

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad DAHLAB, Blida01

Faculté de Technologie

Département génie des procédés



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master 2
en Chimie

Option: procédés de traitement des effluents et protection de l'environnement
(PTEPE)

Thème

*Détermination de la Composition
chimique des Aérosols Atmosphériques :
Métaux lourds et n-Alcanes*

Présenté par:

♠ M^r ABOU MUSTAPHA Mohamed

Soutenu le 18/02/2015

Devant le jury:

M. W. NACEUR	professeur (USDB01)	Président.
M. BOUGHEDAOU	Docteur (USDB01)	Examineur
M. S. CHIKHI	Docteur (USDB01)	Examineur
M. B. BOUZID	professeur (USDB01)	Promoteur
M.R.LADJI	Maitre de Recherche A (CRAPC)	Co-promoteur

Promotion: 2013/2014

DÉDICACES

En ce jour solennel qui clôt le cycle de mes études, qu'il me soit permis de dédier ce mémoire

à:

Mes très chers parents l'âme de ma vie

Ma femme ; Mes frères et Mes sœurs

Mes tantes, oncles, cousines et cousins

Mes très chers amis intimes et fidèles

Toute équipe des ingénieurs et des techniciens du CRAPC

Et à tous ceux qui ont contribué à ma formation de près ou de loin

Mohamed

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant qui m'a guidé et qui m'a donné le courage et la volonté pour accomplir ce travail.

En terminant mon mémoire de fin d'étude il m'est agréable d'adresser mes vifs remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail, en particulier :

❖ *Monsieur le Directeur du centre de recherche CRAPC
Mr BACHARI Khaldoun .*

❖ *Monsieur le Directeur adjoint du CRAPC Mr CHEBOUT
Redouane .*

Qui m'ont autorisé de faire des études et m'ont permis de réaliser mon mémoire au sein des laboratoires du CRAPC .

❖ *Mes encadreurs MrB. BOUZID Professeur à l'université de SAAD DAHLEB de Blida01 et MrR. LADJI Directeur de l'unité de recherche CRAPC*

Pour leur orientation, leur patience, leurs conseils, leur confiance et surtout leur disponibilité.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Mr. Le professeur W.NACEUR A de nous avoir fait l'honneur de présider le jury et d'examiner ce travail. Nos remerciements vont également à Mr M.BOUGHEDAOUI et Mr S.CHIKHI d'être membres de jury. Ainsi que tous nos enseignants.

+ *Nous adressons nos remerciements à tout le personnel du CRAPC.*

Résumé

Résumé :

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'analyse des *n*-Alcanes et des métaux lourds associés aux particules atmosphériques ayant un diamètre inférieur à 10 μm (PM_{10}), dans un site industriel à Bou-Ismaïl. Le prélèvement des particules a été effectué par un échantillonneur à haut débit (HVS) durant les mois Mars-Avril 2014. Parmi les sept (07) métaux lourds étudiés, le Fer a été l'élément le plus abondant avec une concentration moyenne de 10,7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, suivi par le Plomb et le Nickel à 3,2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et 1,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivement. La concentration moyenne du Plomb dépasse la norme européenne en moyenne annuelle (0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). L'analyse de la fraction organique des PM_{10} par CG-SM a permis l'identification de 19 *n*-Alcanes, leurs profils de distribution ont révélé que ces polluants sont d'origines anthropogéniques.

Mots clés :

PM_{10} , métaux lourds, *n*-Alcanes, SAA, CG-SM.

Abstract:

In this present work we are interested in the analyses of *n*-alkanes and heavy metals associated with atmospheric particles having diameters less than 10 μm (PM_{10}), collected from an industrial site situated in Bou-Ismaïl. Sampling of particles was effected using high volume sampler (HVS) during months from March to April 2014. Among the seven (07) heavy metals studied, iron was the most abundant element with an average concentration of 10,7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, followed by lead and nickel at 3,2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and 1,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. The average concentration of lead exceeded European standards with an annual average of 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Analysis of the organic fraction of PM_{10} by GC-MS permitted the identification of 19 *n*-alkanes; their distribution profiles revealed that these pollutants are of anthropogenic origins.

Keywords:

PM_{10} , heavy metals, *n*-alkanes, AAS, GC-MS.

المخلص

المخلص:

في عرض العمل ، نحن مهتمون بتحليل ن-ألكان والمعادن الثقيلة المرتبطة بجزيئات الجو والتي قطرها أقل من 10 ميكرومتر, في منطقة صناعية ببواسماعيل .

عينات الجزيئات تم أخذها بواسطة اخذ عينات عالي التدفق خلال شهري مارس. وأفريل. عام 2014. ومن بين السبعة (07) معادن الثقيلة التي تم دراستها الحديد وهو لعنصر الأكثر وفرة بمتوسط تركيز 10.7مك غ .م-3 ، يليه الرصاص و النيكل 3.2 مك غ .م-3 و 1.6 مك غ .م-3 ، على التوالي . متوسط تركيز الرصاص تجاوز المعدل السنوي القياسي الأوروبي (0.5مك غ /م³). تحليل الجزء العضوي من ج ع 10 يسمح بواسطة الكروماتوغرافيا الحالة الغازية والمرتبطة بمطياف الكتلة (ك غ م ك) بتحديد 19ن-ألكان، كشفت ملامح توزيعها أنها ملوثات من أصل اصطناعي .

كلمات المفاتيح :

ج ع 10 والمعادن الثقيلة ، ن-الألكانات . التحليل الطيفي للامتصاص الذري, الكروماتوغرافيا الحالة الغازية والمرتبطة بمطياف الكتلة

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I. LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE	02
I.1 L'atmosphère	02
I.1.1 Les différentes couches de l'atmosphère	02
I.1.2 Variation de la température et de la pression atmosphérique	03
I.1.3 Composition de l'atmosphère	04
I.2 La pollution atmosphérique	05
1.2.3. Les principaux polluants	06
1.2.4. Le cas particulier de l'ozone	10
I.3.L'aérosol atmosphérique	11
I.3.1.Généralités	11
I.3.2Impact environnemental et sanitaire	13
a)- Impact climatique.....	13
b)-Impact sur la qualité de l'air	13
C)-Effets sur la santé humain.....	13
d-Impacts sur l'environnement.....	14
I.4. Les n-Alcanes	15
I.5. LES METAUX LOURDS	16
I.5.1 INTRODUCTION	16
I.5.2 GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS	17
I.5.3. Propriétés physico- chimiques des métaux lourds	17
a-Le Cadmium.....	18
b- Le Plomb	19
c- Le Cuivre.....	19
d- Le Fer	20
e-Le Manganèse	21
f-Le Zinc	21
I.5.4. Effets de certains métaux lourds sur la santé	22

SOMMAIRE

CHAPITRE II Matériels et Méthodes	23
II.1. Description des sites	23
II.2. Echantillonnage	23
II.3. ANALYSE DES METAUX LOURDS PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA).....	25
II.3.1. Extraction	25
II.3.2. Analyse	26
a. Le principe de la spectrométrie d'absorption atomique	26
b. Appareillage	26
II.4 ANALYSE DES ALCANES PAR GC MS	28
II.4.1. Extraction et fractionnement.....	28
II.4.2. Purification.....	28
II.4.3. Analyse des échantillons	29
a-Principe et conditions opératoires (GC/MS).....	29
* Le principe de la spectrométrie de masse	29
b- Les paramètres analytiques, CG/MS	30
II.4.4. Identification des composés.....	30
CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	33
III.1. RESULTATS D'ANALYSE DES METAUX LOURDS PAR SPETRMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE SAA.....	33
III.2. RESULTATS D'ANALYSE DES ALCANES PAR GC/MS.....	36
Conclusion Générale	39

Conclusion Générale

Ce travail constitue une suite des recherches entamées par le Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (*C.R.A.P.C.*) sur l'analyse des principaux polluants atmosphériques en Algérie. Au cours de cette étude, nous avons dans un premier temps mesuré les concentrations des principaux métaux lourds adsorbés sur les particules atmosphériques inhalables (PM10) ; puis dans un second volet nous nous sommes intéressés à l'analyse qualitative et semi-quantitative des hydrocarbures aliphatiques (*n*-Alcanes) dans l'atmosphère de la zone industrielle de Bou-Ismaïl.

Les analyses des métaux lourds par SAA ont permis de constater que les particules atmosphériques de la zone industrielle de Bou-Ismaïl sont majoritairement constituées par le Fer (Fe), le plomb (Pb) et le Nickel (Ni). Parmi ces trois polluants la concentration du plomb dépasse de loin la valeur guide fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé en moyenne annuelle de $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Les analyses par CG/SM de la fraction organique des particules atmosphériques, ont mis en évidence la présence de 19 hydrocarbures aliphatiques. Le pentacosane est le polluant le plus abondant de cette famille. Les profils chromatographiques révèlent la présence d'un mélange complexe non résolu (UCM), ce qui indique que ces polluants sont émis par des sources véhiculaires et la combustion des corps pétroliers.

