz/particules et leurs présences dans la composition des particules fines intensifient fortement leurs potentiels de nuisance [6].

Les particules acides de sulfates et de nitrates qui sont généralement de faibles granulométries qui ont la capacité d'engendrer divers effets nocifs sur les voies respiratoires. De nombreuses études ont mis en évidence des corrélations entre les concentrations en sulfates dans les particules et les taux de mortalité dus à des problèmes respiratoires et le taux de mortalité totale [7]. Les sulfates en suspension dans l'air peuvent également jouer un rôle important dans la réduction de la visibilité, l'acidification des précipitations et, à un degré encore inconnu, la dégradation des matériaux [8].

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

Toutes ces indications font que de nos jours, l'étude des particules fines atmosphériques et les aérosols acides qui leurs sont associés constituent un axe important dans l'évaluation globale de la pollution de l'air.

Aussi et en continuité des travaux réalisées précédemment, nous nous sommes proposés d'évaluer pour la première fois à Médéa l'ampleur de la pollution acide véhiculée par les particules fines en un site urbain exposé aux émissions du trafic routier.

L'objectif de notre travail consiste à l'évaluation de la pollution de l'air par les particules qui leurs sont associée au niveau de site urbain à Médéa, on basant pratiquement sur le nitrates ; sulfate et chlorure.

# CHAPITRE I

# LA POLLUTION DE L’AIR

## I.1. L'atmosphère :

L'atmosphère qui enveloppe la Terre est un mélange de différents gaz et particules. Elle est constituée de plusieurs couches concentriques, dont les limites correspondent à des inversions du gradient vertical de température (Figure I.1). On distinguera ainsi : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère [9].

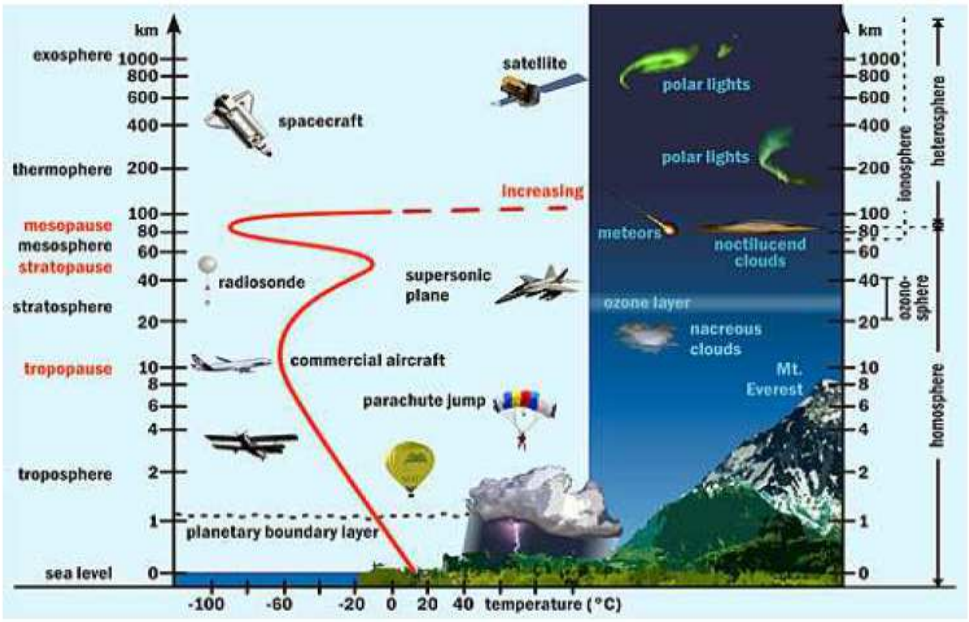



**Figure I.1 :** Couches et profil vertical des températures de l'atmosphère [9].

C'est dans la première couche que se manifeste principalement la pollution. En effet la troposphère constitue le réceptacle de toutes les émissions atmosphériques, d'origines naturelle ou anthropique (Figure I.2), et représente 80 % de la masse totale de l'atmosphère. Lorsqu'un composé est émis dans cette couche, il peut y subir des réactions photochimiques ou réagir avec d'autres composés atmosphériques, mais également être transporté vers la stratosphère ou être déposé à la surface de la Terre [10].

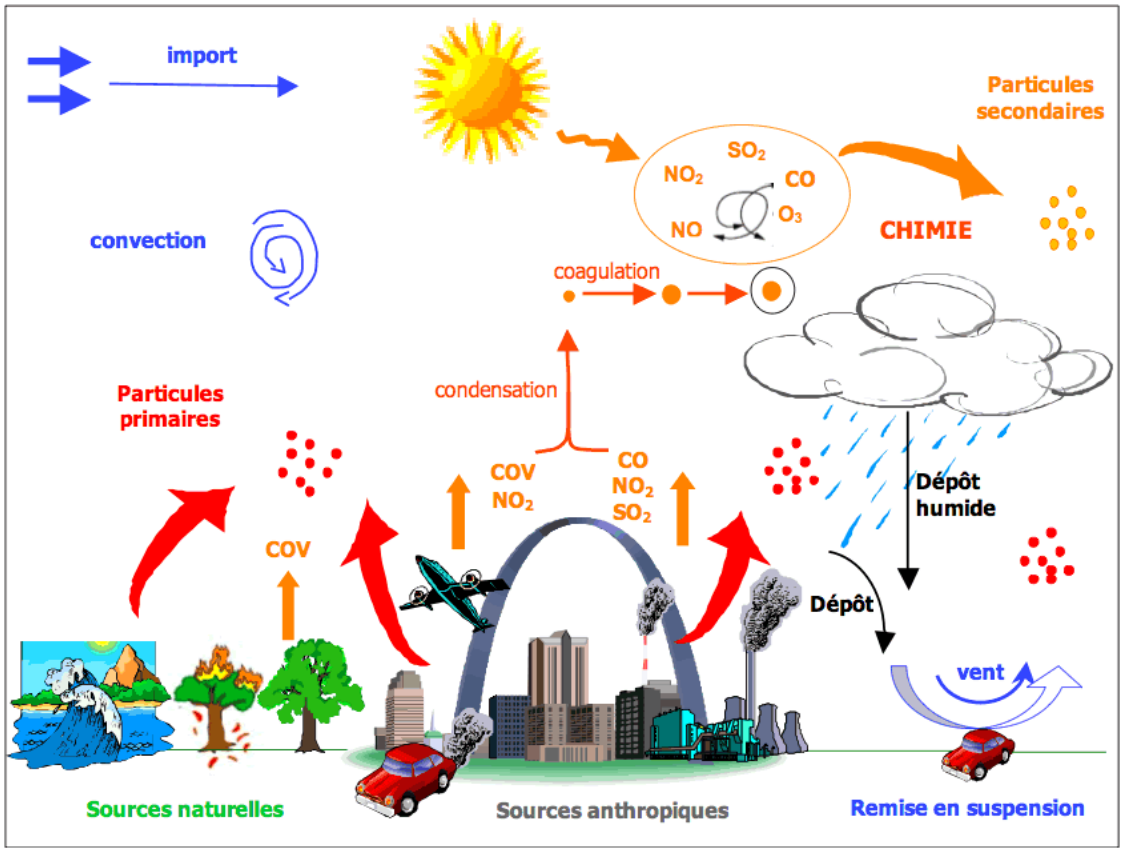



**Figure I.2 :** Représentation schématique des principaux processus de la chimie atmosphérique [11].

La troposphère, et surtout la « couche limite », qui s'étend jusqu'à un kilomètre et où vivent majoritairement les hommes, présente donc un grand intérêt dans les études sur la pollution atmosphérique.

### I.1.1. Composition chimique :

L'atmosphère est constituée majoritairement d'espèces chimiques à l'état gazeux, dont les principales sont le diazote ($N_2$, 78 %), le dioxygène ($O_2$, 21 %) et l'argon (Ar, 1 %). En plus de ces trois éléments qui constituent 99.96 % de son volume sec, l'atmosphère contient un très grand nombre d'espèces chimiques comme les autres gaz rares, les oxydes de carbone, d'azote et de soufre, le dihydrogène, le méthane, l'ozone, l'ammoniac, les acides chlorés, nitrés et soufrés, mais aussi des composés organiques saturés, insaturés, aromatiques, oxygénés, soufrés et nitrés, ainsi que des espèces instables telles que les radicaux hydroxyle (OH), peroxyles ($RO_2$)… L'eau,

quant à elle, joue un rôle particulier car son pourcentage peut varier de 0 à 4 % de la composition atmosphérique (0,33 % en moyenne) (Tableau I.1).

**Tableau I.1 :** Caractéristiques des principaux constituants chimiques gazeux de l'atmosphère [11].

| Constituant | Formule chimique | Pourcentage Volumique (%) | Temps de résidence moyen dans l'atmosphère |
|---|---|---|---|
| Diazote | $N_2$ | 78.084 | 15.106 ans |
| Dioxygène | $O_2$ | 20.948 | 8.103 ans |
| Argon | Ar | 0.934 | Infini |
| Dioxyde de carbone | $CO_2$ | 0.0370 | 15 ans |
| Néon | Ne | $1{,}818.10^{-3}$ | Infini |
| Hélium | He | $1{,}818.10^{-3}$ | Infini |
| Méthane | $CH_4$ | $\sim 1{,}7.10^{-4}$ | 9 ans |
| Hydrogène | $H_2$ | $\sim 5{,}0.10^{-5}$ | 10 ans |
| Protoxyde d'azote | $N_2O$ | $\sim 3{,}1.10^{-5}$ | 150 ans |
| Monoxyde de carbone | $CO_2$ | $\sim 1{,}2.10^{-5}$ | 2 mois |
| Ozone | $O_3$ | $2\text{-}200.10^{-5}$ | 1 à 2 mois |
| Ammoniac | $NH_3$ | $\sim 0{,}1$ à $1.10^{-5}$ | 20 jours |
| Dioxyde d'azote | $NO_2$ | $\sim 1.10^{-7}$ | 1 jour |
| COV | $C_xH_yO_z$ | $\sim 0{,}1$ à $1.10^{-5}$ | Heures-jours |
| Dioxyde de soufre | $SO_2$ | $\sim 2.10^{-8}$ | 1 jour |
| Sulfure d'hydrogène | $H_2S$ | $\sim 2.10^{-8}$ | 1 jour |
| Vapeur d'eau | $H_2O$ | Variable | 6 à 15 jours |

## I.2. Les principaux polluants :

L'air que nous respirons peut contenir des centaines de polluants gazeux, liquides ou solides. Seuls quelques-uns, indicateurs courants de pollution, qui sont en relation avec le thème traité, sont présentés ici [12] :

❖ **Le dioxyde de soufre ($SO_2$) :**

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

❖ **Les oxydes d'azote (NO et $NO_2$) :**

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

❖ **L'ammoniac ($NH_3$) :**

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

❖ **Les particules :**

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

Les particules de diamètre inférieur à 10 µm ($PM_{10}$) sont dites « inhalables » car elles peuvent atteindre l'appareil pulmonaire. Les particules fines regroupent celles plus petites que 2.5 µm. les effets dépendent de la composition chimique des particules (présence de métaux toxiques comme le plomb, ou de composés cancérogènes tels que certains hydrocarbures aromatiques polycycliques). Les particules fines sont également impliquées dans la genèse de

troubles respiratoires et cardiovasculaires.

- **Les métaux lourds :**

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

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

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

**I.3. Influence de la Météorologie relief sur la dispersion de la pollution :** [13]

Les émissions de polluants restant la condition *sine qua non* de leur concentration dans l'atmosphère, la météorologie et les caractéristiques topographiques, principalement le relief, sont les facteurs qui conditionnent la qualité de l'air d'un lieu donné. Dans l'atmosphère il existe deux types de mouvements : l'advection (mouvement horizontal) liée essentiellement aux vents et la convection (mouvement vertical) due aux échanges de chaleur.

Parmi les facteurs météorologiques il faut en retenir trois :

- L'ensoleillement peut activer les réactions photochimiques et modifier considérablement le profil des polluants ;
- Les vents peuvent agir de manière plus ou moins dispersive ;
- Les pluies peuvent également agir aussi sur le renouvellement de l'air.

Un climat océanique avec des vents dominants (globalement de la mer vers la terre) favorisera la qualité de l'air en empêchant l'accumulation des polluants au dessus d'une ville. C'est moins vrai en situation continentale, à distance des cotes. L'absence de relief peut constituer un autre élément favorable, qui se conjugue au précédant. En effet, un climat océanique en absence de relief est une situation idéale pour la dispersion rapide des polluants. A l'inverse, la présence de toute obstacle (collines ou montagnes), empêchera l'évacuation, la pire situation étant représentée par les configuration "en cuvette", c'est-à-dire une ville entourée de montagnes.

L'altitude est un autre élément à prendre en compte à cause de son impact sur la densité, mais surtout les variations de températures qui peuvent faciliter les phénomènes des "*inversions de température*"

Bien évidemment, les phénomènes météorologiques nécessitent une analyse plus fine :

1. Il faut considérer les vents à faible altitude, qui agissent sur la dispersion des polluants, mais aussi ceux à plus haute altitude qui peuvent intervenir dans le transport de longue distance (ozone et particules par exemple).
2. Les saisons et leurs caractéristiques associées (température en ensoleillement) jouent leur rôle, en particulier pour provoquer le phénomène d'inversion des températures, mais aussi pour accentuer les réactions photochimiques (ozone phénomène d'été).

### I.4. La transformation des polluants :

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

Les polluants émis, dits primaire, séjournent dans la couche limite planétaire et subissent une série de transformations chimiques, soit par l'action de l'humidité, soit par l'action des radiations du soleil ou par leur adsorption sur les particules, se transformant en polluants secondaires [14]. C'est ainsi que [15] :

- **Sous l'action de l'humidité :**

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

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

$H_2SO_4$ et $HNO_3$ sont des polluants secondaires, $SO_2$ et NOx des polluants primaires.

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

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

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

### I.5. Les retombées des polluants :

Appelées aussi déposition atmosphérique, elles correspondent au transfert des polluants primaires ou secondaires de l'air au sol [14].

### I.5.1. Le dépôt des particules : [16]

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

#### I.5.1.1. Le dépôt sec :

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

#### I.5.1.2. Le dépôt humide :

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

- **Le « rain-out »**

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

- **Le « wash-out »**

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

Le dépôt humide est défini comme étant la masse de particules entrainées par la pluie.

# CHAPITRE II

# GENERALITES SUR LES PARTICULES FINES

## II.1. Introduction :

Les particules fines peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. La part de chacun des deux types dépend de l'éloignement des centres d'activité humaine et industrielle et de la proximité des zones non habitées, désertiques et marines, très peu polluées mais qui sont souvent des zones de fortes émissions d'aérosols naturels. Quelle que soit l'origine des particules, naturelle ou anthropique, elles sont générées soit par des processus primaires (combustion, érosions, etc.) soit par des processus secondaires (transformations photochimiques dans l'atmosphère de polluants gazeux en particules) [17].

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

## II.2. Définitions : [18, 19]

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

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

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

### II.3. Sources des particules fines :

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

### II.3.1. Particules de sources naturelles :

Les particules naturelles comprennent les poussières du sol et les particules minérales soulevées par le vent, la poussière volcanique, les embruns salins et les matières biologiques comme le pollen, les spores, les bactéries et les débris provenant des feux de forêt. En général, les sources naturelles produisent des particules grossières mais, sous l'effet de températures très élevées, dans le cas de feux de forêt, par exemple, certaines d'entre elles produisent des particules fines [20].

Les quatre principales sources naturelles sont [13, 17, 21] :

#### II.3.1.1. La source terrigène :

L'aérosol terrigène (ou crustal) est généré par l'érosion éolienne des sols. Ces émissions dépendent de la vitesse du vent 'U' et une vitesse minimale d'arrachement de la matière superficielle, dite vitesse de friction U* (vitesse de seuil). Cette vitesse dépend de la nature du sol (sable, argile ou granit) [14].

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

#### II.3.1.2. La source marine :

L'aérosol marin est produit par le 'spray océanique'. Sous l'action des vagues déferlantes, des gouttelettes d'eau de grosses tailles sont projetées dans l'atmosphère

(phénomène de bubbling). Après évaporation de l'eau de mer, les sels marins solides se retrouvent dans l'atmosphère et constituent des aérosols. La composition chimique de cet aérosol est proche de celle de l'eau de mer. On retrouve donc essentiellement du chlore et du sodium, mais aussi de grandes quantités de nitrates et de sulfates. Ce sulfate est formé par oxydation du SO2, qui provient lui-même de l'oxydation du diméthylsulfure émis par les algues. Il est appelé SS (sea sulfate). L'aérosol marin ne contient qu'une faible part de composés organiques.

#### II.3.1.3. La source volcanique :

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

#### II.3.1.4. La source biogénique :

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

### II.3.2. Particules de sources anthropogéniques :

Sachant que les particules fines sont des polluants primaires ou secondaires, on déduira alors facilement que les sources anthropologiques peuvent êtres très variables et nombreuses. Les principales sources anthropogéniques sont les suivantes [22, 23] :

#### II.3.2.1. Trafic motorisé :

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

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

#### II.3.2.2. Procédés industriels :

Les sources les plus importantes sont liées aux activités suivantes :

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

**II.3.2.3. Traitement des déchets :**

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

**II.3.2.4. Agriculture :**

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

**II.4. Origine des particules :**

La variabilité des sources d'émission et des processus de formation des particules conduit à une grande variété de types d'aérosols. En fonction de leur mécanisme de formation, les aérosols peuvent être classés en deux catégories [24] :

**II.4.1. Les aérosols primaires :**

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

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

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




**Figure II.1 :** Divers types d'aérosols primaires a) embruns marins, b) poussières minérales, c) incendie de forêts, d) rejet industriel, e) trafic routier et f) éruption volcanique [25].

### II.4.2. Les aérosols secondaires :

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

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

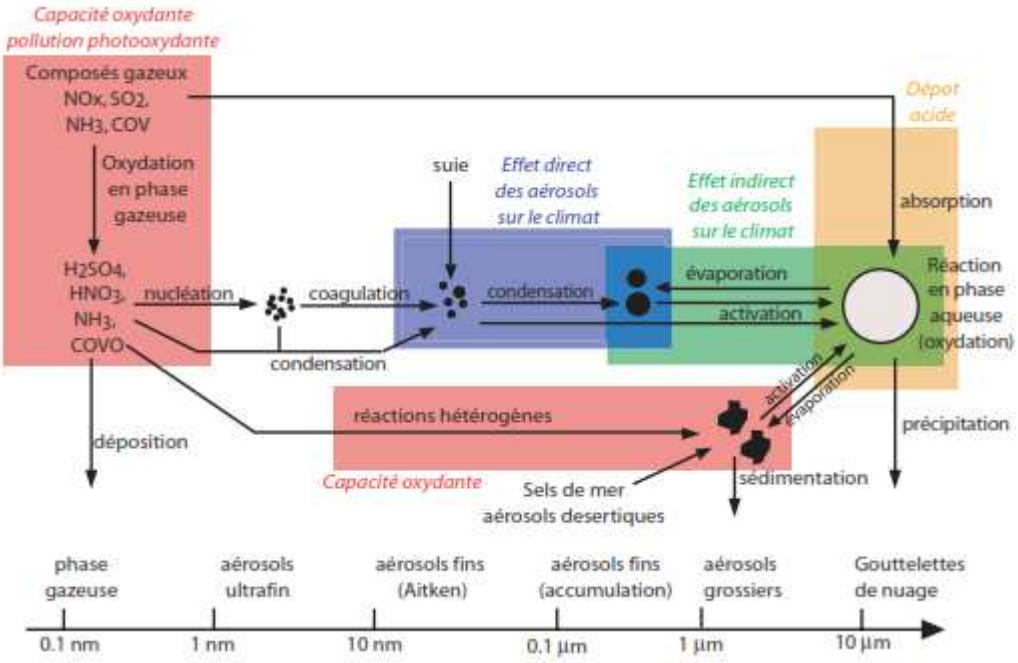



**Figure II.2 :** Relation entre les divers processus physico-chimique atmosphérique (oxydation en phase gazeuse, formation et évolution des aérosols et des nuages) et principales « sphères » concernées par les principales questions environnementales [26].

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

**Tableau II.1 :** Estimation des émissions annuelles (Tg/an) des principaux types d'aérosols pour l'année 2000 [27].

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

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **anthropiques** | | | | |
| **Total sources naturelles** | 3320 | 2326 | 5704 | 3097-9393 |

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

## II.5. Propriétés des particules :

### II.5.1. Composition chimique :

La poussière est un mélange physico-chimique complexe. Elle comporte aussi bien des composants primaires émis que des composants secondaires formés. La figure II.3 résume la composition de l'aérosol atmosphérique et ses précurseurs [19].

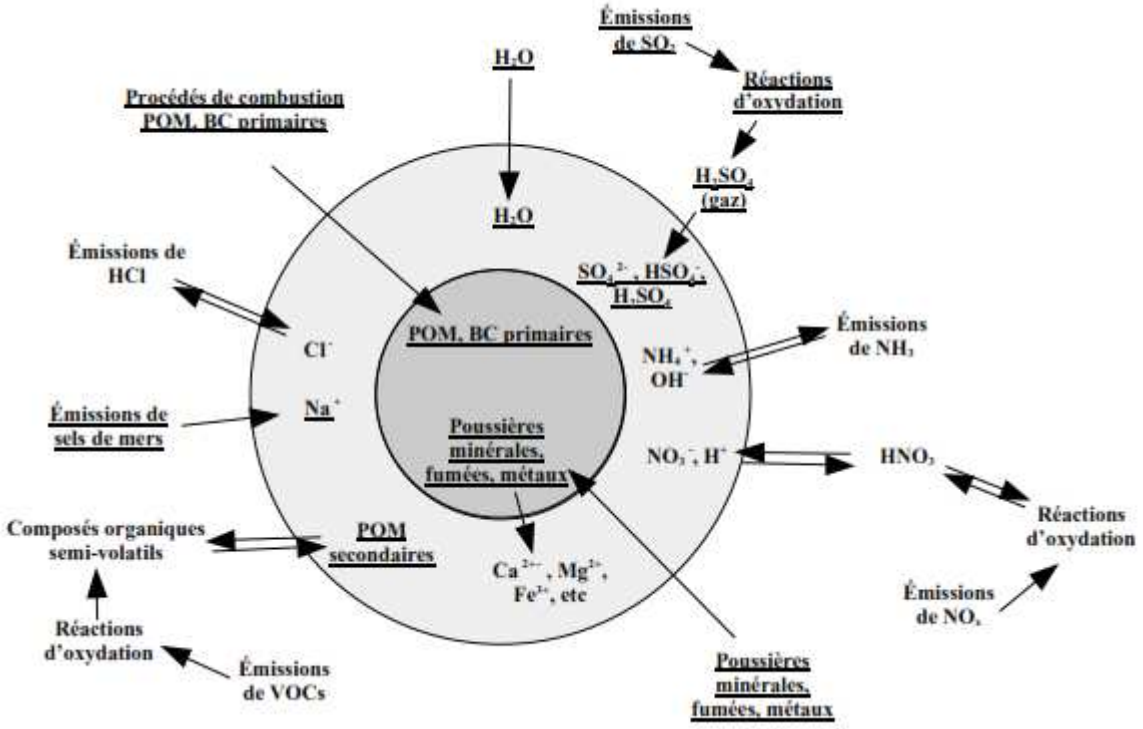



**Figure II.3 :** Composition de l'aérosol atmosphérique et ses principales sources [27].

En réalité deux composantes se distinguent dans la composition des particules, une composante primaire et une composante secondaire [18] :

#### II.5.1.1. Composante primaire :

La composante primaire contient principalement :

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

**Les métaux lourds :**

**Définition :** [28]

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

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

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

**Origines et sources :** [29]

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

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

**Tableau II.2 :** Rapport activité/nature de la pollution en métaux lourds [30].

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

**Impacts sur la santé de l'homme :** [29]

Les métaux lourds peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine. Le plomb et le cadmium peuvent prendre la place du calcium et de la vitamine D en cas de carence) ou par

inhalation (les vapeurs peuvent se dissoudre dans les muqueuses du système respiratoire ou arriver dans la circulation sanguine par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires

Donc on peut résumer les effets des métaux lourds sur la santé humaine aux :

- Affection du foie et des reins
- Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
- Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers
- Cancers, troubles dermatologues, anémie

**II.5.1.2. Composante secondaire** :

Elle véhicule entre autre :

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

La composition des particules change suivant qu'elles sont fines, ultra fines ou grossières. Les $PM_{2.5}$ se composent d'environ 80 % de carbone élémentaire appelé aussi « carbone suie » ou « black carbon », de carbone organique (HAP et autres composés organiques lourds) et de métaux lourds en traces. Cette fraction englobe aussi la majeure partie des aérosols secondaires issus de la conversion gaz/particules (nitrates et sulfates provenant de la conversion dans l'atmosphère des polluants $SO_2$ et $NO_2$) [21].

Les fractions des particules d'un diamètre compris entre 2,5 et 10 µm (fractions thoraciques) contiennent environ 50 % des composés qu'on trouve dans les $PM_{2.5}$ ainsi qu'un taux important de minéraux insolubles tels que les composés d'aluminium, de silicates, de fer et d'autres métaux lourds [20].

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

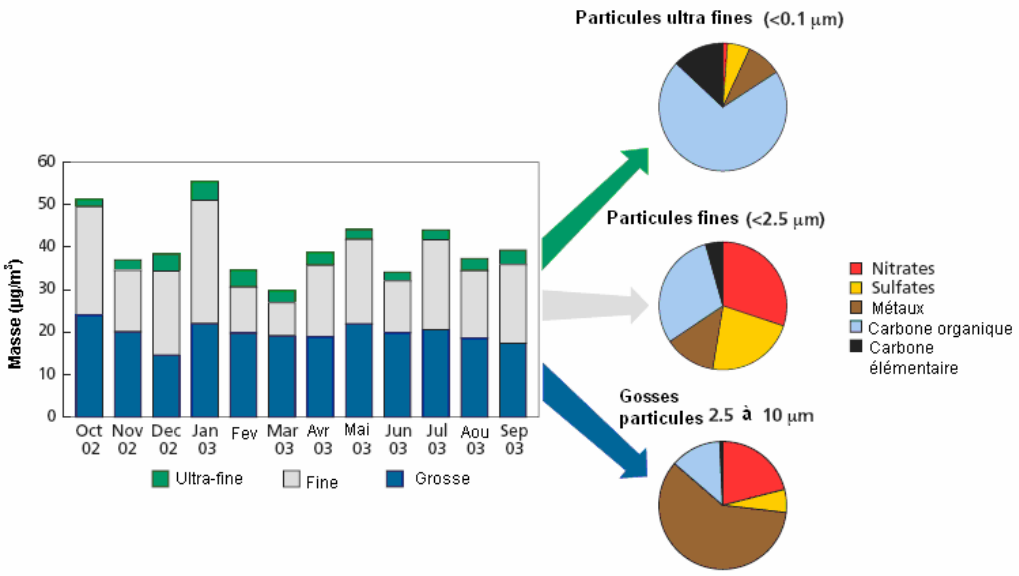



**Figure II.4 :** Composition des particules suivant leur diamètre [30].

### II.5.2. Caractéristiques physiques :

#### II.5.2.1. Structure des particules : [17]

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

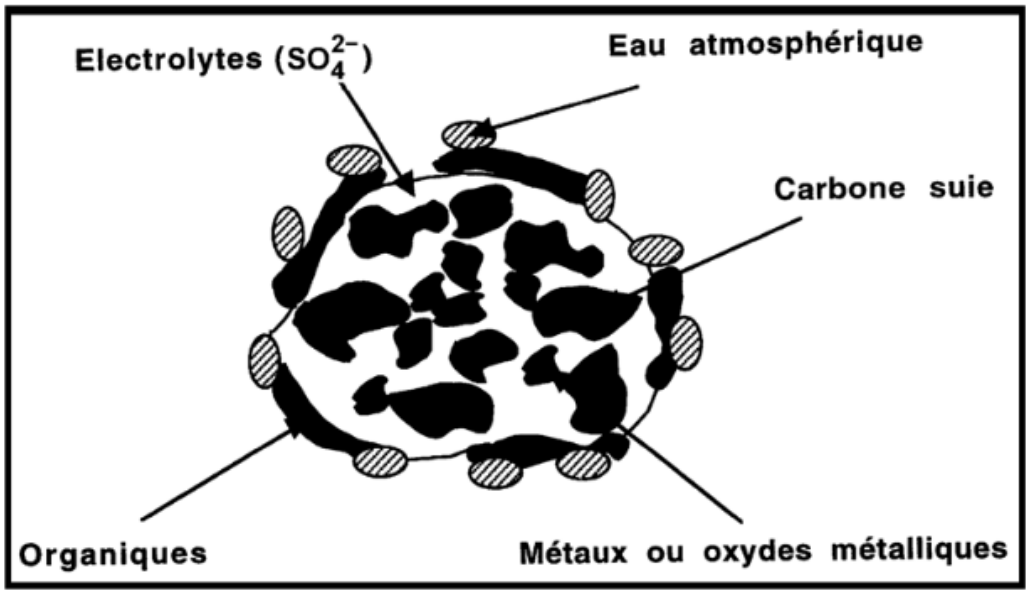



**Figure II.5 :** Constitution type d'une particule fine [17].

L'aérosol semble donc être constitué :

- D'un cœur formé de carbone suie (carbone amorphe) et de métaux (ou oxydes métalliques).

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

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

### II.5.2.2. Formes des particules :

Il y a une grande différence entre les formes des particules atmosphériques. Elles peuvent être divisées en sphériques, irrégulières, cubiques, flocons, fibres, flocons condensés (figure II.6). La forme de particule dans un aérosol dépend en général de la source d'émission [31, 32].

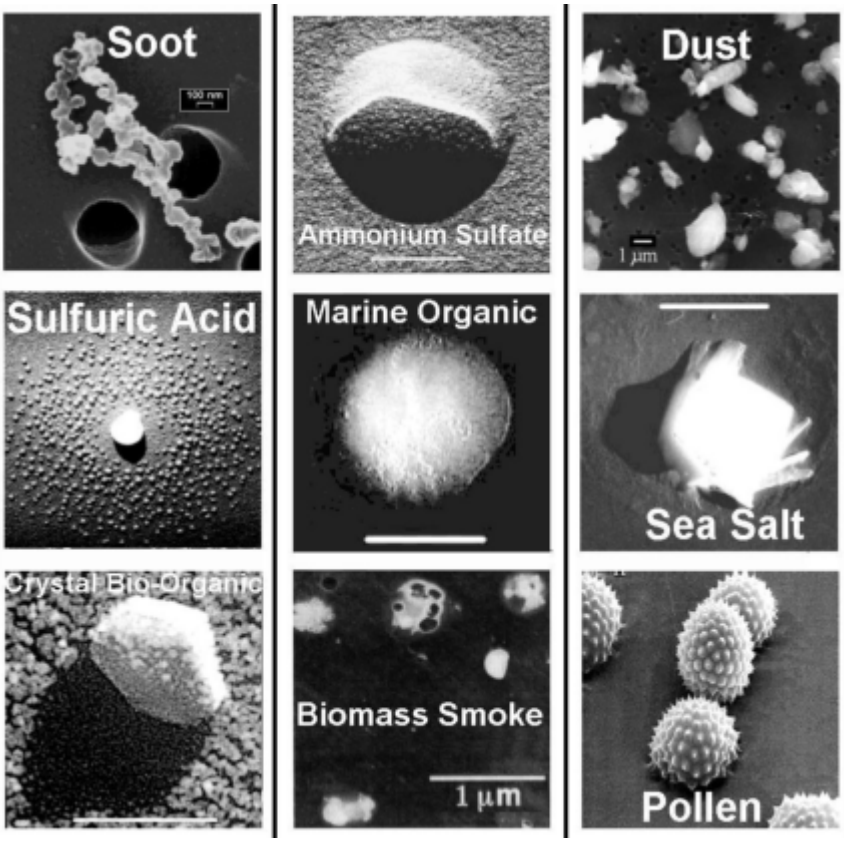



**Figure II.6 :** Quelques caractéristiques des aérosols atmosphériques : forme, taille et composition [33].

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

La taille des particules atmosphériques varie de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns et influe sensiblement sur leur temps de séjour dans l'atmosphère, pouvant aller de quelques heures à plusieurs semaines. De plus, les mécanismes de formation des particules, leurs propriétés physiques et optiques, ainsi que leur impact sur l'environnement et la santé varient considérablement en fonction de leur taille. La distribution granulométrique peut être représentée en nombre, en masse, en volume ou en surface. Son évolution est contrôlée par un système complexe de processus physiques. Les mesures expérimentales de distribution spectrale proposées par Whitby (1978) font apparaître trois modes principaux [34] :

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

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

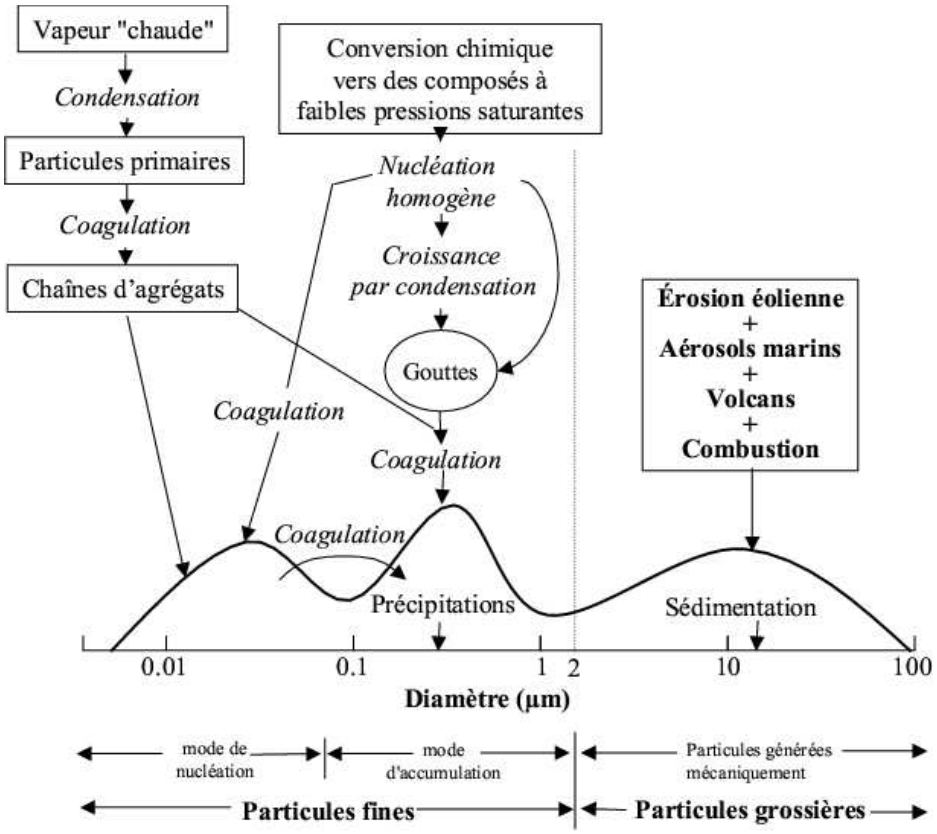



**Figure II.7 :** Représentation schématique de la distribution granulométrique des aérosols et de leurs mécanismes de formation et de déposition [34].