A la lumière de ces résultats et afin d'améliorer la qualité de l'air, nous recommandons la mise en place d'une réglementation imposant la présence d'un catalyseur sur tous les véhicules nouvellement importés. Ainsi que la sensibilisation de l'opinion publique quant au moindre impact sur l'environnement lors de l'utilisation de véhicules à moteurs consommant de l'essence sans plomb et GPL par rapport aux autres types de carburants.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau01 : Composition de l'air sec	04
Tableau 02. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds	17

Chapitre II

Tableau03 : les paramètres météorologiques durant la période d'échantillonnage.....	25
Tableau 04 : Conditions opératoires.....	27
Tableau05: Temps de rétention des <i>n</i> -alcanes identifiés.....	32

Chapitre III

Tableau 06 : Concentrations des métaux lourds associés au PM ₁₀ au niveau de la zone de Bou-Ismaïl (Mars-Mai 2014).....	33
--	----

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure01-Variation de la température Les différentes couches de l'atmosphère terrestre....	03
Figure 02 - Cycle atmosphérique des aérosols	12
Figure 03- Schéma de la pénétration des particules dans le système respiratoire.....	14

Chapitre II

Figure 04 -Image satellitaire présentant l'endroit exact d'échantillonnage à Bou-Ismaïl...	23
Figure 05- Schéma du principe de collecte des PM ₁₀ par l'échantillonneur HVS.....	24
Figure 06- Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.....	26
Figure07 - Courbes d'étalonnages utilisées pour le dosage des métaux lourds.....	27
Figure 08- Quelques mécanismes de fragmentation de l'hexadécane.....	31

Chapitre III

Figure09- composition moyenne en métaux lourds associés aux PM ₁₀ (Zone industriel de Bou- Islamil Mars-Mai 2014).....	34
Figure10- Comparaison des concentrations des métaux lourds entre les jours ouvrables et les week-ends (Zone industrielle de Bou-Islamil Mars-Mai 2014).....	35
Figure11:Chromatogramme des <i>n</i> -alcanes particuliers dans l'atmosphère de Bou-Ismaïl, A/ mode <i>TIC</i> "Total Ion Current" et B/ ions <i>m/z</i> = 57, 71 et 85 caractéristiques des <i>n</i> -alcanes...	37
Figure 12 : Profils de distribution des <i>n</i> -alcanes particuliers.....	38

LISTE DES ABREVIATIONS

N	Normalité
V	Volume
[C]	Concentration
NO _x	Oxydes d'azote
NO ₂	Dioxyde d'azote
NO ₃	Trioxyde d'azote
CO	Monoxyde de carbone
CO ₂	Dioxyde de carbone
SO _x	Oxydes de soufre
SO ₂	Dioxyde de soufre
O ₃	Ozone
HCl	Acide chlorhydrique
HNO ₃	Acide nitrique
Cd	Cadmium
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
Pb	Plomb
Mn	Manganese
Co	Cobalt
Fe	Fer
Ca	Calcium
Ba	Baryum
Na	Sodium
K	Potassium
PM ₁₀	Particulate matter (<10 µm)
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
DDS	Direction De la Santé
Max	Maximum
Min	Minimum
%	Pourcentage
ppm	partie par million
ml	Millilitre
m	Mètre

LISTE DES ABREVIATIONS

m ²	Mètre carré
m ³	Mètre cube
µg	Microgramme
µg/m ³	Microgramme par mètre cube
g	Gramme
SAA	Spectromètre a absorption atomique
GC/MS	chromatographie phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
r	Coefficient de corrélation
COV	Composés organique volatils

I.1 L'atmosphère :

L'atmosphère terrestre est de plus en plus polluée. Les processus impliqués dans la pollution atmosphérique sont nombreux et souvent très complexes. [1]

I.1.1 Les différentes couches de l'atmosphère :

L'atmosphère terrestre est divisée en plusieurs couches concentriques et superposées.

La biosphère comprise entre le sol et une centaine de mètres d'altitude. En milieu naturel, cette zone correspond au sommet des arbres, on l'appelle « canopée ». En zone urbaine, la biosphère s'étend jusqu'au sommet des cheminées, appelée « canopée urbaine ». Dans la biosphère vivent les hommes, les animaux et les plantes terrestres. C'est la zone où sont émis les polluants atmosphériques. [1]

La troposphère qui s'étend d'une centaine de mètres jusqu'à 12 km d'altitude environ. Cette altitude varie suivant les régions du globe. C'est la zone où les composés chimiques se mélangent et réagissent entre eux. La troposphère est le site de la grande majorité des réactions atmosphériques. La pollution atmosphérique concerne surtout cette zone. De façon un peu simpliste, on peut considérer que c'est la zone où il y a un excès d'ozone, gaz observé surtout à l'extérieur des villes et dû essentiellement aux émissions par les véhicules, et en moindres mesures, aux émissions industrielles. [1]

La stratosphère qui est comprise en moyenne entre 12 et 50 km d'altitude. Les polluants y sont rares mais très destructeurs. La stratosphère présente, à certaines époques de l'année, un déficit en concentration d'ozone, appelé « trou d'ozone ». Or, dans cette zone, l'ozone filtre les rayons ultraviolets nuisibles à la vie sur la Terre.

Ensuite viennent la mésosphère, la thermosphère et la magnétosphère, dont les importances sont négligeables en ce qui concerne la pollution atmosphérique. La troposphère est séparée de la stratosphère par la tropopause. La stratosphère est séparée de la mésosphère par la stratopause. [1]

I.1.2 Variation de la température et de la pression atmosphérique :

L'atmosphère terrestre est composée de différentes couches superposées. Depuis le sol, on distingue notamment la troposphère, la stratosphère, la mésosphère, suivie de la thermosphère (figure01). [2]

On divise les basses couches atmosphériques (altitude inférieure à 10 km) en deux parties distinctes :

la couche libre, la partie supérieure de la troposphère. Le vent y est déterminé par de grands mouvements d'ensemble à l'échelle de la planète et est appelé vent géostrophique. Il résulte de l'équilibre entre les forces de gradient de pression et la force de Coriolis due à la rotation de la Terre ;

la couche limite atmosphérique (CLA), la partie proche de la surface terrestre. Le sol y perturbe l'écoulement de l'air et donne naissance à une forte agitation appelée turbulence. La variation diurne du rayonnement solaire y est directement perceptible d'un point de vue thermique.

Avec l'altitude, la pression atmosphérique décroît très régulièrement. En revanche, la température décroît, croît puis décroît de nouveau avec l'altitude comme représenté sur la figure ci-dessous.

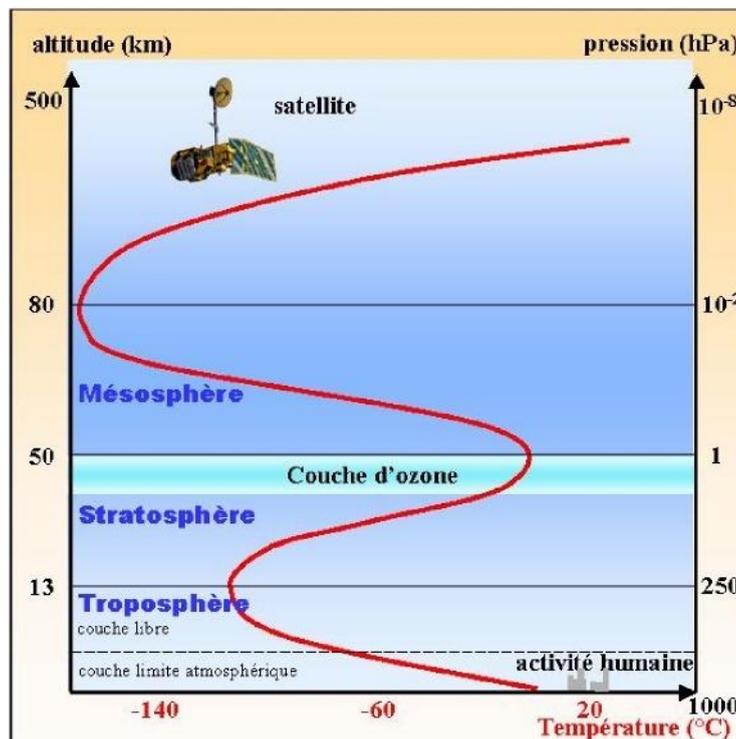


Fig01-Variation de la température Les différentes couches de l'atmosphère terrestre

I.1.3 Composition de l'atmosphère :

Les gaz sont les principaux constituants de l'atmosphère. Bien que ceux-ci soient continuellement brassés, l'atmosphère n'est pas homogène, tant par sa composition que par ses caractéristiques physiques. Elle est constituée de 78,11 % d'azote, 20,95 % d'oxygène et de 0,93 % d'argon pour les gaz majeurs. Les gaz mineurs, dont la proportion varie avec l'altitude, sont principalement l'eau sous forme de vapeur, le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre et l'ozone. Les concentrations en CO₂ s'élevaient en 2007 à 0,0382 %, soit 382 ppm alors qu'en 1998, elle était de 345 ppm. [2]

La plus grande part de la masse atmosphérique est proche de la surface. L'air se raréfie en altitude et la pression diminue. L'atmosphère est responsable d'un effet de serre qui réchauffe la surface de la Terre. Sans elle, la température moyenne sur Terre serait de - 18 °C, contre 15 °C actuellement. Cet effet de serre découle des propriétés des gaz vis-à-vis des ondes électromagnétiques.

Tableau01 : Composition de l'air sec

Gaz	Volume (%)
Diazote (N ₂)	78,084
Dioxygène (O ₂)	20,946
Argon (Ar)	0,9340
Dioxyde de Carbone (CO ₂)	0,0382

I.2 La pollution atmosphérique :

Une certaine confusion existe parfois dans l'utilisation du terme générique de pollution atmosphérique. Celui-ci recouvre en réalité plusieurs phénomènes, pilotés par des processus bien distincts, parfois couplés :

L'effet de serre additionnel provoqué par les gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone ou le méthane et ses conséquences sur le climat

* La destruction de l'ozone stratosphérique notamment aux pôles par des composés comme les chlorofluorocarbures (CFC).

*La qualité de l'air avec les problématiques de pollution photochimique (ozone, oxydes d'azote et composés organiques volatils ou particulaires), de pluies acides liées au dioxyde de soufre et aux aérosols (sulfates), plus généralement de pollution transfrontière (multi polluants).

Les impacts de rejets accidentels (chimiques, biologiques ou nucléaires dans l'atmosphère).

Ces thèmes ont en commun leur lien avec la composition chimique de l'atmosphère et la dispersion atmosphérique de polluants. L'émission d'espèces traces, avec de très faibles concentrations, peut, en effet, affecter notablement le fonctionnement de l'atmosphère et les conditions de vie à la surface de la Terre. La nature des polluants concernés et les échelles de temps et d'espace des processus qui déterminent leur évolution dans l'atmosphère permettent de classer ces thèmes.

Le physicien et médecin **Moses Maimonides** (1135-1204) donne un premier commentaire sur la mauvaise qualité de l'air « *the air becomes stagnant, turbid, thick, misty and foggy* ». [3]

Tout au long du XIXe siècle, les brouillards de pollution sont une caractéristique de Londres. Dickens parle dans ses nouvelles de « *London particular* ».

En 1852, Robert **Angus Smith** décrit en des termes particulièrement modernes, la pollution qui affecte la Grande-Bretagne. Il note que la nature de la pollution est différente selon la localisation et le fait de son éloignement des sources d'émissions. La notion de pluie acide fait l'objet en 1872 de son ouvrage, « *Air and Acid Rain : the Beginnings of a Chemical Climatology* ».

Le médecin anglais **Harold Antoine des VOEUX** introduit en 1905 le terme de *smog*. Tout s'accélère ensuite, sur le plan scientifique, la montée en puissance de la physique et de la

chimie permet une compréhension de plus en plus fine des processus, tandis que l'augmentation des émissions liées à l'industrialisation croissante et aux débuts de l'automobile fait émerger peu à peu des préoccupations environnementales.

À partir des années 60, de nouvelles préoccupations apparaissent : les pluies acides, la pollution transfrontière, l'ozone stratosphérique, l'effet de serre additionnel, et plus généralement l'étude de la composition chimique de l'atmosphère.

1.2.3. Les principaux polluants :

Un polluant est un corps d'origine anthropique ou non, à l'état solide, liquide ou gazeux, contenu dans l'atmosphère et qui ne fait pas partie de la composition normale de l'air ou qui y est présent en quantité anormale. Suivant un critère de toxicité, de spécificité de sources et de la pollution générée, les principaux polluants mesurés par les organismes de surveillance de la qualité de l'air sont les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO_2), le monoxyde de carbone (CO), les particules en suspension (PS), le plomb (Pb), les composés organiques volatils (COV) et l'ozone (O_3). Une description complète des effets de ces polluants à court, moyen et long terme figure sur le rapport du Haut Comité de Santé Publique (HCSP, 2000), et est reproduite ci-dessous : [5]

*** Dioxyde de soufre (SO_2) :**

-Il provient essentiellement de la combustion de combustibles fossiles contenant du soufre : fioul, charbon. Compte tenu du développement du nucléaire, de l'utilisation de combustibles moins chargés en soufre et des systèmes de dépollution des cheminées d'évacuation des fumées, des économies d'énergie, les concentrations ambiantes ont diminué de plus de 50 % depuis 15 ans.

- En présence d'humidité, il forme de l'acide sulfurique qui contribue au phénomène des pluies acides et à la dégradation de la pierre et des matériaux de certaines constructions

- C'est un gaz irritant. Le mélange acido-particulaire peut, selon les concentrations des différents polluants, déclencher des effets bronchospastiques chez l'asthmatique, augmenter les symptômes respiratoires aigus chez l'adulte (toux, gêne respiratoire), altérer la fonction respiratoire chez l'enfant (baisse de la capacité respiratoire, excès de toux ou de crise d'asthme).

*** Poussières ou particules en suspension (PS) :**

- Elles constituent un complexe de substances organiques ou minérales. Elles peuvent être d'origine naturelle (volcan) ou anthropique (combustion industrielle ou de chauffage, incinération, véhicules). On distingue les particules "fines" provenant des fumées des moteurs "diesel" ou de vapeurs industrielles recondensées et les "grosses" particules provenant des chaussées ou d'effluents industriels (combustion et procédés).
- Les particules les plus fines peuvent transporter des composés toxiques dans les voies respiratoires inférieures (sulfates, métaux lourds, hydrocarbures,). Elles potentialisent ainsi les effets des polluants acides, le dioxyde de soufre et l'acide sulfurique notamment
- Les plus grosses sont retenues par les voies aériennes supérieures. Les plus fines, à des concentrations relativement basses, peuvent, surtout chez l'enfant, irriter les voies respiratoires ou altérer la fonction respiratoire. Certaines particules ont des propriétés mutagènes et cancérogènes: c'est le cas de certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Des recherches sont actuellement développées pour évaluer l'impact des composés émis par les véhicules "diesel".

*** Oxydes d'azote (NO_x) :**

- Ils proviennent surtout des véhicules (environ 75%) et des installations de combustion (centrales énergétiques, ...). Le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂) font l'objet d'une surveillance attentive dans les centres urbains. Le pot catalytique permet une diminution des émissions de chaque véhicule. Néanmoins, les concentrations dans l'air ne diminuent guère compte tenu de l'âge et de l'augmentation forte du parc et du trafic automobiles.
- Les NO_x interviennent dans le processus de formation d'ozone dans la basse atmosphère. Ils contribuent également au phénomène des pluies acides.
- Le NO₂ pénètre dans les plus fines ramifications des voies respiratoires. Il peut, dès 200 µg/m³ (microgrammes par m³ d'air), entraîner une altération de la fonction respiratoire et une hyperréactivité bronchique chez l'asthmatique et chez les enfants, augmenter la sensibilité des bronches aux infections microbiennes.

*** Métaux lourds plomb (Pb), cadmium (Cd), vanadium(V) :**

- Le plomb a été employé dans l'essence du fait de ses propriétés antidétonnantes. Les essences sans plomb ou à teneurs réduites en plomb ont permis d'abaisser depuis quelques années les teneurs dans l'air très en deçà des seuils de nuisances. Le cadmium a des origines très diverses essentiellement, industrielles. Le vanadium est un indicateur de combustible industriel et domestique.

- Ces métaux ont la propriété de s'accumuler dans l'organisme, engendrant ainsi un risque de toxicité à long terme impliquant d'éventuelles propriétés cancérogènes. Le plomb est un toxique neurologique, rénal et du sang. Le cadmium a un effet sur l'appareil rénal, c'est aussi un irritant respiratoire. Le vanadium est essentiellement un toxique respiratoire qui peut conduire, selon les concentrations, à une simple irritation ou à des lésions pulmonaires plus graves.

Les principaux polluants atmosphériques se classent dans deux grandes familles bien distinctes : les polluants primaires (SO₂, PS, NO_X, COV, CO) et les polluants secondaires(O₃). Les polluants primaires sont directement issus des sources de pollution alors que les polluants secondaires résultent des phénomènes de dispersion et de transformations photochimiques dans l'environnement.

En hiver, la pollution atmosphérique est essentiellement due aux polluants primaires. alors qu'en été, elle est beaucoup plus intense avec un mélange de polluants, différent de celui d'hiver. Les polluants secondaires dits photo-oxydants se forment par action du rayonnement solaire sur les polluants précurseurs que sont principalement le dioxyde d'azote NO₂ et les composés organiques volatils COV.

Les polluants primaires et secondaires sont plus ou moins nuisibles à la santé humaine, selon leur concentration dans l'air, et à la sensibilité de l'individu. Par conséquent, les législations nationales et internationales existent afin de réguler et contrôler la quantité de pollution émise dans l'atmosphère, et afin de s'assurer que les objectifs pour améliorer la qualité ambiante de l'air soient atteints. La réglementation française relative aux seuils de qualité de l'air a évolué avec notamment le décret du 6 mai et l'arrêté du 17 août 1998. L'annexe 1 (source : ASPA) reprend pour chacun des polluants réglementés, les objectifs de qualité, les valeurs limites, les seuils d'alerte et les seuils d'information lorsqu'ils sont définis.

1.2.4. Le cas particulier de l'ozone :

Il est essentiel de distinguer le "bon" ozone stratosphérique (90 % de l'ozone) du "mauvais" ozone troposphérique (10 % de l'ozone). L'ozone stratosphérique, présent à une altitude comprise entre 13 et 30 kilomètres, constitue la couche d'ozone. Il absorbe les rayons ultraviolets de longueurs d'onde comprises entre 230 et 300 nm, nocifs pour la matière vivante. Depuis l'observation de variations importantes de la teneur en ozone stratosphérique, plusieurs campagnes scientifiques ont été lancées pour identifier les processus de destruction de l'ozone. Cette tendance à la diminution est associée aux effets d'émissions anthropiques comme les chlorofluorocarbures (CFC) aujourd'hui réglementées. [6]

I.3. L'aérosol atmosphérique :

I.3.1. Généralités :

Les particules solides atmosphériques font partie de l'aérosol atmosphérique qui regroupe les particules solides et liquides en suspension dans le milieu gazeux. Elles sont activement étudiées du fait de leurs impacts sur le climat et la qualité de l'air. En effet, elles absorbent les radiations solaires et terrestres. Elles sont impliquées dans la formation de nuages et de précipitations. Elles affectent l'abondance et la distribution des gaz atmosphériques par des réactions chimiques hétérogènes et autres processus multiphasiques [7]. Elles participent par ailleurs à la dissémination d'organismes biologiques (pollens, bactéries, spores, virus) et peuvent causer et/ou augmenter les maladies respiratoires, cardiovasculaires, infectieuses et allergisantes [8]. Comme les polluants gazeux, les sources d'aérosols atmosphériques peuvent être primaires ou secondaires. L'aérosol primaire est émis directement dans l'atmosphère sous forme solide ou liquide. Il représente 20 à 30 % de l'aérosol de pollution. L'aérosol secondaire représente quant à lui 70 à 80 % de l'aérosol de pollution et résulte de la conversion de composés gazeux en particules. [9]

Les aérosols secondaires sont composés à 90 % d'Aérosols Organiques secondaires (AOS) issus de l'oxydation de COV. Cette oxydation est principalement due à l'ozone, aux radicaux nitrates et hydroxyles [10]. Ces réactions engendrent la formation d'un grand nombre d'espèces intermédiaires qui peuvent se condenser sur des particules préexistantes ou nucléer homogènement pour former des particules. [11]

Une fois dans la troposphère, les aérosols vont subir des modifications physico-chimiques pour conduire par exemple à la formation de nuage (par. ex. sirus) et/ou être déposés dans les différents compartiments environnementaux (Figure02). [12]

Les principaux paramètres qui caractérisent un aérosol sont sa taille, sa structure et sa composition. La concentration et la distribution en taille des particules dans la troposphère sont spatio temporellement très variables. Tous ces paramètres sont fortement dépendants des sources d'émission. Nous assimilerons par la suite aérosols et particules à du matériel solide.