## II.6. Aérosols acides :

### II.6.1. Composition chimique :

Les aérosols acides sont des particules très fines, habituellement constituées de composés de sulfate ($SO_4^{2-}$) et de nitrate ($NO_3^-$). Il y a formation d'aérosols acides lorsque les émissions de dioxyde de soufre et d'oxydes d'azote, provenant principalement de l'industrie et des véhicules motorisés, se transforment en acides sulfurique ($H_2SO_4$) et nitrique ($HNO_3$) à la suite d'une réaction chimique [35].

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

sels d'ammonium (sulfate d'ammonium ($NH_4HSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$) et nitrate d'ammonium ($NH_4NO_3$)) [36].

D'autres formes (moins abondants) de sulfate et de nitrates particulaires sont le sulfate de sodium ($Na_2SO_4$), sulfate de calcium ($CaSO_4$), le nitrate de sodium ($NaNO_3$) et le nitrate de calcium ($CaNO_3$) [35].

Lorsque l'ammoniac est suffisamment présent dans l'air, le sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ est généralement la forme dominante des sulfates dans les particules fines. D'autres formes de sulfate tel que l'acide sulfurique $H_2SO_4$ et le bisulfate d'ammonium $NH_4HSO_4$ s'y trouvent rarement. Si l'on suppose que tout le sulfate est sous forme de $(NH_4)_2SO_4$, ce composé constitue 35 à 48 % des $PM_{2.5}$ [37].

Une étude sur les risques de santé respiratoire menée dans les communautés nord-américaines, montre que l'examen du rapport d'équilibre ionique $[H^+ + NH_4^+] / [2SO_4^{2-} + NO_3^-]$ indique également que les sulfates et nitrates particulaires sont en grande partie présents sous forme de sel d'ammonium. Dans cette étude, les sulfates et nitrates d'ammonium ne constituent plus que 50 % de la masse des $PM_{2.5}$ dans 14 communautés et plus que 60 % dans 6 communautés [7].

### II.6.2. Sources d'émission :

Les précurseurs gazeux des aérosols acides sont le dioxyde de soufre ($SO_2$), les oxydes d'azote ($NO_x$) et l'ammoniaque ($NH_3$). Les émissions naturelles (volcans) ou anthropiques (combustions fossiles par exemple) sont des sources importantes d'émissions de dioxyde de soufre ($SO_2$) et de $NO_x$ (NO et $NO_2$). Les activités agricoles représentent la source dominante d'émissions de $NH_3$ [35].

La présence de gaz précurseurs est généralement liée à la force des émissions correspondantes. Cependant, les concentrations ambiantes de sulfate et de nitrate ne sont pas nécessairement proportionnelle à la concentration des gaz précurseurs, car la vitesse à laquelle ils forment dépend de facteurs tels que la température, l'humidité relative, et de la disponibilité de $NH_3$ /$NH_4$ [38, 39].

### II.6.3. Voies de formation :

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

### II.6.3.1. Formation des sulfates particulaires :

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

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

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

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

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

➢ **Oxydation de $SO_2$ gazeux par le radical OḢ :** [40]

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

(Les radicaux OḢ se forment dans la troposphère par voie photochimique :

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

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

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

➢ **Oxydation du radical formé par $O_2$ :**

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

➢ **Dissolution du $SO_3$ gazeux et formation de $H_2SO_4$ :**

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

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

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

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

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

L'acide sulfurique ainsi généré a une très forte capacité à nucléer en présence de molécules d'eau et à former de nouvelles particules par condensation d'autres espèces de faible volatilité [41].

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

On admet de nos jours que c'est l'oxydation hétérogènes en phase aqueuse qui est prépondérante dans la conversion du $SO_2$ en $SO_4^{-2}$. La voie photochimique étant plus lente.
La plupart du $SO_2$ est dissous dans les gouttelettes d'eau [42] :

$$SO_2\,(g) + H_2O\,(l) \rightarrow H_2SO_3\,(l) \qquad (II.9)$$

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

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

Le passage d'un état d'oxydation (IV) à un état d'oxydation (VI) peut se faire par réaction avec l'ozone ou $H_2O_2$ dissous [43] :

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

$$HSO_3^-\,(l) + H_2O_2\,(l) <=> SO_2OOH^-\,(l) + H_2O\,(l) \qquad (II.13)$$

$$SO_2OOH^-\,(l) + H^+\,(l) \rightarrow H_2SO_4\,(l) \qquad (II.14)$$

Il existe par ailleurs d'autres voies hétérogènes conduisant à la transformation de S(IV) en S(VI) en phase aqueuse, par réaction avec $O\dot{H}$ et $H\dot{O}_2$, les oxydes d'azote ou encore avec $O_2$ en présence de Fe(III) ou Mn(II), qui sont des éléments traces métalliques émis par les industries (réaction II.15) [44].

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

Le sulfate d'ammonium est ensuite généré à la surface des particules par réaction de $H_2SO_4$ avec $NH_3$ gazeux [45] :

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

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

**II.6.3.2. Formation des nitrates particulaires :**

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

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

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

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

La réaction d'oxydation directe $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ est très lente et ne joue pas un rôle important dans l'atmosphère [46].

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

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

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

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

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

Est négligeable par rapport au processus de neutralisation-déposition [47, 48].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'acide nitrique a une pression de vapeur saturante assez élevée et il reste donc préférentiellement en phase gazeuse. Cependant, il peut réagir avec l'ammoniac et former une espèce semi-volatile, le nitrate d'ammonium ($NH_4NO_3$) [35].

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

Les concentrations de $NH_4NO_3$ sont souvent considérés comme plus élevé pendant la nuit ou bien les périodes plus froides de l'année [49, 50].

Il est possible de trouver du nitrate dans les particules grossières car l'acide nitrique peut réagir avec les sels de mer et les poussières telluriques calcaires. La thermodynamique est favorable à la formation de sels de nitrate et on a alors les réactions suivantes [38] :

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

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

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

Des réactions similaires sont possibles avec l'acide sulfurique gazeux, cependant, étant donné sa faible volatilité, il a tendance à passer en phase particulaire préférentiellement par simple condensation ou nucléation plutôt que par réactions chimiques [35].

# CHAPITRE III

# EFFET DE L'AEROSOL ACIDE SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT

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

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

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

Plus les particules sont petites, plus elles peuvent pénétrer profondément dans les voies respiratoires, ce qui augmente les risques sanitaires [1, 20].

Les particules de diamètre supérieur à 10 µm n'ont qu'un faible impact sur la santé, car soit elles se déposent très rapidement sur le sol, soit elles sont arrêtées au niveau du nez et ne pénètrent pas dans l'organisme. Les particules grossières de diamètre compris entre 10 et 2.5 µm sont inhalées et provoquent des pathologies respiratoires. Cependant elles sont arrêtées dans leur progression dans l'organisme par les défenses naturelles des voies respiratoires supérieures et moyennes. Il n'en est pas de même pour les particules fines (diamètre inférieur à 2.5 µm) qui pénètrent au plus profond des voies respiratoires : les alvéoles pulmonaires (Figure III.1) [51].

Plusieurs auteurs [52-59] ont étudié la relation entre les niveaux des particules et les admissions à l'hôpital pour les causes respiratoires et cardiaques.

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

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

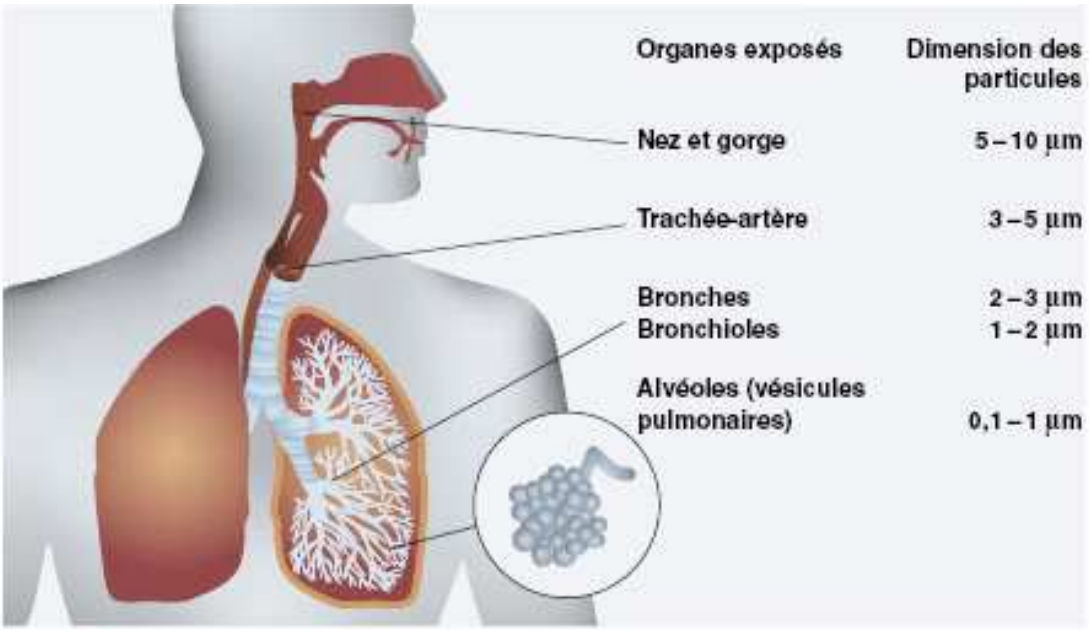



**Figure III.1 :** Pénétration des particules fines dans le corps humain [60].

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

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

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

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

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

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

Le rôle de l'aérosol acide sur les réponses des voies aériennes n'est pas encore établi. Toutefois, l'inhalation des sulfates les plus acides. $H_2SO_4$ (pH = 1,8) et $NH_4HSO_4$ (pH = 2,2) induit une bronchoconstriction significative tandis que les sulfates les moins acides ne provoquent aucun changement significatif de la fonction pulmonaire. L'oxyde de zinc majore le caractère irritant de $H_2SO_4$. L'inhalation de particules submicroniques d'acide sulfurique à moins de 100 $\mu g/m^3$ n'engendre aucun effet sur la fonction pulmonaire de sujets sains, au repos ou soumis à un exercice intermittent pendant 4 heures [15].

Des symptômes (toux, irritation de la gorge) peuvent apparaitre après combinaison d'un exercice intermittent et d'une exposition à des concentrations plus élevées de $H_2SO_4$, 500 voir 1000 $\mu g/m^3$. Toutefois, d'autres essais menés avec une concentration de 1000 $\mu g/m^3$ d'$H_2SO_4$ n'ont trouvé aucune altération significative de la fonction pulmonaire. Plusieurs études évoquent la possibilité de réponses retardées, survenant 12 à 24 heures après une exposition aux aérosols acides. Les chutes de la fonction pulmonaire enregistrées 3 heures après l'exposition à 1000 $\mu g/m^3$ d'$H_2SO_4$ sont plus importantes qu'immédiatement après l'exposition. Des scores accrus de gravité des symptômes sont relevés une semaine après l'exposition [15].

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

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

**Tableau III.1** : Taux d'hospitalisation quotidienne par millions de population correspondant aux niveaux choisis de sulfates 1983-1988 à l'Ontario et au Canada [61].

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

### III.1.3. Absence de seuil sécuritaire :

Les recherches effectuées jusqu'à maintenant n'ont pas permis de déterminer une concentration seuil au-dessous de laquelle les particules n'affectent pas la santé cardiorespiratoire. Des effets sur la santé ont été observés en présence de concentrations très faibles de particules, et ces effets augmentent constamment à mesure qu'augmente la concentration. Il est donc impossible d'établir un seuil sécuritaire auquel la population cesse d'être exposée au risque de troubles respiratoires dus aux particules. L'absence d'un tel seuil en matière de santé humaine et de qualité de l'air a aussi été constatée pour d'autres polluants atmosphériques, comme le benzène. L'exemple suivant, tiré d'une étude de santé Canada sur l'effet des particules de sulfates (et, indirectement, sur l'effet des particules ($PM_{2.5}$), montre que l'effet sur la population est observable jusqu'aux concentrations les plus faibles [20].

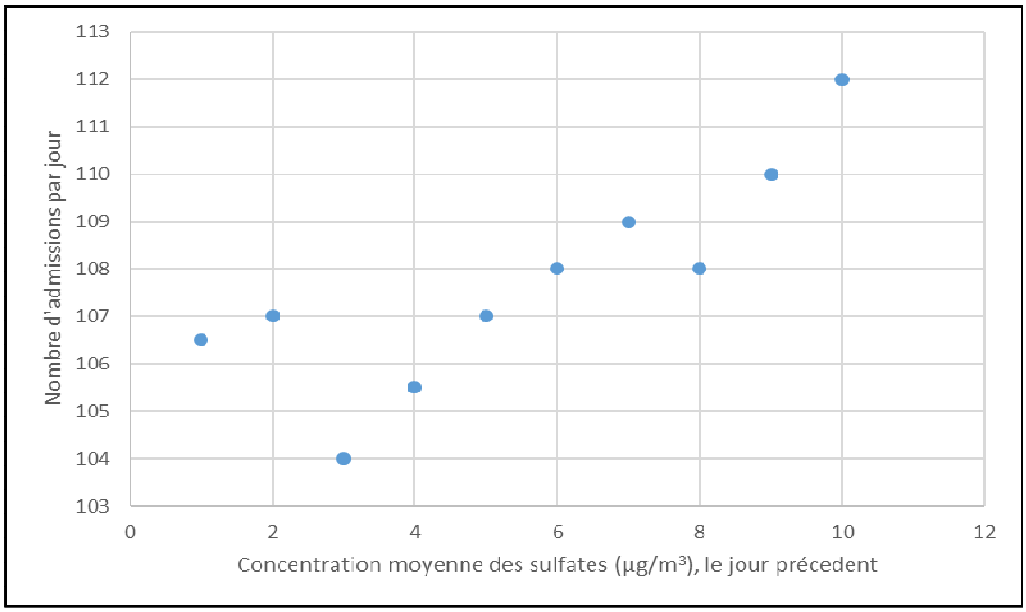



**Figure III.2 :** Hospitalisation pour troubles respiratoires [20].

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

Les données sont ici beaucoup moins nombreuses. Néanmoins, quelques études suggèrent un impact sanitaire à moyen ou long terme d'une exposition chronique, sur plusieurs années, à des niveaux élevés de pollution atmosphérique, sans toutefois que l'on puisse clairement isoler les rôles respectifs du $SO_2$, des particules ou de l'aérosol acide. En Suisse, l'étude SAPALDIA (Swiss Study on Air Pollution And Lung Diseases in Adults) portant sur 10000 adultes de 8 zones, montre une augmentation de la prévalence de dyspnée et des symptômes de bronchite chronique, ainsi qu'une baisse des performances ventilatoires en relation avec une augmentation de la moyenne annuelle de $SO_2$ et des $PM_{10}$, l'effet le plus important étant à relier aux $PM_{10}$ [62].

L'association entre morbilité et concentrations élevées d'aérosols acides a été suggérée ans l'étude dite « des six villes ». Dans ces agglomérations de l'Est des Etats-Unis, il a été mis en évidence un lien statiquement significatif entre les niveaux ambiants de pollution particulaire auxquels les 8000 enfants étudiés étaient soumis et la prévalence de symptômes respiratoires, bronchite et toux chronique [15].

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

En ce qui concerne la mortalité, l'analyse de la survie sur 14 à 16 ans des 8111 adultes participant à l'étude indique une augmentation de 26 % de l'ensemble des décès et de 37 %

des décès par cause cardio-pulmonaire, entre la ville la moins polluée et la plus polluée, notamment au regard des sulfates particulaires [15].

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

#### III.2.1. Effets sur la visibilité :

La baisse de visibilité est un des effets les plus sensibles de l'extinction de la lumière par les polluants atmosphériques. Elle entraine une perte esthétique et peut gêner la circulation aérienne. L'observation psychophysique par des observateurs humains et les mesures électrooptiques permettent de décrire de manière satisfaisante la visibilité et ses variations [63].

La visibilité ou plus précisément la portée visuelle, peut être définie comme la distance maximale au-delà de laquelle les objets ne sont plus discernables de leur environnement. La portée visuelle dépend de plusieurs paramètres : acuité visuelle, brillance, contraste apparent des objets etc. …lesquelles sont fonction de l'atténuation progressive des radiations lumineuses du fait de l'absorption et de la diffusion par les gaz et les aérosols. La portée visuelle s'étend habituellement de la dizaine à la centaine de kilomètres et peut dépasser 300 kilomètres dans les conditions très favorables [63].

De très nombreuses études ont été menées, en particulier aux Etats-Unis, pour établir les liens entre la transparence de l'air et les caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol en milieu urbain ou naturel. Ces études montrent que les variations de visibilité sont généralement bien corrélées à la masse totale d'aérosol dans l'air, les aérosols étant les principaux responsables des baisses de visibilité dans l'atmosphère, notamment dans les villes ou leur part de responsabilité peut dépasser 70 %. Les baisses de visibilité dues aux particules affectent principalement les agglomérations du fait de la densité des activités humaines, mais elles peuvent aussi toucher des zones éloignées de sources de pollution en raison du transport à long distance des effluents et des aérosols générés par conversion gaz-particules [63].

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

l'espace en fonction des conditions de dispersion, de la composition chimique et surtout de l'humidité qui influe sur la taille des particules et leurs propriétés optiques.

Dans de nombreux cas, il est apparu que la mesure de la transparence de l'atmosphère constituait un moyen simple et élégant permettant de déterminer le contenu de l'air en poussière, voir sa composition chimique en sulfates et nitrates [64].

Dans les aérosols continentaux d'une concentration moyenne de 35 $\mu g/m^3$, on trouve environ 15 à 30 pour cent de sulfates. Alors qu'un aérosol marin moyen à 1 $\mu g/m^3$ contient 30 à 60 pour cent de sulfates. Cette proportion de sulfates est suffisante pour rendre l'aérosol hygroscopique aux taux courants d'humidité relative, ce qui entraine assez souvent la formation d'un aérosol optiquement actif [63, 65, 66].

**III.2.2. Effets des particules sur les animaux :** [67]

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

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

**III.2.3. Effets des particules sur les végétaux :** [68, 69]

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

Bien que chaque polluant ait un effet spécifique, ce sont surtout les retombées acides qui sont dangereuses pour les végétaux. La couche protectrice des feuilles et des aiguilles peut subir des lésions visibles, telles que fentes et augmentation de la taille des pores. L'eau de

pluie ruisselant à l'intérieur des forêts présente un pH inférieur à celui des pluies en terrain découvert. La base du tronc est ainsi fortement atteinte.

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

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

L'obstruction des stomates par les particules fines contribue aussi au dépérissement.

**III.2.4. Effets des particules sur les matériaux :** [70]

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

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

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

**III.2.5. Effet des aérosols sur le climat :** [71]

Les particules d'aérosols influencent le bilan radiatif terrestre en diffusant et en absorbant le rayonnement terrestre incident (effet direct), et en modifiant les propriétés radiatives et la durée de vie des nuages (effet indirect). La combinaison de l'action directe et indirecte sur le rayonnement solaire va dans le sens d'un refroidissement de la Terre (forçage radiatif négatif), puisqu'il y a moins d'énergie arrivant au sol. L'action sur le rayonnement infrarouge, par contre, a un effet comparable aux gaz à effet de serre (un forçage radiatif positif).

# CHAPITRE IV

# TECHNIQUES DE MESURE, D'ECHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE DES PARTICULES EN SUSPENSION

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

L'étude de la pollution de 1'air par les particules en suspension comprend généralement les étapes suivantes [72] :

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

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

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

### IV.1.1. Echantillonnage de l'air :

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

La méthode de collection sur filtre a été particulièrement développée pour la mesure de la concentration massique et de la composition chimique de l'aérosol. Son principe est de recueillir sur un média filtrant un échantillon représentatif de l'aérosol en suspension [77].

L'échantillonneur est généralement composé d'une tête de prélèvement (par exemple un cyclone) qui permet de sélectionner une ou plusieurs granulométries, d'une porte filtre renfermant le média filtrant (filtre), d'un dispositif de mesure du débit et d'un système de pompage (Figure IV.1) [73].

La tête de prélèvement est un dispositif destiné à éliminer du flux d'air échantillonné les particules d'un diamètre (aérodynamique) supérieure au diamètre de coupure du dispositif. Elle peut être utile pour simplement éliminer les insectes ou les gouttes de pluie ou de brouillard indésirables [73].

Une sélection en dimension de l'aérosol peut être effectuée en interposant, entre l'entrée du dispositif et le filtre de collection, un système spécialement dimensionné pour assurer une classification en taille qui permettra de reproduire une fraction conventionnelle de l'aérosol prélevé. Les systèmes couramment utilisés sont les élutriateurs, les impacteurs et les cyclones [73].

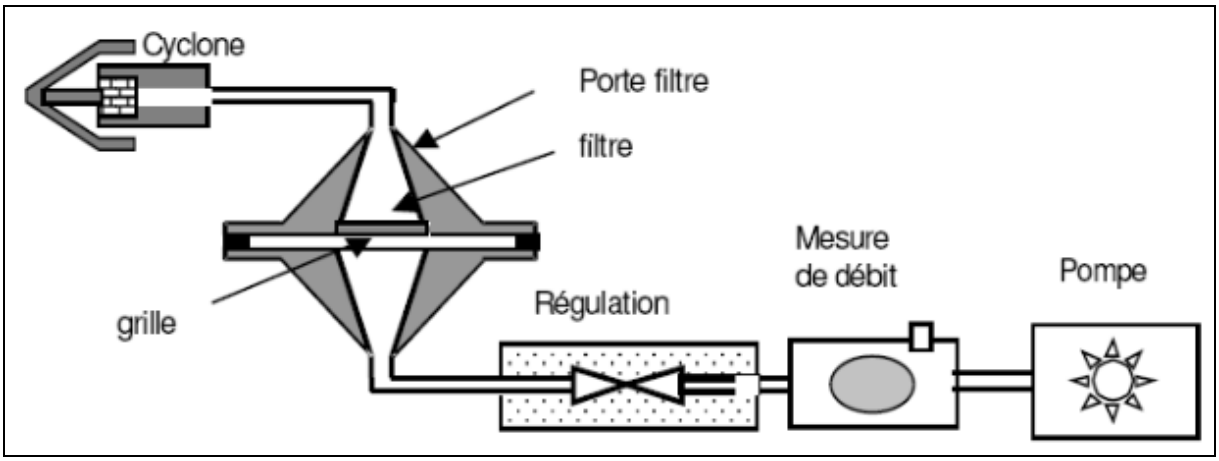



**Figure IV.1 :** schéma des différents éléments d'un dispositif de collection par filtration [73].

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

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

Quel que soit le mode d'échantillonnage utilisé, le rendement granulométrique des particules en suspension n'est égal à 100 % que pour les tailles approximativement inférieures à 3 µm. Au-delà de cette dimension, l'efficacité de la collecte des divers dispositifs est influencée, aussi bien, par les conditions météorologiques, en particulier la vitesse du vent, que par les conditions de prélèvement telles que le débit d'aspiration, la position et les conceptions du dispositif de captage [72].

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

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

Généralement, l'échantillonnage se fait avec ou sans fractionnement granulométrique, ce qui donne lieu à trois catégories de prélèvement [67, 74] :

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

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

**IV.1.1.1. Les prélèvement sans coupure granulométrique spécifique :**

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

On distingue, dans cette catégorie, selon la taille et la nature des particules, trois modes de prélèvement [68, 75] :

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

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

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

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

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

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

Les mesures de fumées noires bénéficient en occident d'un historique important. De nos jours cette technique est de plus en plus remplacée par celle des $PM_{10}$ qui est plus représentative [68, 75].

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

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

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

Les particules fixées sur le filtre peuvent servir d'échantillons pour d'autres analyses [68, 75].

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

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

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

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

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

Les modes de prélèvement à débit moyen et par HVS sont largement utilisées de nos jours [74, 76]

**IV.1.1.2. Prélèvement avec coupure granulométrique :**

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

II s'agit d'un équipement doté d'une tête, qui par sa conception, ne capte que des particules dont le diamètre est inférieur à une valeur fixe.

En pratique, les têtes commercialisées sont conçues pour capter les particules de diamètre inférieur à 10 µm. Il s'agit ici de collecter uniquement les particules en suspension inspirables, c'est-à-dire, la fraction trachéobronchique et alvéolaire.

L'appareil le plus connu de nos jours et qui est accepté comme référence, est le HVS-PM-10 de la firme américaine Andersen. C'est un HVS équipé d'une entrée sélective pour la collecte des particules < 10 µm [74].

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

En plus de la technique HVS-PM-10 qui demeure une méthode manuelle (changement manuel du filtre collecteur à intervalles de temps réguliers), il existe deux autres méthodes automatisées qui de nos jours équipent la majorité des réseaux de surveillance. Il s'agit de la jauge bêta et de l'appareil TEOM [74, 75].

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

Cette méthode consiste à mesurer l'atténuation d'un rayonnement bêta constitué d'électrons d'énergie 0,01 à 0,1 MeV ayant traversé un filtre chargé de particules (source

radioactive C14). Les particules sont collectées par filtration ou impaction sur un filtre approprié.

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

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

La mesure consiste à calculer la variation d'absorption entre le filtre vierge et celui chargé du dépôt de particule [77].

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

Dans cette méthode, des erreurs peuvent se produire, si la taille des particules est importante, si le dépôt n'est pas homogène ou si l'aérosol est composé de particules de poids atomiques élevés [77].

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

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

C'est sur cette base que fonctionne l'appareil Tapered Elément Oscillating Microbalance TEOM (microbalance à élément conique oscillant) qui consiste à mesurer les variations de fréquence de vibration d'un élément oscillant maintenu à la température de 50 °C et sur lequel les particules prélevées se sont déposées. Dans ce dispositif on peut avoir les teneurs instantanées.

Toutefois, le maintien du dispositif à une température-élevée de 50 °C afin de réduire l'effet négatif des variations thermiques sur la microbalance, induit une volatilisation de particules peu stables (nitrates d'ammonium, composés organiques) et donc- une sous-

estimation de la concentration massique des particules fines. Par ailleurs, et comme pour la jauge bêta, la méthode TEOM ne permet pas une analyse ultérieure des particules.

Le TEOM et la jauge bêta travaillent en continu et permettent de mettre en évidence d'éventuels pics de pollution [76].

### IV.1.1.3. Les prélèvements avec fractionnement granulométrique :

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

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

Les impacteurs à cascade sont équipés de 5 à 7 niveaux d'impaction (Figure IV.2) et permettent d'avoir 5 à 7 fractions granulométriques (de 0 à 1 µm, de l à 2,5 µm etc...). Ces cascadeurs travaillent à débit fort (30 à 60 $m^3$/h) [72].

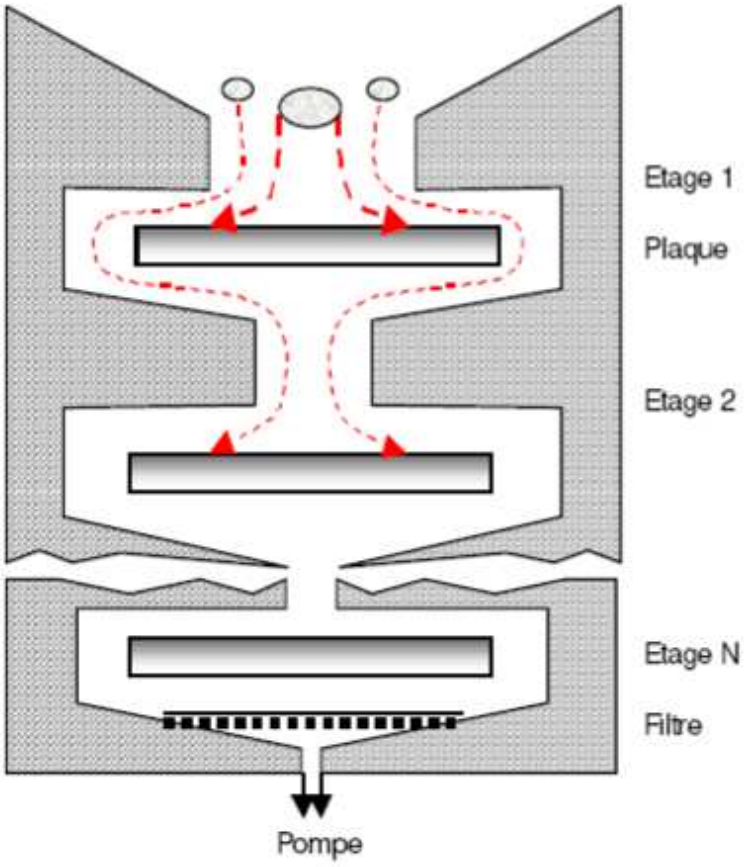



**Figure IV.2 :** Schéma de principe d'un impacteur en cascade [78].

L'appareil le plus connu est le HVS-PM-10 équipé d'un impacteur d'Andersen. Il est considéré comme référence par l'agence américaine EPA [72].

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

**Tableau IV.1 :** Principales méthodes d'échantillonnage de la matière particulaire en suspension [3].

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

### IV.1.2. Les filtres et membranes de rétention :

Les filtres utilisés dans la collection des particules en suspension doivent remplir trois conditions [15] :

- Une efficacité de collection d'au moins 99% pour les particules de diamètre égal à 0,3 µm et plus.
- Une hygroscopicité faible.
- Un taux d'impureté aussi faible que possible pour éviter les interférences dans l'analyse quantitative des composés métalliques que véhiculent les poussières.

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

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

Ils ont une efficacité de collection de 99,9% pour les particules de diamètres supérieurs à 0,3 µm. Cette efficacité est mesurée sur les particules d'aérosol du dioctyl-phalate.
L'hygroscopicité des filtres en fibre de verre est faible.

L'inconvénient majeur de ces filtres provient du fait qu'ils contiennent divers éléments métalliques à des teneurs variables. Dans ce contexte, les éléments les plus gênants sont le zinc et le fer qu'on retrouve lors de la minéralisation des filtres à des teneurs élevées. La teneur des filtres **Gelman** type A et **Whatman** GF-A contiennent plus de 50 µg $Zn/cm^2$ [83].

### IV.1.2.2. Les filtres membranes :

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

Les filtres membranes les plus utilisés pour la collecte des particules ont une porosité supérieure à 0,8 µm. Ces fibres sont plus hygroscopiques que les filtres en fibres de verre, mais présentent l'avantage d'avoir des teneurs extrêmement faibles en éléments métalliques.
Leur inconvénient est qu'ils présentent une forte résistance à l'écoulement de façon qu'on ne puisse pas les utiliser dans les HVS pour les prélèvements à fort débit.

Avec les deux types de filtres (filtres en fibres de verre et filtres membranes) on recueille avec une bonne efficacité même les particules très fines de 0,1 µm de diamètre [79].

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

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

- **Cas des sulfates :**

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

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

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

- **Cas des nitrates :**

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

L'interférence négative sur le $NO_3^-$ est causée vraisemblablement par la réaction du $H_2SO_4$ recueilli dans l'échantillon avec les particules de $NO_3^-$ pour dégager du $HNO_3$ ainsi que par la volatilisation d'une certaine quantité de $NH_4NO_3$ recueilli dans l'échantillon [8, 80, 81, 82].

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

### IV.1.4. Analyse des particules en suspension :

La diversité des substances qui peuvent constituer les particules en suspension dans l'atmosphère rend difficile leur mise en évidence. Mais il existe des méthodes plus au moins développées qui permettent de déterminer certains constituants ainsi que leur concentration, après une préparation préliminaire de l'échantillon [83, 84].

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

**Tableau IV.2 :** les méthodes d'analyse des polluants [85].

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

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

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

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

### IV.1.4.1. Extraction et analyse de l'aérosol acide :

L'extraction des filtres chargés en particules se fait à l'eau bidistillée par agitation mécanique pendant 1h à 1h30, l'extrait est ensuite filtrés à travers un filtre membrane (0.45 µm) et le filtrat est conservé à 4°C jusqu'à l'analyse. L'agitation mécanique peut être remplacée par l'extraction ultrasonique [86-89].

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

- La spectrométrie UV-visible

- La chromatographie ionique

### IV.1.4.2.*a.* 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 [90]. 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 [91].

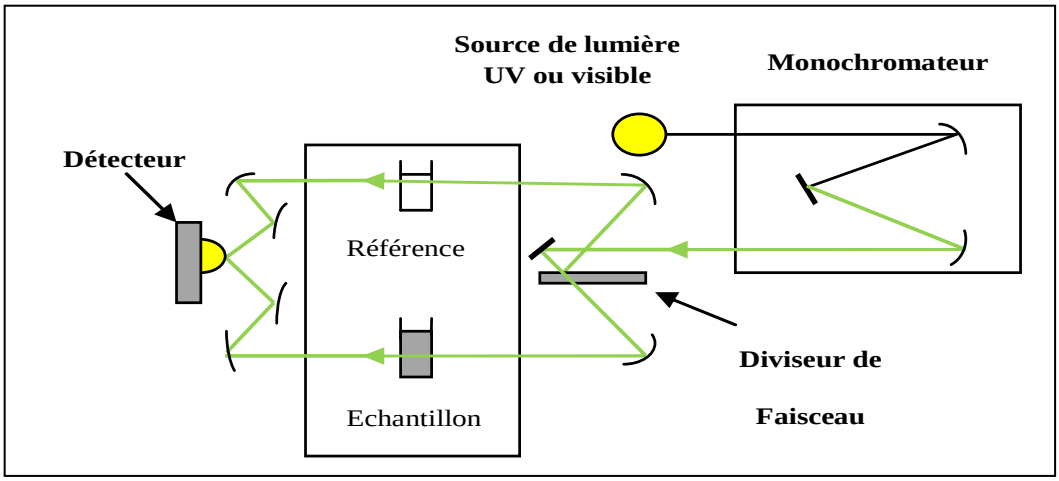



**Figure IV.3 :** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [92].

### IV.1.4.2.*b.* 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 [93].

# CHAPITRE V
# METHODOLOGIE

## V.1 Site de prélèvement :

Afin d'étudier les niveaux de pollution par les particules fines et les aérosols acides qui leurs sont associés au niveau d'un site urbain à Médéa, nous avons, en fonction de l'objectif fixé, choisi un site de prélèvement qu'on peut qualifier comme un site de proximité, c'est à dire un site qui est directement influencé par les sources d'émissions issues du trafic routier.