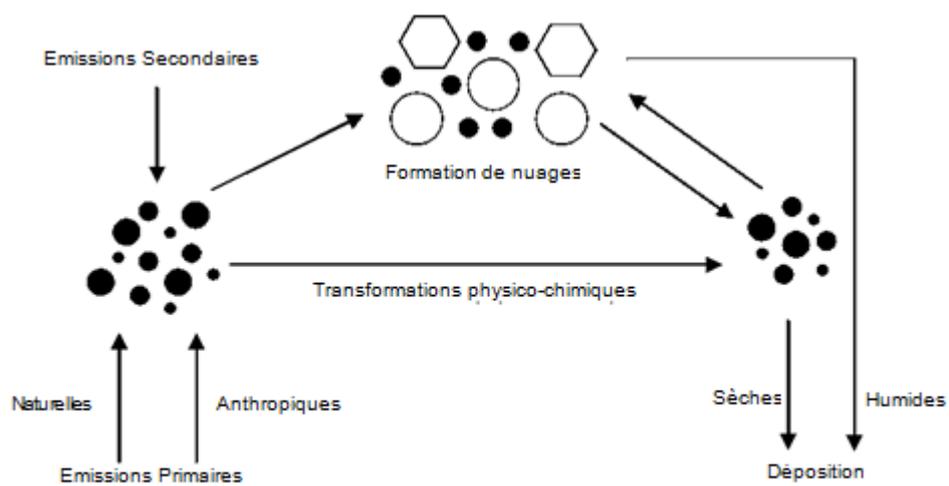


Fig 02 - Cycle atmosphérique des aérosols .

I.3.2.Impact environnemental et sanitaire :

a- Impact climatique :

Les concentrations atmosphériques d'aérosols troposphériques ont augmenté par suite d'émissions anthropiques accrues de particules et de leurs gaz précurseurs, engendrant ainsi un forçage radiatif. Ce forçage radiatif se caractérise par une variation de l'éclairement énergétique net à la tropopause (différence entre l'éclairement descendant et l'éclairement ascendant, exprimée en $W.m^{-2}$). Il est fonction non seulement de leur répartition dans l'espace, qui varient considérablement selon les régions, mais aussi de leurs tailles et de leur composition chimique. Il est alors difficile de quantifier un effet direct total et une évolution temporelle. [13]

Les effets des aérosols sur le climat se manifestent de deux façons distinctes : par un effet direct, en absorbant et diffusant le rayonnement solaire, puis par deux effets indirects en modifiant les propriétés optiques et la durée de vie des nuages. Globalement, l'impact de la fraction particulaire troposphérique conduit à un forçage radiatif terrestre négatif (effets directs et indirects) qui tend à s'opposer au forçage radiatif positif engendré par les gaz à effet de serre. Il s'oppose donc au réchauffement global du climat. Cependant, l'hétérogénéité spatiale de la distribution des émissions particulières ne permet pas la compensation du réchauffement induit par les gaz . [14]

En plus des perturbations climatiques, les aérosols sont responsables de nuisances sanitaires importantes.

b-Impact sur la qualité de l'air :

De par leur taille, les particules atmosphériques appartiennent à la fraction respirable de l'aérosol. Elles peuvent ainsi localement présenter un risque toxicologique et sanitaire important.

C-Effets sur la santé humaine :

D'un point de vue sanitaire, les particules atmosphériques sont à l'origine de nombreux troubles de la santé. Hormis la contamination par ingestion ou par le toucher, voies minoritaires de contamination, les particules peuvent pénétrer dans le système respiratoire et entraîner ainsi une augmentation des troubles respiratoires (asthme, cancer des poumons...) et cardiovasculaires.

Le risque potentiel lié aux particules dépend évidemment de la nature et de la durée de l'exposition mais aussi du mécanisme respiratoire (fréquence respiratoire, respiration buccale ou nasale...). Les principaux facteurs influençant leur toxicité sont leur taille, leur structure, leur surface spécifique, leur composition chimique et leur solubilité . [15; 16; 17]

Ainsi, pour les études environnementales et sanitaires, les aérosols atmosphériques sont classés en fonction de leur diamètre aérodynamique qui va déterminer la profondeur de leur

pénétration dans les différentes parties du système respiratoire (**Figure03**). Les particules les plus fines pourront ainsi atteindre les alvéoles pulmonaires.

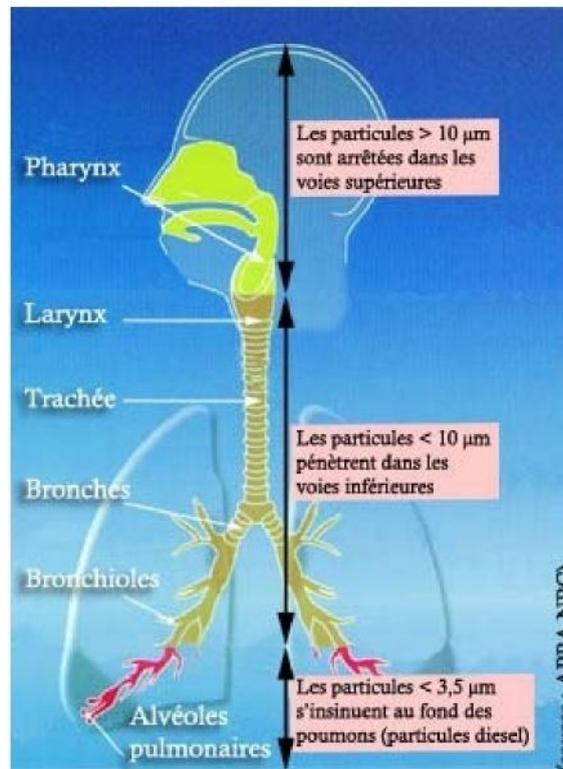


Fig 03: Schéma de la pénétration des particules dans le système respiratoire

Pour faciliter les études, des conventions d'échantillonnage des aérosols ont été élaborées afin de mieux évaluer les risques. [18] (BS EN 481:1993 ; ISO standard 7708). Il est désormais admis de mesurer la fraction dite PM10 (Particule Matter 10) des particules en suspension dans l'air, correspondant aux particules de diamètre inférieur à 10 µm. En 1997, une norme de l'agence environnemental américaine (EPA) a introduit la fraction dite PM 2.5 pour les particules dont le diamètre est inférieur à 2.5 µm et qui sont les plus nocives car les plus fines.

d-Impacts sur l'environnement :

En plus des espèces humaines et animales, les particules en suspension peuvent perturber la végétation à plus ou moins long terme. Elles agissent par voie directe, en se déposant sur les feuilles et contrarient ainsi la croissance, la floraison et la reproduction. Par voie indirecte, elles influent sur la chimie des sols par une modification du pH et par un apport massif de composés toxiques. Ce second effet étant vraisemblablement le plus important. La réponse de la végétation à cette pollution peut entraîner une diminution du nombre d'espèces conduisant à un déséquilibre de l'écosystème . [19]

Les particules atmosphériques participent aussi à la création de brouillards qui entraînent des perturbations de la visibilité au niveau des villes. Les particules vont servir de noyaux de condensation sur lesquels l'eau va se condenser en fonction de la taille et de la nature chimique de l'aérosol. Quand la lumière du soleil rencontre ces brouillards, elle est diffusée et la clarté et les couleurs sont ainsi réduites.[20]

Les particules sont aussi à l'origine de la dégradation des bâtiments et monuments en se fixant sur les édifices.

Les particules atmosphériques participent activement à de nombreuses réactions chimiques, contribuant à la modification de la chimie troposphérique. Elles ont un impact sur les écosystèmes et détériorent fortement la qualité de l'air, surtout en milieu urbain en augmentant le nombre de maladies respiratoires et cardiovasculaires. Enfin, elles sont autant de sites d'adsorption pour les multitudes de molécules émises dans l'atmosphère, qu'elles soient d'origines naturelles ou anthropiques. Les particules participent ainsi aux processus physico-chimiques atmosphériques en tant que support pour les réactions chimiques qualifiées alors d' "hétérogènes". Ces réactions modifient les concentrations des espèces chimiques de la phase gazeuse. Elles engendrent aussi des modifications de la surface et des molécules déposées à la surface des particules. La réactivité des composés adsorbés sur des particules exposées à des radiations lumineuses et/ou à différents oxydants tels que l'ozone, le radical hydroxyle, les oxydes d'azote et de soufre peut être différente de la réactivité photochimique en phase gazeuse, tant sur le plan cinétique que sur le plan des mécanismes de réaction. Selon les cas, le rôle de la surface sera décisif, l'effet pouvant être inhibiteur ou promoteur.

1.4. Les n-Alcanes :

Dans le monde industriel moderne, il y a plusieurs sources d'émissions des *n*-alcanes dans l'atmosphère. Les sources anthropogéniques renferment la combustion de fuels fossiles, de bois et de la biomasse. Les sources biogéniques comprennent les particules relarguées par les cires épicuticulaires contenues dans les plantes vasculaires, en suspension directe dans le pollen, ou dans des microorganismes (bactéries, champignons,...etc.), et des insectes [21,22] . La distribution relative des *n*-alcanes entre les homologues de différents poids moléculaires fournit des informations intéressantes sur les sources qui contribuent le plus à leur présence dans l'air ambiant. Les *n*-alcanes biosynthétiques montrent une forte prédominance des alcanes à nombre impair de carbone. Les hydrocarbures aliphatiques normaux C₂₉, C₃₁, C₃₃, sont plus abondants dans les cires des plantes que leurs homologues C₂₈, C₃₀, et C₃₂ [23,24] . La distribution des *n*-alcanes montre le C₂₉ et le C₃₁ comme étant les homologues prédominants, représentant souvent

jusqu'à 90 % de toutes les paraffines contenues dans les cires [25]. L'impact des forces mécaniques tel que le vent sur la matière végétale est le mécanisme principal conduisant à l'émission vers l'atmosphère de particules fines contenues dans les cires des plantes.

Par ailleurs, en définissant le rapport des concentrations des homologues impairs par rapport aux pairs comme étant l'indice de carbone de préférence (Carbon Preference Index, CPI), la matière organique d'origine biogénique récente montre une préférence pour les *n*-alcane à nombre impair d'atomes de carbone avec des valeurs de CPI de l'ordre de 6 à 9 et même plus [26,27]. Durant la maturation des matériaux organiques sédimentaires, la prédominance des alcanes à nombre impair d'atomes de carbone est réduite brutalement. C'est le cas des dépôts de pétrole fossile qui montrent une valeur de CPI proche de l'unité et sont accompagnés d'un changement des *n*-alcane prédominants vers ceux de plus bas nombre d'atomes de carbone, les homologues les plus abondants (C_{max}) appartenant au domaine des hydrocarbures C_{22} - C_{25} [28,29]. Quand les fuels du pétrole sont brûlés dans les moteurs de combustion interne, les *n*-alcane et les autres biomarqueurs de fuel fossile dans les gaz d'échappement se condensent dans les suies de carbone. Ils sont issus de la combustion incomplète des fuels et des huiles lubrifiantes des moteurs.[30,31]

1.5. LES METAUX LOURDS :

1.5.1. INTRODUCTION :

Les activités industrielles ont contribué au développement des pays mais ils ont aussi générés plusieurs types de pollutions. Un grand nombre d'industries utilisent et rejettent des quantités importantes de métaux lourds, ce qui les rend une véritable menace pour l'environnement. Ces polluants ont un fort impact toxicologique sur nos sources hydriques. Parmi ces métaux toxiques, on peut citer : le plomb, le mercure, le chrome, le cadmium et l'arsenic. Les métaux lourds se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel, et par conséquent la présence de ces derniers dans l'environnement peut être nuisible à plusieurs variétés d'espèces vivantes. Pour cela des recherches scientifiques ont été développées afin de minimiser leurs concentrations.

Dans ce chapitre sont donnés quelques généralités sur les métaux lourds, notamment leurs origines, leurs effets sur l'environnement et la santé. Quelques procédés d'élimination de ces métaux et en particulier le cadmium sont également évoqués.

I.5.2. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS :

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

tout métal ayant une densité supérieure à 5 g/cm^3 ,

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.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), et le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le zinc (Zn).

Enfin, en général, dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 g/cm^3 , de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme. [32]

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à diminuer les émissions en fixant des teneurs donne les normes de rejet des métaux lourds. Donc, il est important de doser ces éléments avec précision afin de s'assurer que les normes sont respectées. Dans le cas contraire, il est indispensable d'utiliser des procédés de dépollution afin de les éliminer. [33]

I.5.3. Propriétés physico- chimiques des métaux lourds

Les propriétés physico- chimiques des métaux lourds, tel que le plomb, le cadmium et le cuivre, et leurs sources d'émissions sont résumés dans le tableau ci –dessous.[34]

Tableau 02. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

propriété \ métaux	Cadmium	plomb	Cuivre
Numéro atomique	48	82	29
Masse atomique	112,40 g	207,2 g	63,546 g
Masse volumique	8,64 g/cm ³	11,34 g/cm ³	8,9 g/cm ³
Température de fusion	321 °C	328 °C	1080 °C
Température d'ébullition	765 °C	1740 °C	2565 °C
Symbole chimique	Cd	Pb	Cu

a-Le Cadmium :

Le Cadmium a une grande résistance à la corrosion ; son point de fusion est bas ; il a une bonne conductivité de l'électricité ; ses produits dérivés ont une bonne résistance aux fortes températures ; il présente des caractéristiques chimiques proches de celles du Calcium, en particulier le rayon ionique, facilitant ainsi sa pénétration dans les organismes.

Les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejet du Cadmium dans l'atmosphère.

Dans l'eau, le Cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols (engrais phosphatés) ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines.

Le Cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées. [35]

b- Le Plomb :

Le Plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère.

Dans l'air, les émissions de Plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont reconnues d'une importance mineure. Les rejets atmosphériques sont principalement anthropiques, ils proviennent d'abord des industries de première et deuxième fusion du plomb, et au niveau urbain ou routier, des rejets des véhicules à moteur. [36]

Les rejets aquatiques les plus importants proviennent de la sidérurgie. Les teneurs dans les eaux côtières sont à peine plus élevées qu'en zone océanique à cause de l'ampleur de l'enlèvement dans les zones où les concentrations en matières en suspension sont fortes. Des eaux côtières, dont les teneurs sont inférieures à 50 ng.L⁻¹ peuvent être considérées comme non contaminées. [35]

Ces composés liquides sont extrêmement volatils et pénètrent facilement dans l'organisme par la voie respiratoire mais aussi par la peau. Comme ils sont très liposolubles, ils passent immédiatement dans le sang et, par leur capacité de bioaccumulation, ils vont, dans un premier temps, se stocker dans le foie. Pour s'en débarrasser, le foie va leur retirer, grâce à des enzymes d'oxydation, un de leurs quatre groupements alkyles. Ainsi, le plomb tétraéthyle va conduire au plomb triméthyle qui, grâce au sang, va se répartir dans tout l'organisme et se stocker préférentiellement dans le cerveau où il va entraîner des processus inflammatoires très graves qui vont aboutir à une encéphalite parfois mortelle. [37]

c- Le Cuivre

Le Cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique.

Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie.

Il est présent dans l'environnement, sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 ppm (30 à 100 ppm).

Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Dans les eaux, le Cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau : 68 % ; de la contamination par le Sulfate de Cuivre : 13 % ; et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du Cuivre, même après traitement.

Le Cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal (oligo-élément), impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un co-facteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure. Cependant le Cuivre en excès produit des radicaux libres responsables de lésions cellulaires au niveau de l'ADN et d'organites tels que les mitochondries ou les lysosomes. [38]

d- Le Fer

Le Fer (Fe) est un métal essentiel, rentre dans la composition de nombreux alliages dont les aciers inoxydables. Il est utilisé dans les machines et ustensiles divers utilisés quotidiennement ainsi que dans les infrastructures du monde moderne. Le Fer est classé au quatrième rang des éléments de la croûte terrestre par ordre d'abondance, sa présence dans l'eau peut avoir diverses origines : lessivage des terrains avec dissolution des roches et des minerais contenus dans le sous-sol ; rejets industriels (pollutions minières, métallurgiques, sidérurgiques) ; corrosion des canalisations métalliques (en fonte ou en acier) ou existence de dépôts antérieurs.

La régulation du Fer dans le sang est contrôlée par deux protéines d'absorption et d'exportation. La carence ou l'excès en Fer peut être potentiellement toxique pour les cellules, c'est pourquoi son transport est rigoureusement contrôlé. Un faible niveau de Fer chez l'homme cause l'anémie, l'un des problèmes de santé publique les plus répandus qui peut être imputable à des causes d'ordre nutritionnel, notamment la carence en Fer, à des troubles inflammatoires ou infectieux et à des pertes de sang.

Le mécanisme toxique principal du Fer réside dans sa capacité à induire la formation de radicaux libres, avec, pour conséquence, une peroxydation lipidique. Classiquement, l'intoxication au Fer est décrite comme évoluant en cinq phases : troubles digestifs, amélioration clinique transitoire, toxicité systémique avec choc, acidose métabolique, coma, toxicité hépatique avec coagulopathie, séquelles digestives à type de sténose. Le traitement comporte, hormis le traitement symptomatique, la décontamination digestive avec irrigation

intestinale et traitement chélateur par déféroxamine. Le charbon activé est inefficace. L'exposition chronique au Fer est principalement d'origine professionnelle et se traduit par une pneumoconiose de surcharge consécutive à l'inhalation de poussières et d'oxydes de Fer. La sidérose oculaire est une pathologie chronique grave pouvant aboutir à la perte de la vision de l'oeil touché. Elle survient lorsqu'un corps étranger contenant du Fer se retrouve dans l'oeil ou à son contact.[37 ,39]

e-Le Manganèse

L'essentiel du minerai est utilisé pour la fabrication des ferro-alliages : ferromanganèse carburé ou affiné et silico-manganèse. Les oxydes sont les principaux minerais. La quasi-totalité des grandes concentrations économiques de Manganèse correspond à des gisements stratiformes syngénétiques, sédimentaires ou hydrothermaux-sédimentaires (surtout en milieu détritique, mais aussi en milieu carbonaté) ou volcano-sédimentaires, résultant d'une précipitation chimique en milieu aqueux, sous conditions physico-chimiques favorables. Le Manganèse est un minéral qui intervient dans l'activité de nombreux enzymes impliquées dans la protection des cellules contre les radicaux libres.