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

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

**Figure V.1 :** Localisation du site de mesure a Medea (Halle de technologie).

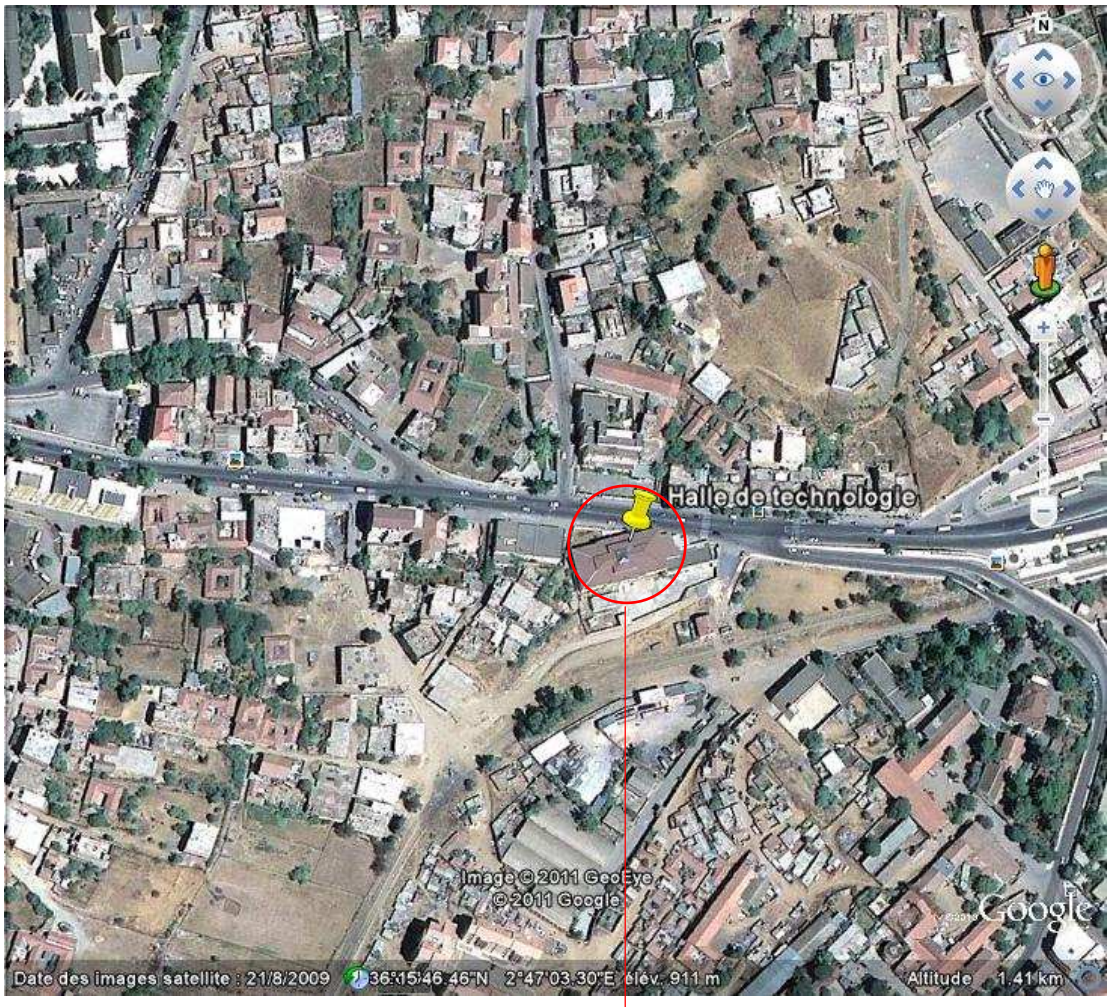


**Figure V.1 :** Localisation du site de mesure à Médéa (Halle de technologie).




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

## V.2 Mode de prélèvement :

En fonction des moyens disponibles, nous avons opté pour un prélèvement à débit moyen avec tête spécifique pour les particules fines (PM10), ce mode d'échantillonnage permet donc la collecte des particules fines de granulométrie inferieure à 10µm.

Le dispositif expérimental utilisé est illustré en figure V.3. Il s'agit d'une ligne d'échantillonnage classique qui se compose d'une tête PM10 dirigée vers la route, débitmètre et d'une pompe à vide. Cette dernière ne nécessite pas une maintenance spéciale est peut être utilisée sans risque pendant plusieurs jours.

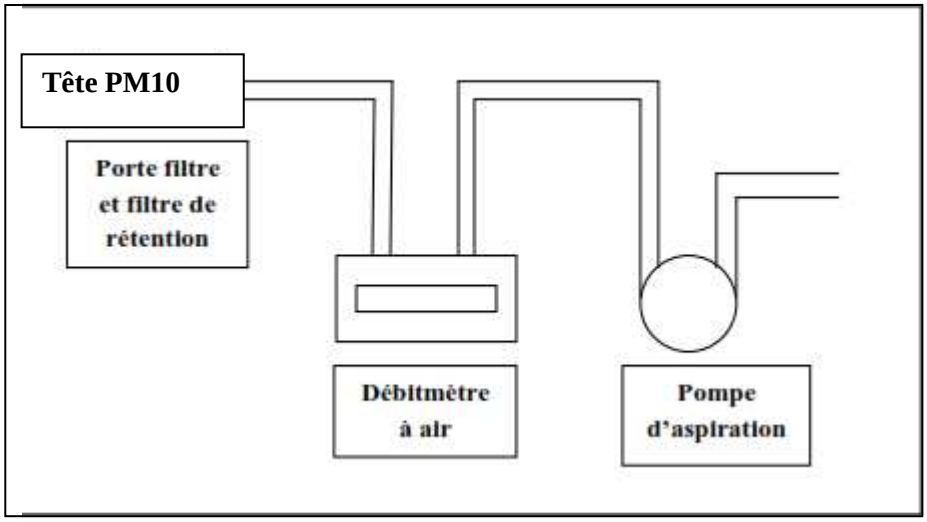



**Figure V.3 :** schéma de prélèvement des particules fines.

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

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

Les filtres utilisés pour la rétention de particules sont :

- Les filtres sont en ester de cellulose 47 mm (figure V.4).

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



(a)



(b)

**Figure V.4 :** filtres en ester de cellulose [(a) filtre blanc, (b) filtre avec poussières].

## V.3. Extraction et analyse des composantes acides :

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

L'extrait est filtré à travers un filtre membrane de porosité 0,45 µm puis stocké à 4 °C jusqu'à l'analyse chimique. Le stockage à basse température est nécessaire pour prévenir la perte des espèces semi volatiles comme le nitrate d'ammonium [89, 94, 95].

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

### V.3.1. Dosage des sulfates par spectrophotomètre UV visible :[96,97]

**1. Objet**

L'objet de la présente est de décrire la détermination des sulfates par spectroscopie.

**2. Domaine d'application**

Cette méthode de dosage s'applique aux eaux de distribution, souterraines et de surface.

**3. Principe**

Les ions sulfates sont précipités et dosés à l'état de sulfate de baryum suivant la réaction :

$BaCl_2 + SO_4^{2-} \dashrightarrow BaSO_4 + 2Cl^-$

**4. Échantillonnage**

Effectuer des prélèvements dans des bouteilles en verre ou en polyéthylène et conserver à 4°C à une période n'excédant pas les 7 jours (voir INQ-LAB 05).

**5. Méthode de travail**

**5.1 Réactifs et matériel**

- ✓ **Réactifs**

**a) Solution stabilisante**

Dans une fiole jaugée de 1000 ml, mettre 100 ml d'eau distillée, ajouter successivement 60 ml d'acide chlorhydrique pur (HCl : d= 1.19), 200 ml d'éthanol ($C_2H_5OH$), 150 g de chlorure de sodium (NaCl) et 100 ml de glycérol ; compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

Cette solution se conserve deux semaines en flacon brun à 4°C.

**b) Solution de chlorure de baryum ($BaCl_2$) à 0.01N**

Peser 150g de chlorure de baryum (BaCl2, ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique ; dans une fiole de 1000ml et compléter jusqu'au trait de jauge.

Cette solution se conserve deux semaines en flacon brun à 4°C.

**c) Solution mère de sulfates à 1 g/l à partir de sulfate de sodium ($Na_2SO_4$)**

Peser 1,479 g de sulfate de sodium ($Na_2SO_4$), la mettre dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

La solution se conserve pendant 2 mois si elle est mise à l'abri de la lumière dans un flacon brun à 4°C.

✓ **Matériel**

- Matériel courant de laboratoire (fioles, pipettes, béchers …)
- Spectrophotomètre UV/Visible
- Agitateur magnétique

**5.2 Traitement des échantillons**

✓ Pas d'application.

**5.3 Partie expérimentale**

✓ **Préparation des échantillons.**

Les échantillons troubles ou colorés doivent passer par un filtre de 0.45 µm.

Enregistrer la gamme dans le spectrophotomètre à la longueur d'onde µ 420 nm

✓ **Dosage**

Procéder comme décrit à la calibration en effectuant un essai à blanc en suivant le même mode opératoire en utilisant les mêmes quantités de réactif mais en employant le même volume approprié d'eau distillée à la place de la prise d'essai.

**5.4 Mesures et calcul du résultat**

**5.5 Enregistrement du résultat**

Les résultats sont retranscrits sur le cahier de poste puis enregistrés dans la trame informatique.

**6. Contrôle de qualité**

Contrôle de la concentration d'une solution comme contrôle de qualité.

Un contrôle de qualité est utilisé afin de vérifier la dérive de l'équipement ou un dysfonctionnement en cours de série. A cette fin, une solution de contrôle de concentration connue est analysée au moins une fois par série.

Si la valeur observée sort des limites définies sur la carte de contrôle correspondante, une action corrective est prise.

**7. Mesure de sécurité**

**7.1 Sécurité et hygiène**

- ✓HCl : corrosif.
- ✓C2H5OH : toxique et inflammable.

**7.2 Protection de l'environnement**

- ✓Pas de protection

**8. Remarque**

- ✓Toujours utiliser des cuvettes propres et en très bon état. Les cuvettes sales, rayées ou endommagées conduisent à des mesures inexactes.
- ✓Veiller à agiter avant chaque mesure.
- ✓Ajouter au fur et à mesure la solution de BaCl2 dans chaque bécher et non à la fois.
- ✓Après ajout de la solution de BaCl2 couvrir le bêcher à l'aide d'un couvercle propre (exp : couvercle de la boite de pétri) afin d'éviter quelques pertes et quantifier l'échantillon dans l'immédiat.

**V.3.2. Dosage des nitrates par spectrophotomètre UV visible :**[98,99]

**1. Objet :**

Cette méthode d'essai a pour objet le dosage spectrométrique des nitrates par la méthode au salicylate de sodium.

**2. Domaine d'application :**

Cette méthode est applicable pour le dosage des nitrates dans les eaux de distribution, souterraines et de surface.

**3. Principe :**

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

**4. Echantillonnage :**

Les échantillons sont prélevés dans des bouteilles en verre et doivent-être analysés dés que possible après leur prélèvement. Ils sont conservés entre 1 et 5 °C (voir INQ-LAB 05).

**5. Méthode de travail**

**5.1. Réactifs et matériel**

- ✓**Réactifs**

**a) Solution de Salicylate de Sodium à 0.5%**

Dissoudre 0.5 g de salicylate de sodium dans de l'eau et compléter à 100 ml avec de l'eau distillée. Conserver dans une bouteille en verre ou en polyéthylène. Préparer cette solution chaque jour au moment de l'emploi.

**b) Solution d'hydroxyde de Sodium à 30%.**

Dissoudre 30 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau et compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.

**c) Solution de tartrate double de sodium et de potassium**

Dissoudre 400 g d'hydroxyde de sodium dans une fiole de 1000 ml, ajouter 60 g de tartrate double de sodium et potassium, laisser refroidir et compléter avec de l'eau distillée.

Conserver dans un flacon en polyéthylène.

**d) Acide sulfurique (H2SO4) concentré.**

**e) Solution mère de nitrate à 1000 mg/l**

Dissoudre 1.37 g de nitrate de sodium dans de l'eau et compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

**f) Solution fille étalon de nitrate 10 mg/l**

Diluer 10 ml de la solution mère à 1000 mg/l et compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

- ✓ **Matériel**
- ✓ Balance analytique de laboratoire précision 0.1 µg ;
- ✓ Capsules de 100 ml ;
- ✓ Pipettes 10ml, 5ml, 2ml, 1ml ;
- ✓ Poires à pipeter ;
- ✓ Etuve pour séchage ;
- ✓ Spectrophotomètre UV-Visible.

### 5.2. Traitement des échantillons

- ✓ Pas d'application.

### 5.3. Partie expérimentale

- ✓ **Etablissement de la courbe d'étalonnage**

Dans une série de capsules de 100 ml introduire successivement :

Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415nm, construire la courbe d'étalonnage.

- ✓ **Dosage**

- Introduire 10ml d'eau à analyser
- Ajouter 3 gouttes de la solution d'hydroxyde de Sodium à 30% **(b)** ;
- Ajouter 1 ml de solution de Salicylate de sodium à 0.5 % **(a)** ;
- Evaporer à sec au bain marie ou à l'étuve 75 - 88°C ;
- Prendre le résidu avec 2 ml d'acide sulfurique concentré **(d)** ;
- Laisser reposer 10 minutes ;
- Ajouter 15 ml d'eau distillée ;
- Ajouter 15 ml de tartrate double de sodium et de ^potassium **(c)**;
- Faire la lecture au spectromètre UV-Visible à la longueur d'onde de 415 nm.

**5.4. Mesures et calcul du résultat**

Les résultats sont affichés directement par le spectromètre UV-Visible en mg/l des nitrates.

**5.5. Enregistrement du résultat**

Les résultats sont retranscrits sur la feuille des résultats puis dans une trame informatique.

**6. Contrôle de qualité :**

Contrôle de la concentration d'une solution comme contrôle de qualité. Si la valeur observée sort des limites définies sur la carte de contrôle correspondante, une action corrective est prise.

**7. Mesure de sécurité :**

**7.1. Sécurité et hygiène**

- ✓Travailler sous hotte.
- ✓Port de gant.
- ✓Lunettes de protection.

**7.2. Protection de l'environnement**

- ✓Pas d'application**.**

**8. REMARQUES**

- ✓Au cas où les concentrations en nitrates s'avèrent excessives durant la lecture des résultats, procéder à la dilution nécessaire.

**V.3.3. Dosage des chlorures par méthode tétrimétrique:**[100,101]

**1. Objet**

L'objet de la présente prescrit une méthode tétrimétrique pour le dosage des chlorures dissous dans l'eau (méthode de Mohr).

**2. Domaine d'application :**

Cette méthode est applicable pour le dosage des chlorures dans les eaux de distribution, souterraines et de surface.

**3. Principe :**

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

**4. Echantillonnage :**

Les échantillons sont prélevés dans des bouteilles en polyéthylène (voir INQ-LAB 05).

**5. Méthode de travail :**

**5.1. Réactifs et matériel**

- ✓ **Réactifs**

**a) Solution de nitrate d'argent (AgNO3) à 0,02 mol/l**

Dissoudre dans l'eau 3.3974 g de nitrate d'argent (AgNO3) séchés au préalable à 105 °C et compléter à 1000 ml dans une fiole jaugée.

Si la solution est conservée à l'obscurité dans une bouteille en verre brun munie d'un bouchon en verre, elle reste stable pendant plusieurs mois. La solution est étalonnée avec 10 ml d'une solution étalon de référence de chlorure de sodium (NaCl)

**b) Solution d'indicateur de chromate de potassium (K2CrO4) à 100 g/l**

Dissoudre 10 g de chromate de potassium (K2CrO4) dans l'eau et diluer à 100 ml.

**c) Solution étalon de chlorure de sodium (Na Cl) à 0.02 mol/l**

Dissoudre 1.1688 g de chlorure de sodium (Na Cl) séchés au préalable à 105°C et compléter à 1000 ml d'eau distillée.

**d) Solution d'acide nitrique (HNO3) à 0.1 mol/l**

Cette solution doit-être conservée dans un flacon en verre et elle est stable indéfiniment. Utilisée pour réajuster un pH supérieur à 9.5.

**e) Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0.1 mol/l**

Dissoudre 4 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans l'eau et compléter à 1000 ml.
Solution utilisée pour réajuster un pH inférieur à 5.

**f) Carbonate de calcium (CaCO3) ou mono hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO3) en poudre**

✓**Matériel**

- Burette ;
- Capsules en porcelaine de 100 ml ;
- Pipettes ;
- Fioles ;
- Bécher.

### 5.2. Partie expérimentale

✓**Dosage**

Introduire 100 ml de l'échantillon dans une capsule en porcelaine blanche ou dans une fiole ou dans un bêcher conique, placé sur un fond blanc.
Ajouter 1 ml d'indicateur de chromate de potassium **(b)** et titrer la solution par addition goutte à goutte de solution de nitrate d'Argent jusqu'à ce que la solution prenne une couleur rougeâtre. Après addition d'une goutte de solution de Chlorure de Sodium cette coloration doit disparaître.