Une carence en Manganèse se traduit par des affections allergiques ORL, des palpitations, de la tachycardie, des atteintes articulaires, de l'irritabilité et de l'agitation. L'intoxication aiguë au Manganèse cause divers syndromes pulmonaires : fièvre des métaux, pneumonie au Manganèse ou intoxication aigue par ingestion. Selon les résultats d'une étude sur cet oligo-élément menée par des chercheurs canadiens une concentration élevée de manganèse dans l'eau potable conduit à la réduction du quotient intellectuel (QI) des enfants. [37 ,40]

f-Le Zinc

Le Zinc rentre naturellement dans l'atmosphère à partir du transport par le vent de particules du sol, des éruptions volcaniques, des feux de forêts et d'émission d'aérosols marins.

Les apports anthropiques de Zinc dans l'environnement résultent des sources minières industrielles (traitement minerai, raffinages, galvanisation du Fer, gouttières de toitures, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc), des épandages agricoles (alimentation animaux, lisiers) et des activités urbaines (trafic routier, incinération ordures). Dans les zones portuaires, le Zinc est introduit à partir de la dissolution des anodes destinées à la protection des coques de bateaux contre la corrosion, et est contenu dans certaines peintures antisalissure. [35]

Le Zinc est un oligo-élément nécessaire au métabolisme des êtres vivants, essentiel pour de nombreux métallo enzymes et les facteurs de transcription qui sont impliqués dans divers

processus cellulaires tels que l'expression des gènes, transduction du signal, la transcription et la réplication.

Le Zinc est l'un des métaux les moins toxiques et les problèmes de carence sont plus fréquents et plus graves que ceux de toxicité. Les risques tératogènes, mutagènes et cancérigènes sont pratiquement nuls aux doses utilisées chez l'homme. Si les signes digestifs aigus n'apparaissent qu'à dose élevée, une anémie sévère par interaction avec le Cuivre peut survenir avec des doses peu supérieures aux apports recommandés. En outre, des problèmes non résolus persistent dans des domaines importants en santé publique: maladie d'Alzheimer, patients diabétiques ou séropositifs. [37,41]

I.5.4. Effets de certains métaux lourds sur la santé : [42]

Métaux	Effet sur la santé
Arsenic	Cancérigène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau...) ; Pas d'organes cibles pour les expositions de longues durées.
Cadmium	Potentiel toxique élevé ; Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose ; Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérigènes
Chrome	Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme ; Trouble dermatologiques, anémie ; Composés avec du chrome responsable d'eczéma ; Cr cancérigène (groupe A1: cancer prouvé chez l'homme)
Cuivre	Effet irritant par inhalation, allergie par contact ; Lésion du foie par voie orale sur période longue
Mercure	Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses ; Cerveau et rein touchés ; Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périphérique ; Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus
Nickel	Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible ; Composés du nickel sont cancérigènes (groupe A1) pour le nez, poumon
Plomb	Entraîne l'anémie forte dose ; Perturbe le système nerveux et les reins ; Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)
Vanadium	Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches
Zinc	Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation ; Mais, le chromate de zinc est cancérigène

II. Partie expérimentale

II.1. Description des sites

Les échantillons d'aérosols ont été collectés à l'intérieur de la zone industrielle de Bou-Ismaïl, plus précisément au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques -CRAPC- (latitude 36°38'29.27"N ; longitude 2°43'6.02"E), à 2km de la mer, 10 m près de la route et à 1.5 m au-dessus du sol Cette zone comporte également des usines exerçant dans des domaines variés: recyclage du papier, fabrication de citernes en plastique, production de produits hygiéniques et corporels.

II.2. Echantillonnage

Les PM₁₀ ont été collectés sur des filtres en fibre de quartz à l'aide d'une pompe à haut débit (1 m³ min⁻¹) (model TE-6070V, TischEnvironmental Inc., Ohio, USA)

Ce dispositif illustré en figure 05 est composé essentiellement de deux parties :

- Le High Volume Sampler (HVS) qui représente le corps de l'échantillonneur ; il se compose principalement :
 - ✓ D'une turbine d'aspiration d'air ;
 - ✓ Des étages de sélection qui servent de porte filtres et qui permettent le tri par impaction des particules selon leur taille ;
 - ✓ D'un contrôleur électronique de débit, le MFC (Mass Flow Controller), qui permet de maintenir constant le débit d'aspiration d'air. En cas de colmatage du média filtrant, le MFC agit sur la puissance de moteur par ajustage électronique du voltage.
- La Tête sélective PM-10 qui constitue la zone où le fractionnement à 10 µm se fait par impaction directe. Cette impaction repose sur l'effet aérodynamique induit par la présence de 9 buses circulaires placées au-dessus d'une surface lisse d'impaction. Les particules inférieures au seuil de coupure de 10µm sont entraînées par le flux de l'air dans les buses et sont collectées sur le filtre. Tandis que les particules plus grosses s'écartant du flux et impactent sur la surface plane d'impaction en raison de leur inertie plus élevée.

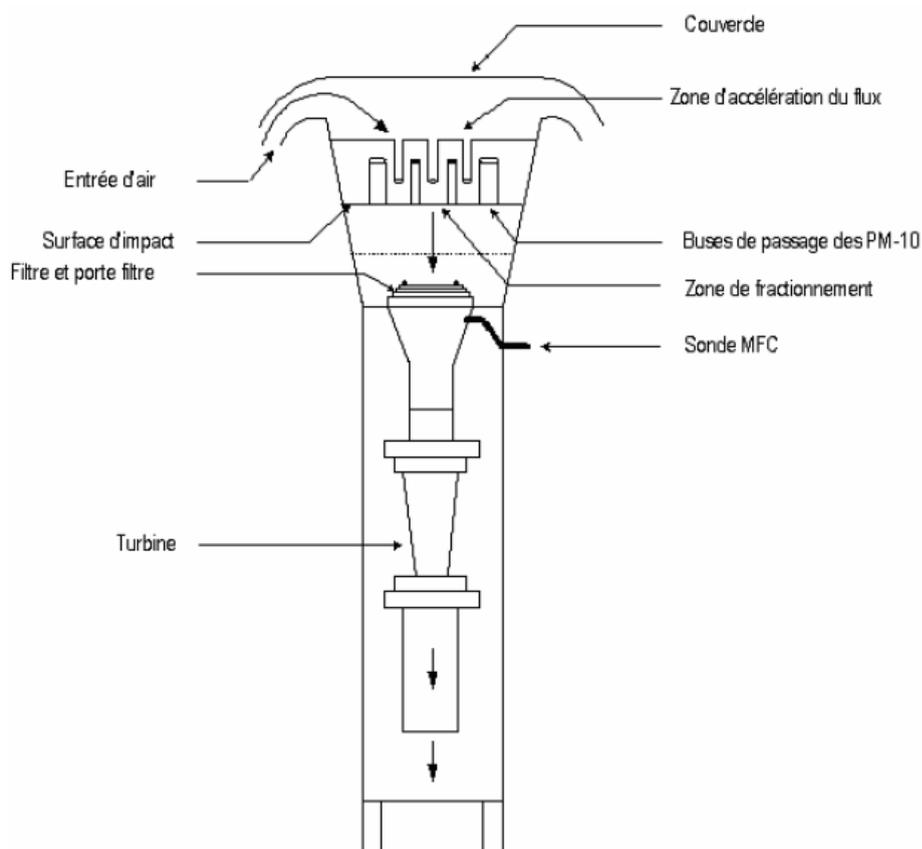


Fig 05- Schéma du principe de collecte des PM₁₀ par l'échantillonneur HVS .

A l'aide d'un minuteur la pompe d'échantillonnage est mise-en marche trois fois par jour (08h-10h00 ; 12h00-14h00, 16h00-18h00), sur une durée de cinq semaines, pendant la période allant du 23/03/2014 au 01/05/2014. En tous, neuf échantillons ont été collectés. Nous avons procédé au changement des filtres selon deux fréquences : jours ouvrables et week-ends.

Le Tableau 03 récapitule les données d'échantillonnage ainsi que les paramètres météorologiques. Après chaque échantillonnage le filtre récupéré est soigneusement couvert de papier aluminium et conservé à une température de 4°C jusqu'à son analyse.

Tableau03 : les paramètres météorologiques durant la période d'échantillonnage

II.3. ANALYSE DES METAUX LOURDS PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA) :

II.3.1 Extraction :

Afin d'analyser les métaux lourds particuliers, on procède à une minéralisation des échantillons des particules collectées.

Les composés inorganiques sont extraits par chauffage à reflux à 150 °C dans un bain d'huile durant deux heures avec un mélange acide chlorhydrique-acide nitrique (HCl-HNO₃, 2:1 v/v, 60 mL). Les extraits obtenus sont évaporés à sec et après refroidissement, le résidu est

N° échantillon	Période de prélèvement	V(m ³)	T°(°C) Min/Max	Vitesse vent m/sec	Présence de pluie	RH %
01	23-30/03	2511	6/13	3	+	75
02	30/03-04/04	1680,6	16/28	2,5	+	78
03	04-06/14	721,2	13/16	01	-	87
04	06-10/04	1810,8	15/28	1,2	-	65
05	10-13/04	754,2	15/22	02	-	50
06	13-20/04	2530,8	13/20	1,3	-	75
07	20-24/04	1773	13/20	2	-	50
08	24-27/04	731,4	13/19	1,6	-	60
09	27/04-01/05	1844,4	13/20	1,5	-	60

repris dans 20 ml d'eau distillée.

II.3. 2 Analyse :

L'analyse des échantillons a été effectuée par un spectromètre d'absorption atomique (SAA) de type Varian 110, opérant avec une flamme air-acétylène.

a- Le principe de la spectroscopie d'absorption atomique :

Un changement dans la structure électronique des atomes libres résulte de l'absorption des radiations des régions UV et visible du spectre électromagnétique, lorsque la radiation

caractéristique d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme.

b. Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique (figure 06) se compose d'une source (1), (la lampe à cathode creuse), d'un brûleur et d'un nébuliseur (2), d'un monochromateur (3) et d'un détecteur (4) relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

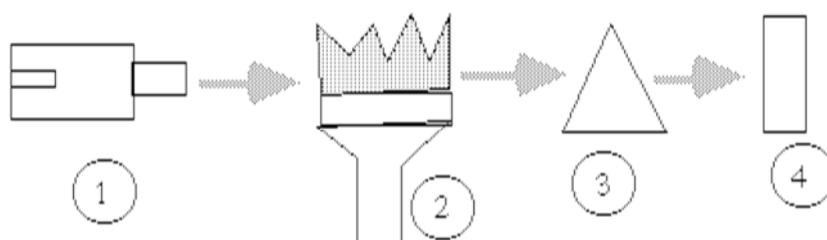


Fig 06- Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

Les conditions opératoires pour chaque élément sont rapportées dans le Tableau 04. Les courbes d'étalonnage utilisées pour l'analyse quantitative sont représentées dans la Figure07.

Tableau 04 : Conditions opératoires.

Métaux	Longueur d'onde de l'irradiation (nm)	Gamme d'étalonnages (mg/L)
Cd	228,8	0,5 ,1 ,1,5 , 2,5
Ni	232,0	0,5 , 5 , 10 , 20
Cu	324,8	0,5 , 4 , 8, 10
Pb	210	0,5 , 10, 20 ,25, 30
Zn	213,9	0,5 , 0,8 , 1 , 1.5
Fe	248,3	0,5 , 10 , 20 , 30
CO	220	0,5 , 10 , 15 , 20

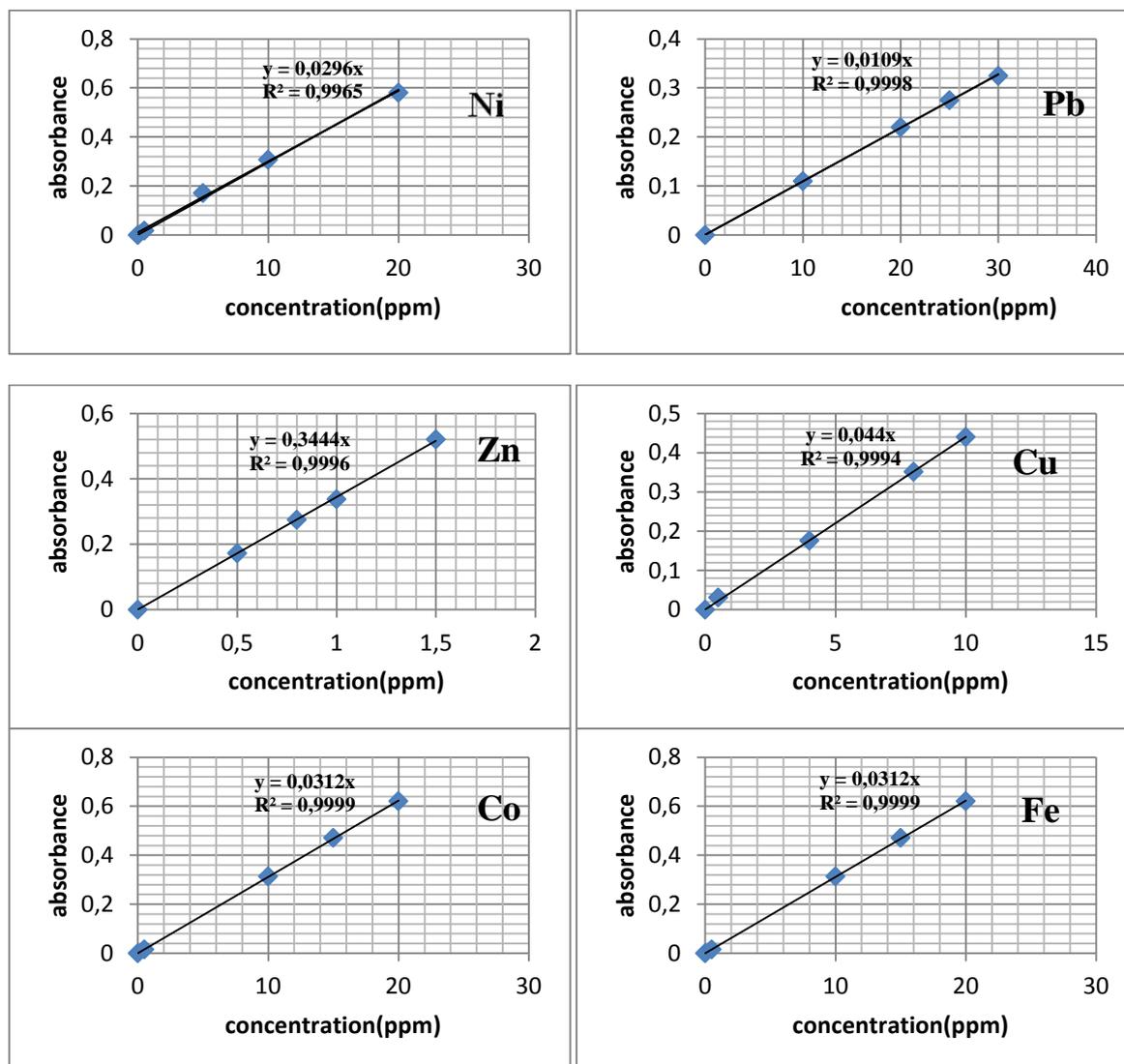


Fig07 - Courbes d'étalonnages utilisées pour le dosage des métaux lourds.

II.4 ANALYSE DES ALCANES PAR GC MS :

II.4.1. Extraction et fractionnement

Les composés organiques contenus dans les aérosols sont extraits en utilisant la technique d'extraction par bain à ultrason. Nous avons placé le filtre d'échantillonnage dans un ballon de 250 mL, puis nous avons ajouté le solvant d'extraction constitué d'un mélange dichlorométhane-acétone (DCM-ACE, 4:1 v/v, 100 mL), la durée de première extraction est de 15 min. nous avons changé le solvant d'extraction 3 fois.

Les extraits obtenus ont été concentrés à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à

l'obtention d'un volume moyen de 1 mL, ce volume est ensuite concentré à température ambiante en utilisant un faible jet d'azote jusqu'à obtention d'un volume de 200 μ L.

II.4.2. Purification

L'extrait obtenu après l'évaporation du solvant est élué à travers une colonne d'alumine neutre (oxyde d'aluminium de type Brockman I, diamètre interne : 1 cm ; longueur : 6 cm ; partiellement désactivé au laboratoire avec 1,5 % d'eau ultra pure) pour séparer les espèces aliphatiques apolaires des HAPs et des composés polaires. Les n-alcane sont obtenus en éluant l'extrait avec l'hexane.

La colonne de purification est préparée en suivant les procédures suivantes :(voir annexe 04)

- L'alumine (Al_2O_3) est activée (par élimination d'eau) en le mettant dans l'étuve à 220°C pendant 24^H.
- L'alumine est désactivée, en lui ajoutant l'eau pure à 1,5% de son poids.
- Une colonne en verre (diamètre interne : 1 cm ; longueur : 25 cm) est remplie avec l'alumine activée jusqu'à 6cm de longueur.
- Le volume mort nécessaire pour le mouillage d'alumine présent dans la colonne après un essai représente 3,5ml.
- Ce même volume (3.5ml) a été utilisé pour le lavage d'alumine.
- L'extrait obtenu après concentration est dissout dans 250 μ l de dichlorométhane.
- Une même quantité (3,5 ml) d'hexane est versée. En changeant le tube de récupération après l'écoulement de ce dernier.
- On verse deux fois successivement le même volume.

Le volume récupéré est concentré à sec par un jet d'azote. Le solvant d'éluion (hexane) est ensuite éliminé à température ambiante en utilisant un faible jet d'azote et remplacé par 100 μ L de toluène.

II.4.3. Analyse des échantillons

a-Principe et conditions opératoires (GC/MS) :

L'analyse quantitative des n-alcane est réalisée par un chromatographe en phase gazeuse couplé avec un détecteur –spectromètre de masse (CG/MS TOF), équipé d'un injecteur automatique-autosampler- de 160 échantillons.

Les extraits (*n*-alcane) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG), et la détection et l'identification des composés ainsi séparés sont réalisées par spectrométrie de masse (SM). Cette dernière technique permet de recueillir des informations sur la nature, la

composition et la structure des espèces présentes. Couplée à une chromatographie en phase gazeuse, elle permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces (quelques nanogrammes de mélange). Il s'agit d'un outil d'identification très puissant dès lors que l'on ne connaît pas la composition de l'échantillon injecté. Il est, à ce titre, très couramment utilisé pour des échantillons environnementaux. Les n-alcanes sont analysés en mode courant ionique total (TIC, Total Ion Current) .

*** Le principe de la spectrométrie de masse :**

Un composé organique introduit dans le spectromètre de masse est ionisé par bombardement électronique à 70 eV (énergie standard d'ionisation), l'énergie d'ionisation moyenne d'un composé organique étant de l'ordre de 10-15 eV. Les ions obtenus sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur. L'ion moléculaire, s'il est détecté, permet la détermination de la masse moléculaire du composé. Les ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire conduisent à la formation d'ions fragments caractéristiques, puisque ces cassures ne se font pas de manière aléatoire mais selon des mécanismes bien déterminés. L'ensemble de ces ions fragments constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la molécule. L'ionisation par impact électronique est le seul procédé qui conduit à des spectres reproductibles. Cette reproductibilité permet l'utilisation de banques de spectres (NIST 11) et donc l'identification des composés constitutifs d'un échantillon.

b- Les paramètres analytiques, CG/MS:

- Chromatographie gazeuse marque (DANI MASTER GC) en présence d'un injecteur automatique autosampler pour 160 échantillons ; Volume injecté : 1 μ L
 - ✓ Colonne capillaire : en silice fondue (DN 5-MS (5 % phenyl et 95% methylpolysiloxane ; 30 m de long ; diamètre interne : 0,25 mm ; épaisseur de film 0,25 μ m.)
 - ✓ Gaz vecteur : Hélium –HE-; débit de sortie de colonne : 0,5 mL/min

- ✓ Mode d'injection : splitless (sans division)
 - ✓ Température de l'injecteur : 250°C
 - Programmation de température du four :
 - Température du four : 80°C pendant 1.5 min ;
 - Augmentation de 15°C/min jusqu'à 170°C ;
 - Isotherme à 170°C pendant 2 min ;
 - Augmentation de 4°C/min jusqu'à 245°C ;
 - Isotherme pendant 45 min ;
 - Augmentation de 1 °C/min jusqu'à 250°C ;
 - Isotherme à 250°C pendant 10 min.
- Durée d'analyse : 88.25 min.
- Spectromètre de masse TOF (Master TOF) en mode impact électronique.
 - ✓ Energie d'ionisation : 70 ev.
 - ✓ Température de la source : 200 °C.
 - ✓ Balayage : 40-550 uma.
 - ✓ Logiciel d'acquisition et de traitement MLP Master LabProcessing (DANI).