- **Essai à blanc**

Titrer une solution à blanc en utilisant 100 ml d'eau distillée à la place de l'échantillon pour essai. La valeur de l'essai à blanc ne devrait pas dépasser 0.2 ml de Nitrate d'Argent **(a)**, dans le cas contraire, vérifier la pureté de l'eau.

### 5.3. Expression des résultats

La concentration en chlorure PCl exprimée en milligrammes par litre, est donnée par formule

$$P_{Cl} = \frac{(V_S - V_b)}{Va} \quad C\ f$$

- Où
- **$P_{Cl}$** : est la concentration en milligramme par litre de chlorure.

- **Va :** est le volume, en millilitres de l'échantillon pour essai (maximum 100 ml ; les dilutions doivent être prises en compte).

- **$V_b$:** est le volume, en millilitres de solution de Nitrates d'Argent utilisée pour le titrage de du blanc.

- **Vs:** est le volume, en millilitres de solution de Nitrates d'Argent utilisée pour le titrage de du l'échantillon.

- **C:** est la concentration réelle exprimée en moles d'AgNO3 par litre, de la solution de Nitrate d'Argent.

- **f :** est le facteur de conversion f=35453 mg/mol

Donner le résultat à 1 mg/l près, avec seulement 3 chiffres significatifs.

**6. CONTROLE DE QUALITE**

Contrôle de la concentration d'une solution de chlorures à 500 mg/l:

Si la valeur observée sort des limites définies sur la carte de contrôle correspondante, une action corrective est prise.

**7. MESURE DE SECURITE**

**7.1. Sécurité et hygiène**

Lors de l'utilisation des réactifs chimiques, il est indispensable de disposer d'une protection oculaire, de masque, de vêtement de protection et d'extracteur d'air au laboratoire. Ces réactifs ne doivent jamais être pipetés à la bouche

**7.2. Protection de l'environnement**

✓Pas d'application

**8. REMARQUES**

- ✓ Si le pH de l'échantillon n'est pas compris entre 5 et 9.5, ajuster le pH en utilisant soit la solution d'acide nitrique **(d),** soit la solution d'hydroxyde de sodium **(e)**, selon le cas, et noter le volume requis.
- ✓ S'il ya des ions ammonium dans l'échantillon à des concentrations supérieures à 10 mg/l, ajuster le pH entre 6.5 et 7.
- ✓ Ajuster le pH sur une partie aliquote, puis en prélever une autre et, cette fois-ci, sans mesurer le pH, ajouter les mêmes quantités de solutions d'acide/hydroxyde.
- ✓ Si le pH est inférieur à 5, et pour améliorer la capacité du tampon, il peut-être utile d'ajuster le pH à l'aide de carbonate de calcium ou d'hydrogénocarbonate de sodium **(f)**. La quantité ajoutée devra être choisie de façon qu'un résidu de carbonate reste dans l'échantillon après dosage.

# CHAPITRE VI

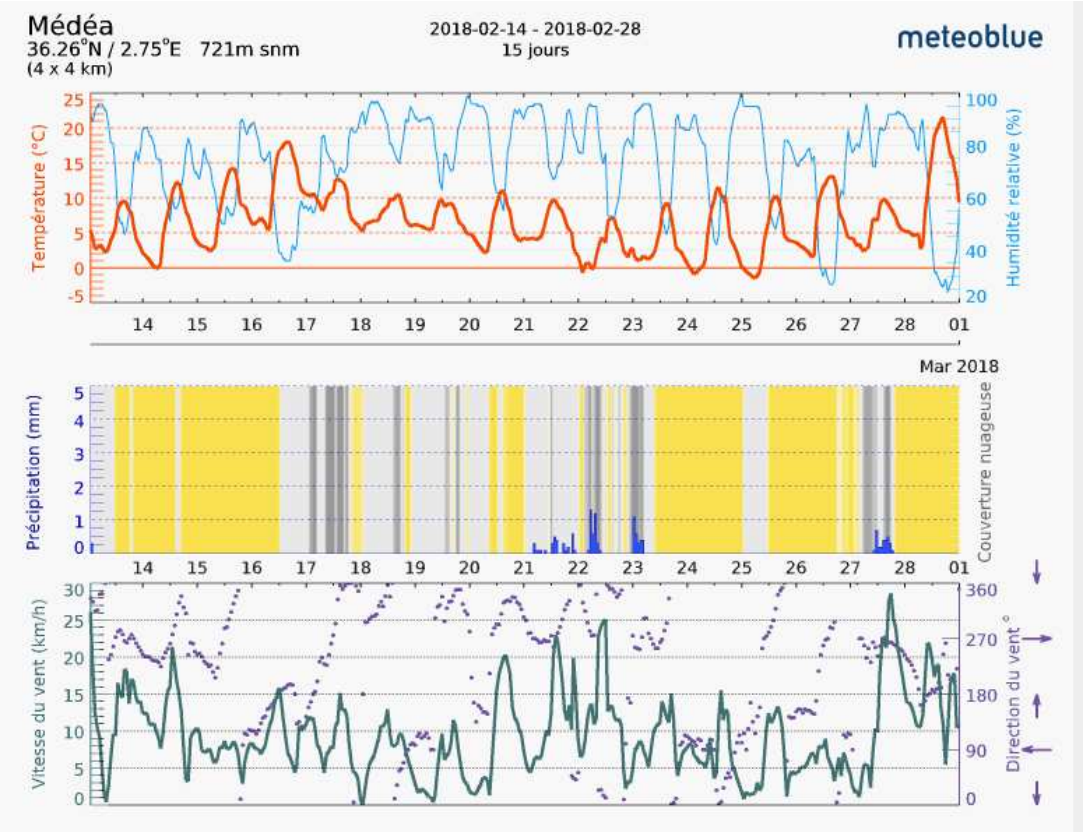
# RESULTATS ET DISCUSSIONS

## VI. Résultats et discussions :

Dans ce chapitre nous allons présenter les variations des teneurs en particules fines collectées au cours de la campagne d'échantillonnage ainsi que la composition en nitrates, sulfates et chlorures dans la masse des poussières prélevées.

La campagne d'échantillonnage des particules fines a été effectuée entre le 18-02-2018 et le 13-03-2018. Durant cette période le nombre de filtres collectés était 17 au total.

Au cours de la période l'échantillonnage, des enregistrements relatifs aux conditions météorologiques ont été effectués. Nous résumons quelques informations sur conditions climatiques dans les figures ci-dessous :



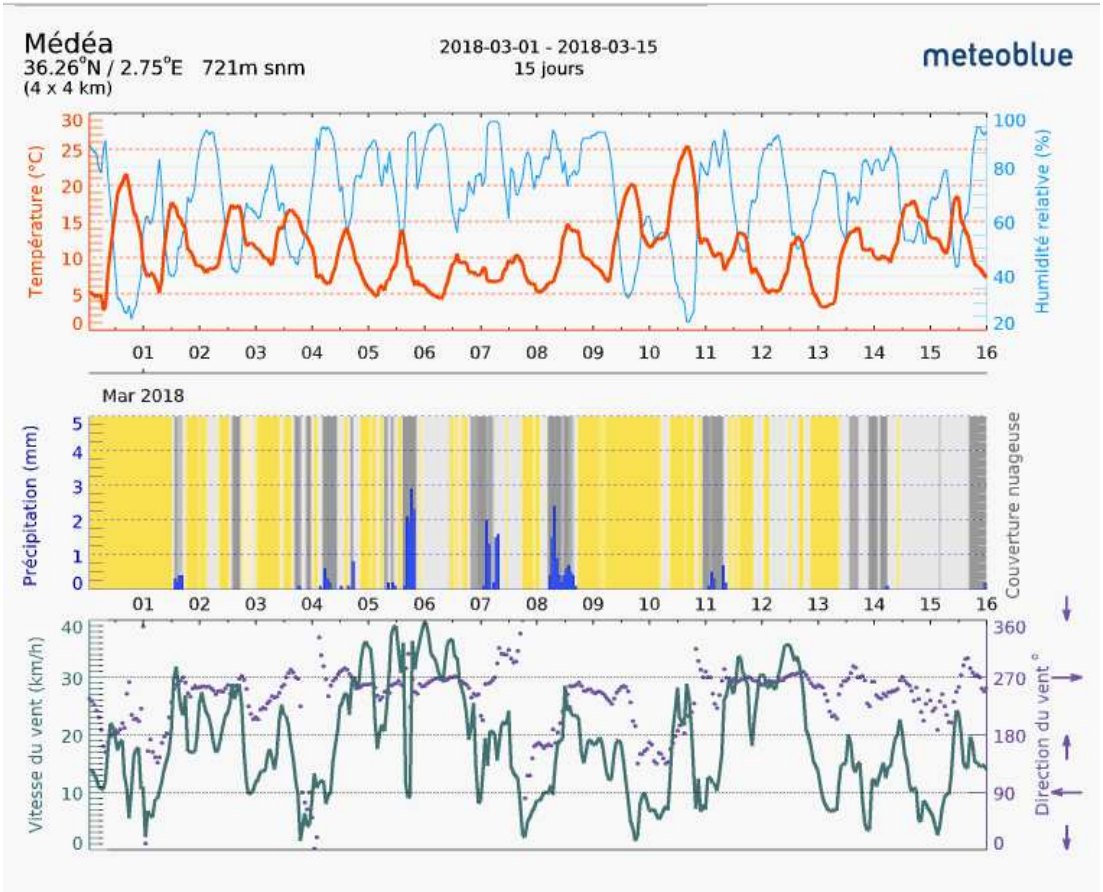



**Figure VI.1 : Conditions climatiques au cours de la période d'échantillonnage**

Nous remarquons qu'au cours de la période d'échantillonnage, la quantité de pluie enregistrée variait de 0,5 à 3 mm et la vitesse des vents variait en moyen entre 1 et 40 km/h.

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

**La température et le rayonnement :**

Les influences saisonnières favorisent la transformation des polluants. De basses températures favorisent la stagnation des polluants primaires, alors qu'à l'inverse des températures plus importantes combinées à un rayonnement solaire sont plus favorables à la réaction photochimie.

**L'humidité :**

Elle joue un rôle primordial lors des processus de dépollution de l'air par l'action des précipitations. Néanmoins, l'humidité en relation avec la nébulosité joue aussi un rôle en réduisant le rayonnement solaire et limite ainsi les processus photochimiques que.

### VI.1. Etude des concentrations des particules fines:

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

**Tableau VI.1:** Les teneurs en particules fines (µg/m$^3$) en fonction des dates de prélèvements.

| Echantillons N° | Date de prélèvement | Poids Particules fines (mg) | Volume d'air aspiré (m$^3$) | Concentration Particules fines (µg/m$^3$) |
|---|---|---|---|---|
| **1** | 18-19/02/2018 | 22 ,5 | 1584 | 14,20 |
| **2** | 19-20/02/2018 | 17,6 | 1584 | 11,11 |
| **3** | 20-21/02/2018 | 25,8 | 1584 | 16,29 |
| **4** | 21-22/02/2018 | 55,4 | 1584 | 34,97 |
| **5** | 24-25/02/2018 | 65,9 | 1584 | 41,60 |
| **6** | 25-26/02/2018 | 45,3 | 1584 | 28,60 |
| **7** | 26-27/02/2018 | 23,8 | 1584 | 15,03 |
| **8** | 27-28/02/2018 | 43,1 | 1584 | 27,21 |
| **9** | 28/02à01/0 3/2018 | 24,9 | 1584 | 15,72 |
| **10** | 03-04/03/2018 | 38 | 1584 | 23,99 |
| **11** | 04-05/03/2018 | 39,6 | 1584 | 25,00 |
| **12** | 05-06/03/2018 | 11,1 | 1584 | 7,01 |
| **13** | 06-07/03/2018 | 15,4 | 1584 | 9,72 |
| **14** | 07-08/03/2018 | 50,9 | 1584 | 32,13 |
| **15** | 10-11/03/2018 | 15,9 | 1584 | 10,04 |
| **16** | 11-12/03/2018 | 13,4 | 1584 | 8,46 |
| **17** | 12-13/03/2018 | 25,7 | 1584 | 16,22 |

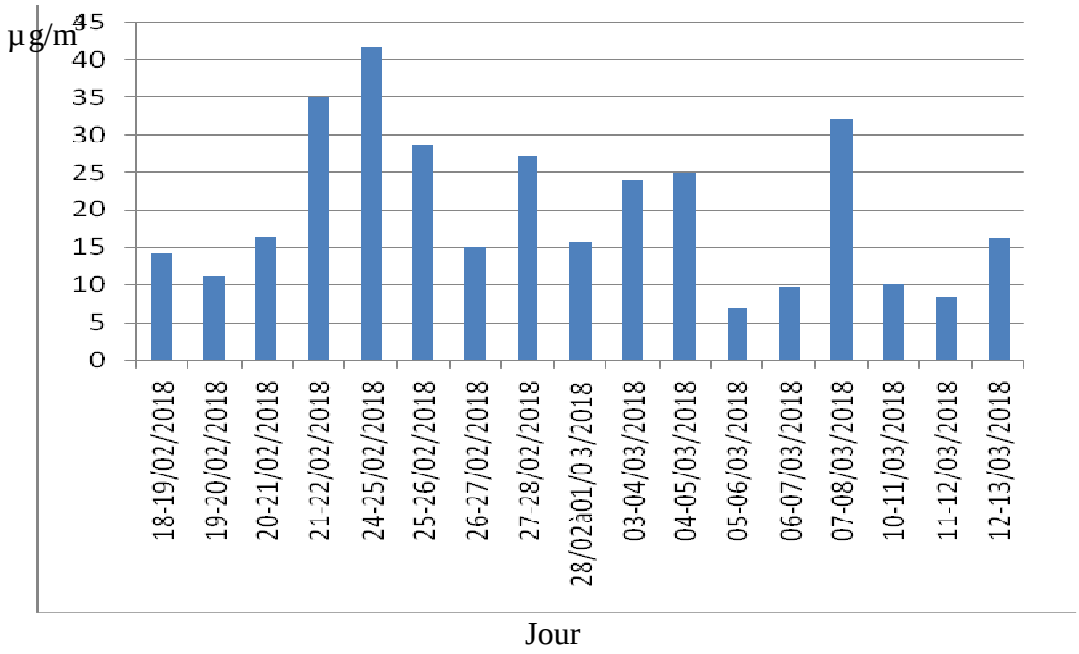



**Figure VI.2 :** variation des teneurs en TSP en fonction de la période de prélèvement.

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

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

La teneur moyenne s'élève à 19,84 µg/m$^3$ et le maximum a atteint 41,60 µg/m$^3$

**Tableau VI .2:** Teneurs moyennes et extrêmes des particules fines mesurées à Médéa

| | |
|---|---|
| Maximum | 41,60 |
| Moyenne | 19,84 |
| Minimum | 7,00 |

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

Un examen de la figure.2 permet de constater que les teneurs en particules fines sont élevées lors des prélèvements n° 4, 5, 6 et 14 correspondant aux journées du 21-22/02/2018, 24-25/022018, 25-26/02/2018, 07-08/03/2018 avec des concentrations moyennes de 34,97 ;

41,60 ; 28,60 ; 32,13µg/m3 respectivement. La majorité de ces fortes concentrations sont enregistrées dans les journées ensoleillées (absence de la précipitation).

Les faibles concentrations ont été observées lors des prélèvements n° 12 ; 13 ; 15 ; 16 correspondant aux journées du 05-06/03/2018, 06-07/03/2018, 10-11/03/2018 ;11-12/03/2018 avec des teneurs de 7,01 (valeur minimale) ; 9,72 ; 10,04 et 8,46 $\mu g/m^3$ respectivement.

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

En plus ils s'agissent des particules fines issues majoritairement du trafic routier, celles-ci séjournent sur plusieurs jours dans l'atmosphère de façon que le week-end on prélève les particules « âgées » et les particules d'émission récente. Par ailleurs, il faut noter que les charges en particules fines sont dues pour 1/3 à 1/4 de leur masse à des aérosols secondaires ($NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $NH_4^+$,...) qui se forment loin des sources des précurseurs et qui sont donc indépendantes de l'intensité du trafic routier.

## I.2. Ampleur de la pollution et comparaison avec les normes algériennes et internationales :

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

Les tableaux suivants donnent les différentes normes relatives aux concentrations moyennes annuelles ou journalières des TSP et PM10.

**Tableau VI.3:** Norme réagissant les teneurs en TSP.

| ays | **Valeur limite en**(µg/m3) | Référence |
|---|---|---|
| USA et Canada | 150 moyennes journalières (24h) | [102] |
| Allemagne | 150 moyennes journalières (24h) | [103] |
| OMS (jusqu'à1996) | 120 moyennes journalières (24h) | [104] |
| CE | 150 moyennes journalières (24h) | [105] |
| | 40-60 pour les fumées noires | |

**Tableau VI.4 :** Norme et valeurs guides régissant les particules fines (PM10)

| **Pays** | Valeur limite en (µg/m3) | Référence |
|---|---|---|
| Etats-Unis | - 150 maximums journaliers (P99 sur 3 ans).<br>- 50 moyennes annuelles de teneurs journalières (sur 3 ans). | [106] |
| Union européenne (jusqu'à 2010). | - 50 limites journalières à ne pas dépasser plus de 7 fois par ans<br>- 20 moyennes annuelles | [107] |
| Suisse. | - 50 moyennes sur 24 heures.<br>- 20 moyennes annuelles | [108] |
| Suède | - 100 (P98 de moyennes sur 24h) | [109] |
| OMS (PM10) | - 50 moyennes sur 24 heures.<br>- 20 moyennes annuelles | [110] |
| Algérie | - 80 valeurs limite (moyenne annuelle)<br>- 50 objectifs de qualité | [111] |

A travers ces différentes données nous ne constatons que la teneur moyenne des particules fines dans notre site, qui s'élève à une moyenne de 19.84 µg/$m^3$ reste globalement inférieur aux normes fixées. La valeur guide recommandée par l'OMS de 120 µg/$m^3$ n'a pas été atteint (figure VI.3). Il faut signaler que la moyenne trouvée est faite sur un nombre d'échantillon faible et que pour avoir une moyenne représentatif il faut plus d'échantillon.

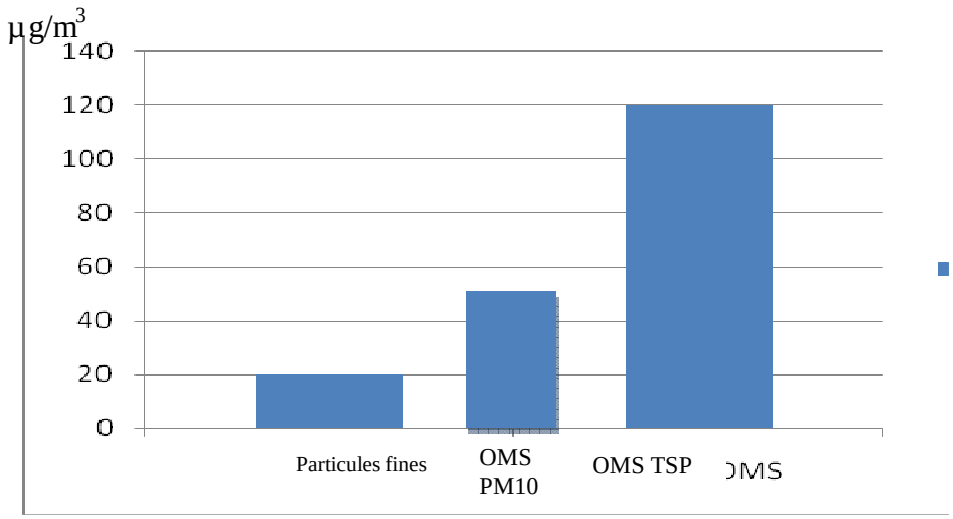



**Figure VI.3 :** Comparaison des résultats aux normes OMS (µg/m$^3$).

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

**Tableau VI.5 :** Teneurs atmosphériques en TSP mesurées dans certaines villes

| Villes | Teneurs en TSP (µg/m3) | Observation | Référence |
|---|---|---|---|
| Québec | -60(moyenne annuelle<br>-100(moyenne annuelle) | -site semi-urbaine<br>-site urbaine | [102]<br>[102] |
| Lille | -128 (moyenne annuelle) | -site urbaine à circulation moyenne | [112] |
| Marseille | -128 (moyenne annuelle) | -site urbaine | [113] |
| Paris | -101 (moyenne annuelle)<br>-47.49 (moyenne trimestrielle) Janv , fév, mars 1992<br>-45 moyennes | -site urbaine<br>-site urbaine<br>-site urbaine | [114]<br>[114]<br>[114] |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | mensuelles, mars 1993 | | |
| Berlin | 64 (moyenne annuelle) | site urbaine | [103] |
| Ruhr Allemagne | 80 (moyenne annuelle) | site urbaine et industrielle | [109] |
| Alger centre | 49.1 (moyenne sur 5 mois) | site urbaine | [115] |
| Cinq-maison | 73.4 (moyenne sur 3 mois) | site périurbaine | [115] |
| Médéa 2007 | 134.74 (moyenne sur deux mois) | site de proximité | [116] |
| Médéa 2011 | 123.95 (moyenne sur deux mois) mars-avril 2011 | site de proximité | [117] |
| Médéa 2015 | 83.85 (moyenne sur deux mois) février-mars 2015 | Site de proximité | [118] |
| Médéa 2016 | 223.77 (moyenne sur un mois février 2016) | Site de proximité | [119] |
| Médéa 2018 | 19,84 (moyenne sur deux mois) février-mars 2018 | Site de proximité | Présente étude |

La comparaison entre les teneurs en particules fines mesurées à Médéa et celles relevées dans certaines villes de plus ou moins grandes envergures présentée en tableau VI.5, montre qu'à , au cour de la période d'échantillonnage, n'accuse pas une forte pollution par les particules fines par rapport à celle mesurée dans les grandes villes européens comme Paris et Berlin qui sont quand même des villes de grandes tailles (trafic routier plus importante, activité industrielles plus importantes, etc…). Ces villes présentent toute fois l'avantage

d'avoir un climat pluvieux qui participe au lessivage des particules et à l'atmosphère, ce qui n'est pas le cas dans notre pays.

On note aussi que les teneurs en particules fines mesurées à Médéa est aussi faible par rapport à celle mesurée à Alger (Alger centre et Cinq-maison). Cela est dû probablement à la déférence des facteurs météorologique durant la période de prélèvement entre Médéa et Alger (température, humidité, précipitation…etc.) et au type du site (urbain ou trafic).

Les teneurs en TSP mesurée dans le même site de prélèvement (Médéa 2007, Médéa 2011 et Médéa 2015), donnent une moyenne de 141,57 $\mu g/m^3$. Il a été estimé aussi que les teneurs en PM10 représentent 40% des teneurs en TSP ce là implique que les particules fines au cours de cette période étaient de 56.63 $\mu g/m^3$. C'est une teneur plus élevée que la moyenne trouvée dans la présente étude mais aussi inférieur à la norme Algérienne de 80 $\mu g/m^3$. Cet écart et aussi due à la différence de période de prélèvement (hiver et printemps), à la différence des facteurs météorologique d'une année à une autre et à la nouvelle technologie utilisée pour la réduction des particules émis par les nouveaux véhicules.

### VI.2.1 Niveau de pollution de l'air par nitrates ; sulfates et les chlorures :

L'évaluation de la pollution acide consiste à déterminer les teneurs en sulfates, nitrates et chlorures dans les particules ainsi que leurs fractions massiques.

#### VI.2.1.1- Evaluation de la pollution atmosphérique par les sulfates véhiculés par les particules fines.

Le tableau VI.6 résume les teneurs en sulfates associés aux PM10 ainsi que leurs fractions.

Les résultats trouvés montrent qu'il y a une présence des sulfates dans les particules prélevées au cours de la période d'échantillonnage. Les valeurs enregistrées montrent bien des fluctuations temporelles qui sont due principalement aux variations des conditions climatiques et la densité du trafic routier au niveau du site étudié. La teneur moyenne calculée sur l'ensemble des prélèvements, était de 11,55 $\mu g/m^3$ avec un maximum et un minimum de 29,07 et 3,49 $\mu g/m^3$ respectivement. La vitesse du vent a une grande influence sur la turbulence de l'atmosphère et donc la dispersion des polluant d'où les niveaux très variables enregistrés. Les fréquences de précipitations contribuent aussi à la réduction des matières particulaires par le lavage de l'atmosphère et la réduction du phénomène de re-suspension des particules fines.

En général, les sulfates et même les nitrates qui sont des espèces ioniques, sont formés par voie secondaire, sous l'influence de l'intensité du rayonnement solaire, c'est-à-dire transformation photochimique des polluants gazeux $SO_2$ et $NO_2$ en composés particulaire de sulfate et nitrate. C'est pour ces raisons, dans le cas de fortes intensités solaires, ces ions augmentent [14, 37, 62 ]

La fraction des sulfates dans les particules fines collectées accuse une part légèrement faible avec une moyenne de 1.03% et un maximum qui a atteint 1.67%.

**Tableau VI.6 : les résultats du dosage de sulfates**

| N° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SO_2^-$ mg | 29,02 | 5,760 | 5,53 | 42,97 | 7,84 | 10,49 | 7,37 | 10,64 | 6,81 |
| % | 1,06 | 0,63 | 0,59 | 1,54 | 0,79 | 1,08 | 0,79 | 1,12 | 0,73 |
| µg /$m^3$ | 18,32 | 3,64 | 3,49 | 27,13 | 4,95 | 6,62 | 4,66 | 6,72 | 4,30 |
| N° | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| $SO_2^-$ mg | 38,55 | 6,96 | 7,81 | 35,13 | 10,63 | 9,40 | 46,05 | 29,98 | |
| % | 1,39 | 0,76 | 0,84 | 1,29 | 1,09 | 1,01 | 1,67 | 1,08 | |
| µg /m3 | 24,34 | 4,39 | 4,93 | 22,18 | 6,71 | 5,94 | 29,07 | 18,93 | |

### VI.2.1.2- Evaluation de la pollution atmosphérique par les nitrates véhiculés par les particules fines.

Les résultats d'analyse des nitrates dans les particules fines ainsi que leurs fractions, sont présentés dans le tableau VI.7. La valeur moyenne mesurée sur les différents filtres collectés au cours de la campagne d'échantillonnage était de 1.28µg/m3 avec un maximum qui a atteint 4.97 µg/$m^3$.

**Tableau VI.7**.Les résultat du dosage des nitrates

| N° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NO_3$ mg | 2,57 | 0,13 | 1,06 | 7,87 | 3,83 | 2,40 | 2,13 | 1,82 | 0,75 |
| % | 0,094 | 0,014 | 0,12 | 0,28 | 0,39 | 0,25 | 0,23 | 0,19 | 0,08 |
| µg /$m^3$ | 1,62 | 0,08 | 0,67 | 4,97 | 2,42 | 1,51 | 1,34 | 1,15 | 0,47 |
| N° | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NO_3$ mg | 3,90 | 0 | 0,49 | 2,12 | 1,17 | 2,17 | 0 | 2,10 | |
| % | 0,14 | 0 | 0,05 | 0,08 | 0,12 | 0,23 | 0 | 0,08 | |
| µg /$m^3$ | 2,46 | 0,00 | 0,31 | 1,34 | 0,74 | 1,37 | 0,00 | 1,33 | |

Selon les résultats trouvés, on constate que la fraction des nitrates dans les particules fines est très sept fois moins que les sulfates. La moyenne calculée a donné une valeur de 0.14% avec un maximum de 0.39%. Donc les particules fines sont moins riches en nitrates qu'en sulfates, cela est dû à la nature du carburant le plus utilisé au niveau de la ville de Médéa et la composition des émissions générées par les véhicules qui passent au niveau du site d'étude. Ainsi la composante acide (sulfates et nitrates) des particules atmosphériques mesurée au niveau de ce site urbain à Médéa est bien confirmée. Plusieurs recherches dans le monde ont montré une telle présence avec des fractions variables dans les particules fines [63 et 64]. Ces fractions accentuent sans doute le pouvoir toxique des particules fines.

Dans le site d'étude, le rapport sulfate/nitrates s'élève à 7. Dans des études effectuées au Canada, ce rapport s s'élève à environ 2.4. Dans les deux cas on constate que la teneur des sulfates est toujours supérieure à la teneur des nitrates [63]

En conclusion on peut dire que les teneurs trouvées en sulfates et nitrates sont globalement faibles. Cela est du au fait que le pétrole et gaz naturel algériens ne sont pas riches en soufre et il n'y a pas aussi l'utilisation du charbon comme combustible pour le chauffage. Donc l'apport du sulfate par voie secondaire (transformation photochimique de $SO_2$ et $SO_4^{2-}$) ne devrait pas être important.

Pour situer notre site d'étude, par rapport à d'autres pays, en terme de pollution acide, une comparaison des teneurs enregistrées dans d'autres villes est présentée dans le tableau VI.8

La comparaison montre qu'au niveau du site étudié, la teneur en sulfates trouvée est supérieure aux concentrations mesurées à Paris, Pays bas Lewes et Toulouse et elle est inferieure aux valeurs trouvée en Corée et Paris centre.

En ce qui concerne les concentrations en nitrates, la moyenne mesurée est inférieure aux valeurs enregistrées aux Pays bas, Portugal et Toulouse et elle est et supérieure aux moyennes trouvées au Canada et Lewes.

**Tableau VI.8** : teneurs en sulfates et nitrates mesurées dans certaines villes.

| Région | $SO_4^-$ ($\mu g/m^3$) | $NO_3^-$ | Observations | Réf. |
|---|---|---|---|---|
| | PM10 | PM10 | | |
| Site d'Ivry Paris | 6 | 2.2 | Baulieu sud de Paris | [67] |
| Centre de Paris | 12.3 | | Site urbain | [68] |
| Pays bas | 3.7 | 2.1 | Site urbain | [51] |
| Centre Porto, Portugal | 7.2 | 3 | Site urbain | [69] |
| Lewes à coté de la côte atlantique | 6.6 | 6.3 | - | [70] |
| Toulous | 3.1 | 3.4 | Site urbain | |
| Edmonton (Canada) | 1.6 | 0.7 | Site urbain | [63] |
| Site au Nord Américain | 7 | 2.3 | - | 19 |
| Corée | 12.1 (TSP) | 1.8 (TSP) | Site marin | [53] |

### VI.2.1.3- Etude des chlorures atmosphériques

Généralement les chlorures trouvés dans la couche troposphérique basse sont liés aux embruns marins [24, 69, 73]. Il a été montré qu'en zone proche des cotes, les aérosols marins peuvent influencer sur la composition chimique des particules atmosphériques acides. Cette influence est due à la transformation des particules de NaCl véhiculées par les embruns marins en HCl et formation de $NaNO_3$. Cette réaction de perte de $Cl^-$ dans l'aérosol particulaire est connue dans la littérature anglo-saxonne sous le nom de « $Cl^-$ loss reaction » [22-24].

Le tableau VI.9 résume les teneurs atmosphériques moyennes des chlorures mesurés dans les particules fines.

**Tableau VI.9**.Les résultats du dosage des chlorures

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cl^-$ mg | 22,44 | 5,217 | 4,704 | 31,68 | 6,53 | 9,88 | 5,58 | 8,29 | 7,08 |
| % | 0,82 | 0,56 | 0,50 | 1,14 | 0,66 | 1,02 | 0,60 | 0,87 | 0,76 |
| µg /m3 | 14,17 | 3,29 | 2,97 | 20,00 | 4,12 | 6,24 | 3,52 | 5,23 | 4,47 |
| | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cl- mg | 27,99 | 5,89 | 6,31 | 20,89 | 8,35 | 6,88 | 25,81 | 20,34 | 0 |
| % | 1,01 | 0,64 | 0,68 | 0,77 | 0,86 | 0,74 | 0,93 | 0,74 | |
| µg /m3 | 17,67 | 3,72 | 3,99 | 13,19 | 5,27 | 4,35 | 16,29 | 12,84 | |

Selon les résultats obtenus, les concentrations des chlorures mesurées dans les particules fines variaient de 2.7 à 20 µg/m$^3$. La moyenne calculée s'élève à 8.31 µg/m$^3$.

Les fractions massiques données dans le tableau indiquent que les chlorures associés aux particules varient d'un filtre à un autre avec une moyenne de 0.78% et un maximum de 1.14%.

Pour déterminer les sources des chlorures obtenus, est ce que ils proviennent essentiellement de l'aérosol marin ou sources anthropiques (trafic routier par exemple), il faut une étude sur les fractions des particules fines. Des études ont montré la présence du chlore dans les particules fines atmosphérique de l'air ambiant, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques chlorés, les dioxines et furanes. Ces composés sont des molécules qui persistent à la dégradation dans l'environnement et ils ont un effet très toxique sur la santé humaine.

L'examen des valeurs en chlores trouvées dans cette étude ont fait l'objet d'une comparaison par rapport à d'autres valeurs mesurées dans certaines villes dans le monde.

Cette comparaison a montré que la moyenne calculée est presque 3 fois supérieurs aux moyennes enregistrées sur les PM10 en Corée, Portugal, Japon et Mixico.

**Tableau VI.10 :** Teneurs en chlorures dans certaines villes dans le monde

| Région | $Cl^-$ (µg/m$^3$) | Observations | Réf. |
|---|---|---|---|
| Corée | 2.3 | Baulieu sud de Paris | [53] |
| Centre Oporto, Portugal | 2.1 | Site urbain | [69] |
| Kyushu (Japon) | 1.2 | Site rural | [57] |
| Tsushima (Japon) | | Site marin | [56] |
| Mexico | 3.2 | Site de proximité | [72] |
| Présente étude | 8.31 | Site de | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Médéa | | proximité | |

# CONCLUSION GENERALE

**Conclusion générale :**

L'étude réalisée présente la pollution de l'air ambiant par les particules fines mesurées dans un site urbain de proximité à Médéa et leurs compositions en sulfates, nitrates et chlorures.

Les résultats obtenus ont montré la présence des aérosols acides dans les particules collectées et ils nous ont permis d'évaluer l'ampleur de cette pollution acide dans l'air que nous respirons.

Les moyennes des teneurs en sulfates et nitrates relevés durant la périodes d'étude s'élèvent respectivement à 1,28 µg/$^{m3}$ et 11,.55 µg/$m^3$. En pourcentage massique, les sulfates et nitrates sont de 1.03% et 014% respectivement. Au total, la fraction acide en sulfates et nitrates elle représente environ 1.17%. Les faibles valeurs des sulfates trouvés dans les particules fines sont dues au fait que les combustibles utilisés au niveau de la ville de Médéa pour le transport et le chauffage sont dépourvus du soufre d'où des transformations secondaires faibles du dioxyde de souffre émis dans l'atmosphère. Les même constations sont relevées pour les nitrates dont les valeurs enregistrés sont faibles et comparables aux valeurs mesurées dans certaines villes dans le monde.

Dans la deuxième partie de l'étude nous avons évalué les chlorures dans les particules fines. Les teneurs moyennes observées dans les particules collectées sont relativement supérieurs à celles trouvées dans d'autres villes dans le monde. Les sources d'émission n'ont pas été très bien étudiées, suite aux faibles nombre d'échantillons prélevés. Mais généralement, dans le cas où on trouve des faibles teneurs en chlorures dans les particules fines prélevées à proximité des zones côtières, cela est dû au fait que l'aérosol marin (NaCl) réagit avec le $HNO_3$ de l'aérosol secondaire particulaire pour former le gaz HCl en diminuant ainsi le teneur des chlorures des les particules fines.

Globalement on peut conclure qu'au niveau du site urbain de proximité étudié à Médéa, la pollution par les aérosols acides dans les particules fines mesurées n'est pas fortement préoccupante. D'autres campagnes de mesures sont nécessaires pour mieux évaluer la pollution acide dans les particules fines.

# REFERENCES
# BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques :

[1] Chiron M., Quenel P. et Zmirau D. (1997). La pollution atmosphérique d'origine automobile et la santé publique. Poll. Atmos., janvier-mars, pp.41-52.

[2] Janssen N.A., Van Manson D.F.M., Vanderjagd K., Harsema H. and Hoek G. (1997). Mass concentration and elemental composition of airborne particulate matter at street and background locations. Atmos. Environ., vol 31, N° 8, pp. 41-52.

[3] Schroeder W.H. Dobson M., Kane D.M and Johnson N.D. (1987). Toxic trace elements associated with airborne particulate matter. J. Air. Pollut. Control. Assoc., 37, 11, pp.1267-1285.

[4] Dockery D.W., Pope C.A., Xu X., Spengler J.D. (1993). An association between air pollution and mortality in six US cities. N. Eng. J. Med, 329, pp.1753-1759.

[5] Poppe C.A., Thun M.J., Namboodira M. (1995). Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. Am. J. Respir. Crit. Care. Med., vol.151, N°3, pp.669-674.

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

[7] Spenglerl John D., Koutratis Petros, Dockery Douglas W., Raizenne Marc and Speize Frank E. (1996). Health effects of acid aerosols on North American children: air pollution exposures, Environ. Health Perspect., vol. 104, N° 5, may 1996.

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

[9] Miet K. (2008). Etude expérimentale de la dégradation hétérogène des composés Aromatiques Polycycliques (CAP) d'intérêt troposphérique, thèse de doctorat, spécialité chimie Analytique et environnement, Université Bordeaux I.

[10] Finlayson-Pitts, B.J. et Pitts Jr, J.N. (1986). Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques. New York, Wiley Interscience Editions, 1125 pp.

[11] Delmas, R., Mégie, G. et Peuch, V.H. (2005). Physique et chimie de l'atmosphère, Belin, 640 pp.

[12] Maouche W. (2012). Modélisation de la dispersion d'un polluant gazeux dans l'atmosphère, mémoire de magister en génie des procédés, option Environnement et Energies Renouvelables, Université Hassiba BEN BOUALI de Chlef, Faculté de Technologie.

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

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

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

[16] Bencharif Madani F. (2012). Mesure des PM10 et de leurs teneurs métalliques dans la ville de Constantine, mémoire de magister en chimie, option chimie analytique, physique et environnement, Université MENTOURI Constantine, Faculté des sciences exactes.

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

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

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

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

[21] Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (2001). Mesures de réduction des émissions de PM10. OFEFP, Berne-Suisse.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[35] Weijers, E.P., Sahan, E., Ten Brink, H.M., Schaap, M., Matthijsen, J., Otjes, R.P., Van Arkel, F. (2010). Contribution of secondary inorganic aerosols to $PM_{10}$ and $PM_{2.5}$ in the Netherlands; measurements and modelling results.

[36] Chow Judith C., Watson John G. and Lowenthal Douglas H. (1996). Sources and

chemistry of PM-10 aerosol in Santa Barbara country, Atmos. Environ. vol. 30. N° 9.

[37] Sweetand Clyde W., Donaldf F. (1998). Short communication summary and analysis of available $PM_{2.5}$ measurements in Illinois. Atmos. Environ. vol. 32. N° 6, pp.1129-1133.

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

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

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

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

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

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

[44] Alleman L.Y. (2008). PM10 metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. Atmospheric research, 96(4): p. 612-625.

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

[46] Stern Arthur (1976). Air pollutants, their transformation and transport. Volume 1, third edition, London.

[47] Megie G. (1988). Les modifications chimiques de l'atmosphère et leurs effets sur l'environnement. Poll. Atmos. Janvier-mars 1988, pp. 5-24.

[48] Stern C. (1986). Air pollution. vol.VI, Acad. press, London.

[49] Pun B.K. and Seigneur C. (2001). Sensitivity of particulate matter nitrate formation to precursor emissions in the California San Joaquin Valley. Environmental Science &

Technology 35, pp.2979-2987.

[50] Ten Brink H.M. Otjes R. Jongejan P. and Slanina S. (2007). An instrument for semi-contineous monitoring of the size-distribution of nitrate, ammonium, sulfate and chloride in aerosol. Atmos. Environ 41, pp.2768-2779.

[51] Airparif, Surveillance de la qualité de l'air de l'Ile de France (1998). Les particules très fines, une pollution qui a pris du poids. Actualité n° 1, avril 1998.

[52] Bates D.V., Baker Anderson M. and Sizto R. (1990). Asthma attack periodicity: a study of hospital emergency visits in Vancouver. Environ. Res., 451, pp. 51-70.

[53] Schwartz J., Slater D. and Larson T.V. (1993). Particulate air pollution and hospital emergency room visits for asthma in Seattle. Am. Rev. Respir. Dis, 147, pp. 826-831.

[54] Bates D.V., Sizto R. (1987). Air pollution and hospital admissions in southern Ontario: the acid summer haze effect. Environ. Res, 43, pp. 317-331.

[55] Pope C.A. (1991). Respiratory hospital admission associated with PM10 pollution in Utah, salt lake and Cache valleys. Envir. Health, 46, pp. 90-107.

[56] Thurston G.D. and Kinney P.L. (1992). A multi-year study of air pollution and respiratory hospital admissions in three New York State metropolitan areas: result of 1988 and 1989 summers, J. exposure analysis. Envir. Epidemiol., vol. 2, pp. 429-450.

[57] Burnett R.T., Dales R.E. and Raizenne M.E. (1994). Effects of low ambient levels of ozone and sulfates on the frequency of respiratory admission to Ontario hospitals. Environ. Res., 65, pp. 192-194.

[58] Schwartz J. (1994). Air pollution and daily mortality: a review and meta-analysis. Environ. Res., 64, pp. 36-52.

[59] Schwartz J. and Morris R. (1995). Air pollution and hospital admissions for cardiovascular diseases in Detroit, Michigan. Am. J. Epidemiol, vol. 142; pp. 23-35.

[60] Office fédéral de l'environnement, des forets et du paysage (2005). Poussières fines : Un fléau. OFEFP, Berne-Suisse.

[61] Burnett Richar T., Robert Dales and Daniel Krewski (1995). Association between ambiant particulate sulfates and admissions to Ontario hospitals for cardiac and respiratory diseases. Am. J. Epidemiol, vol. 142, N°1.

[62] Office fédéral de l'environnement, des forêts et des paysages (1996). Particules en suspension, mesure et évaluation des effets sur la santé. Cahier de l'environnement. N° 270, OFEFP, Berne-Suisse, pp. 51-62.

[63] Rapport établi par l'organisation météorologique mondiale (OMM) et le secrétariat de la CEE (1982). Effets des composés sulfureux et d'autres polluants atmosphériques sur la visibilité.

[64] Elichegaray C. (1990). Aérosols et visibilité, aérosols et climat. poll. Atmos., janvier-mars 1990.

[65] Weiss R.E., Waggoner A.P., Charison R.J. and ahlquist N.C. (1977). Sulfate aerosol. Its geographical extent in the Midwestern and southern United States. Science 195, pp. 979-982.

[66] Fernman M.A., Wolff G.T. and Kelly N.A. (1986). The nature and sources of haze in the Shenandoah valley/blues ridge Mountain areas. J. Air. Pollut. Control Assoc., 31, pp. 1074-1082.

[67] Courieux F.P., Person A. et Le Moullec Y. (1990).Connaissance atmosphérique en milieu urbain : représentativité biologique et difficultés météorologiques. Poll.Atmos, pp.21-30.

[68] Martin J. et Mayster L.Y. (1998). Santé et pollution de l'air. Presse polytechniques Romandes, Suisse.

[69] Fiala J. (2000). Qualité de l'air en milieu urbain. Naturopa, N°94, pp. 10.

[70] Larssen S. Sluyter R. and Helmis C. (1999). Criteria for EUROAIRNET the EEA Air Quality, Monitoring and Information Network. European Environment Agency.

[71] Forster P., Ramaswamy V., Aetaxo P., Berntsen T., Betts R., Fahey D.W., Haywood J., Lean J. Lowe D.C., Myhre G. Nganga J., Prinn R., Raga G., Schulz M. and VanDorlad R. (2007). Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: Climate change 2007: The Physical Science Basic. Contribution of Working Groupe I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon S.D., Qin M. Manning Z., Chen M., Marquis K.B., Averyt M, Tignor M. and Miller H.L. (Eds.)] Cambridge University Press, Cambridge, United Hingdom and New York, NY, USA, pp.129-234.

[72] Kerchich Y. (2003). Etude de la pollution de l'air par les particules fines (les PM-10) et les métaux lourds qui leurs sont associés à Alger, mémoire de magister en Génie de l'Environnement, option Génie de l'Environnement, ENP, Alger.

[73] Rebbah H. (2009). Etude des aérosols dégagés aux postes de travail en vue de la

quantification des polluants, mémoire de magister en Génie des procédés, Option Ergonomie des Process et Environnement, Université M'HAMED BOUGARA, Boumerdès, Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie.

[74] Shaw R. (1987). La pollution par les particules atmosphérique. Pour la Science, pp. 22-31.

[75] Steenland K., Deddens J. (1998). Diesel exhaust and lung cancer in the trucking industry: exposure-response analyses and risk assessment, Am J Ind Med 34(3): 220-8.

[76] Deletraz G. et Paul E. (1998). Etat de l'art pour l'étude des impacts des transports routier à proximité des routes et autoroutes. Rapport intermédiaire du Programme Ecosystèmes-Transports-Pollutions, Contrat ADEME n°9793022, 227 p.

[77] Madelain G. (1987). Métrologie des aérosols, pollution atmosphérique, Janvier-septembre, pp. 277-283.

[78] Renaux A. et Boulaud D. (1998). Les aérosols : physique et métrologie. Edition Tec et Doc, Lavoisier, Paris.

[79] Ikawa K.O. (1997). Trace analysis atmospheric. Edition John Wiley and Sons, London.

[80] Hildeman L.M., Russel A.G. and Gass G.R. (1984). Ammonia and nitric acid concentrations in equilibrium with atmospheric aerosols: experiment vs theory, Atmos. Environ., vol.18, N° 9, pp.1737-1750.

[81] Konstantinos Elefthriadis. (1998). Atmospheric aerosol and gaseous Species in Athens, Greece, Atmos. Environ., vol.32. N°12. pp. 2183-2191.

[82] Stelson A.W. and Seinfeld J.H. (1982). Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. Atmos. Environ., 16, pp.983-992.

[83] Kerbachi R. (2000). Cours de pollution atmosphérique, Post – graduation, ENP, Adresse : 10, Avenue Hassen Badi – B.P. 182 – 16200 EL Harrach – Alger.

[84] Techniques de l'ingénieur, « Traité d'analyse chimique, caractérisation, spectrométrie d'émission des rayons X, Fluorescence X ».

[85] Bouhila Z. (2010). Contribution à l'étude de la pollution de l'air par les métaux lourds en utilisant la méthode d'analyse par Activation Neutronique, Mémoire de Magister en Gestion et protection de l'environnement, ENP, Alger.

[86] Kiyochi Mtsomoto, Ippinagao and Hiroshi Tanaka. (1998). Seasonal characteristics of organic and inorganic species and their size distributions in atmospheric aerosols over the northwest pacific ocean, Atmos. Environ, vol. 32, N° 11, pp.1931-1946.

[87] Carmichall Gregory R., Yang Zhang and Li-Ling Chen. (1996). Seasonal variation of aerosol composition at Cheju island. Korea, Atmos. Environ. Vol. 30, N° 13, pp.2407-2416.

[88] Russel Armistead G. and Cass Glen R. (1984). Acquisition of regional air quality model validation data for nitrate, sulfates, ammonium ion and their precursors, Atmos. Environ., vol 18, N° 9, pp. 1815-1827.

[89] Harrison Roy M., Deacon Andrew R. and Jonnes Marcus R. (1997). Sources and processes affecting concentrations of PM-10 and PM-2.5 particulate matter in Birmingham (U.K), Atmos. Environ., vol.31, N° 24, pp. 4103-4117.

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

[91] Rouessac F. Rouessac A. Cruche D. (2004). Dunod analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes. 6ème édition. Paris.

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

[93] Louis Y. Noirtin I. (2004). Travail d'étude et de recherche : Suivi géochimique du Gaveau.

[94] Cornell S.E., Jickells T.D and Thornton C.A. (1998). Urea in rainwater and atmospheric aerosol, Atmos. Environ, vol. 32, N° 11, pp. 1903-1910.

[95] Chan Y.C., Simpson R.W., Mcteainsh G.H. and Vowles P.D. (1997). Characterization of chemical species in PM-2.5 and PM-10 aerosols in Brisbane, Australia, Atmos. Environ, vol.31,N° 22, pp. 3773-3785.

[96] Analyses de l'eau, J.RODIER, p.214 (8ème édition).

[97] Norme ISO 5667 : 2004(F) Qualité de l'eau – échantillonnage
Nt exprimés en SO4-2 mg/L

[98] J.Rodier (Edition 1978).

[99] Norme Afnor T90-012

[100] ISO 9297 – NA 6917 - Qualité de l'eau – Dosage de chlorures – Titrage au nitrate d'argent avec du chromate comme indicateur (Méthode de Mohr)

[101] Méthode ISO 5667-3 :2003 (F) Techniques généralement appropriées pour la conservation des échantillons

[102] Site internet : www.accuweather.com (date d'accès de 17 février à 25 mars 2015).

[103] Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (1999). Modélisation des concentrations de PM-10 en suisse. Cahier l'Environnement N°310, OFEFP, Berne-Suisse.

[104] Boutin Y. et Eedic R. (1983). Les poussières en suspension en octobre, pollution atmosphérique, Octobre-Décembre, pp.292-298.

[105] Lahman E. (1987). Emission missingen in der BRD. Stamp. Band 47, n° 314, pp.82-87.

[106] Boivin M.C. et Brosseau J. (1998). Pollution atmosphérique et impact sur la santé et l'environnement dans la grande région de Montréal. Regroupement montréalais pour la qualité de l'air, mars 1998, pp.115-116.

[107] Rapport Air Marasx (1995). Ea qualité de l'air à Marseille, Aix 1995, pp.13-15.

[108] US-EPA (1997). National ambient air quality standards (NAAQS) for particulate matter. Fédéral register vol. 62, N°138.

[109] Journal officiel des communautés européennes (1999). L 163/41, Directive 1999/ 30/CE du 27 avril 1999, Bruxelles.

[110] Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (1996). Particules en suspension : Mesure et évaluation des effets sur la santé. Cahier l'Environnement, N°310, OFEFP, Berne-Suisse.

[111] OMS. (2005). Air quality guidelines for particulate matters, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, Globale Update, Genève-Suisse.

[112] Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire (2006). Décret exécutif N° 06-02 du 7 Janvier 2006 définissant les valeurs limites, qualité de l'air en cas de pollution atmosphérique. J.O., N°1.

[113] Thomas P. Cyrovoisin, (1993). Fluait années de mesures des métaux lourds dans

l'atmosphère de l'agglomération Lilloise, pollution atmosphérique, Juillet-septembre, pp.89.97.

[114] Viala A. Govezo F. Maillet B. Fontarai J. (1981). Mesure de 4 métaux traces (Plomb, Cadmium, Chrome et Zinc) dans les poussières atmosphérique à Marseille de 1977 à 1979. Pollution atmosphérique, Juillet-septembre, pp.207-230.

[115] Olivier J.P. Vidai J.P. Stockel R. (1990). Surveillance du plomb particulaire atmosphérique en sites urbaines. Pollution atmosphérique, Janvier-Mars, pp.31-37.

[116] Boukhadoum A. (2006). Etude des particules en suspension dans l'agglomération d'Alger. Thèse de magister en Génie de l'Environnement, ENP, Alger.

[117] Serrah S. Boucherair M. (2007). Contribution à l'étude de la pollution de l'air par les TSP dans l'agglomération de Médéa. Mémoire de Master en Génie des procédés, option chimie analytique et pharmaceutique, Université de Médéa, Faculté des sciences et de la technologie.

[118] Henini H. Guellouda A. (2011). Caractérisation de la pollution de l'air par les particules dans la ville de Médéa. Mémoire de master en Génie des Procédés, option chimie analytique et pharmaceutique, Université de Médéa, Faculté des sciences et de technologie.

[119] Ocher N. (2007). Contribution à l'étude, par classe granulométrique, des aérosols particulaires sur un site de proximité à l'ENP. Thèse de magister en Génie de l'Environnement, ENP, Alger.