II.4.4. Identification des composés

L'identification des polluants est réalisée on se basant sur la comparaison des temps de rétention des pics élués avec ceux des étalons appropriés ainsi que par comparaison des spectres de masse avec ceux de la bibliothèque NIST (National Institute of Standards and Technology).

Les alcanes sont caractérisés par leurs ions fragments caractéristiques. Le pic de base est à m/z 57. Les autres fragments différents de 14 unités (CH₂) (exemple: 43, 57, 71, 85, etc...). La Figure 08 illustre les mécanismes de fragmentation de l'héxadécane (comme exemple de la famille des *n*-alcanes). Le Tableau 05 récapitule les temps de rétention des composés identifiés dans l'atmosphère de la zone industrielle de Bou-Ismaïl durant cette étude.

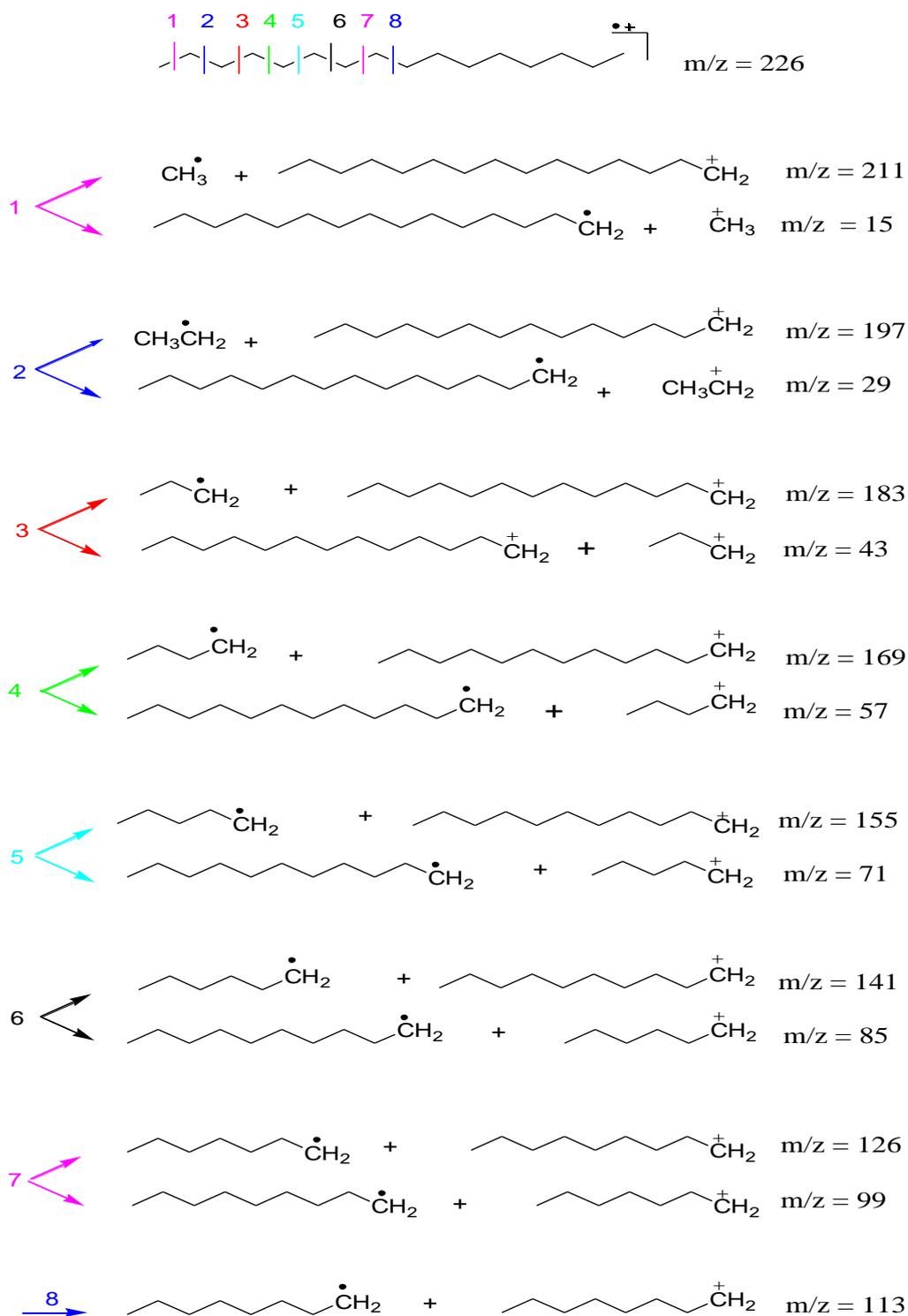


Fig08- Quelques mécanismes de fragmentation de l'hexadecane.

Tableau 05: Temps de rétention des *n*-alcane identifiés

Composés	Symbole	Formule	tr (min)
Tetradécane	<i>n</i> -C ₁₄	C ₁₄ H ₃₀	6, 21
Pentadécane	<i>n</i> -C ₁₅	C ₁₅ H ₃₂	7,12
Hexadécane	<i>n</i> -C ₁₆	C ₁₆ H ₃₄	7, 95
Heptadécane	<i>n</i> -C ₁₇	C ₁₇ H ₃₆	8, 93
Octadécane	<i>n</i> -C ₁₈	C ₁₈ H ₃₈	10,10
Nonadécane	<i>n</i> -C ₁₉	C ₁₉ H ₄₀	11,47
Eicosane	<i>n</i> -C ₂₀	C ₂₀ H ₄₂	13,03
Héneicosane	<i>n</i> -C ₂₁	C ₂₁ H ₄₄	14,75
Docosane	<i>n</i> -C ₂₂	C ₂₂ H ₄₆	16,60
Tricosane	<i>n</i> -C ₂₃	C ₂₃ H ₄₈	18,53
Tétracosane	<i>n</i> -C ₂₄	C ₂₄ H ₅₀	20,49
Pentacosane	<i>n</i> -C ₂₅	C ₂₅ H ₅₂	22,46
Héxacosane	<i>n</i> -C ₂₆	C ₂₆ H ₅₄	24,38
Heptacosane	<i>n</i> -C ₂₇	C ₂₇ H ₅₆	26,26
Octacosane	<i>n</i> -C ₂₈	C ₂₈ H ₅₈	28,10
Nonacosane	<i>n</i> -C ₂₉	C ₂₉ H ₆₀	30,02
Triacontane	<i>n</i> -C ₃₀	C ₃₀ H ₆₂	32,29
Hentriacontane	<i>n</i> -C ₃₁	C ₃₁ H ₆₄	35,06
Dotriacontane	<i>n</i> -C ₃₂	C ₃₂ H ₆₆	38,33

III-1 RESULTATS D'ANALYSE DES METAUX LOURDS PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE SAA :

Les sept métaux étudiés dans cette partie sont présents dans les particules soit à l'état métallique (M) ou oxydé, soufré (MO, MO₂, MS...). La spectrométrie d'absorption atomique ne permet pas de distinguer l'état de ces métaux (métallique, oxydé ou soufré).

Les concentrations des métaux lourds enregistrées durant cette étude sont reportées dans le tableau 06.

Tableau 06 : Concentrations des métaux lourds associés au PM₁₀ au niveau de la zone de Bou-Ismaïl (Mars-Mai 2014)

N°	Période de prélèvement	Concentrations moyennes des métaux lourds en ng/m ³						
		Pb	Cu	Ni	Co	Fe	Zn	Cd
01	23-30/Mars	2887,30	20,29	2149,16	5,78	15449,26	35,02	n.d*.
02	30/Mars-04/Avril	1576,82	25,90	15,39	1,92	7694,30	60,11	n.d.
03	04-06/Avril	1317,25	14,81	848,68	6,71	9502,84	50,18	n.d.
04	06-10/Avril	4362,71	22,62	771,23	3,56	3199,20	41,46	n.d.
05	10-13/Avril	2983,29	31,87	3851,99	3,21	17648,30	15,61	n.d.
06	13-20/Avril	4247,67	22,63	647,20	3,82	7166,88	6,03	n.d.
07	20-24/Avril	3172,59	19,29	1959,47	5,91	5397,05	26,77	n.d.
08	24-27/Avril	4716,98	10,57	3630,26	7,72	18607,44	16,79	n.d.
09	27/Avril-01/Mai	4296,79	23,87	841,32	7,87	11881,26	28,53	n.d.

* **n.d** : Non détecté

Cette étude a montré que le Fer (Fe), le plomb (Pb) et le Nickel (Ni) sont les trois métaux lourds les plus abondants dans les particules atmosphériques PM₁₀ collectées dans l'atmosphère de la zone industrielle de Bou-Ismaïl, ils représentent une moyenne de 65,13%, 21,84% et 12,62% respectivement. (Voir Figure 09)

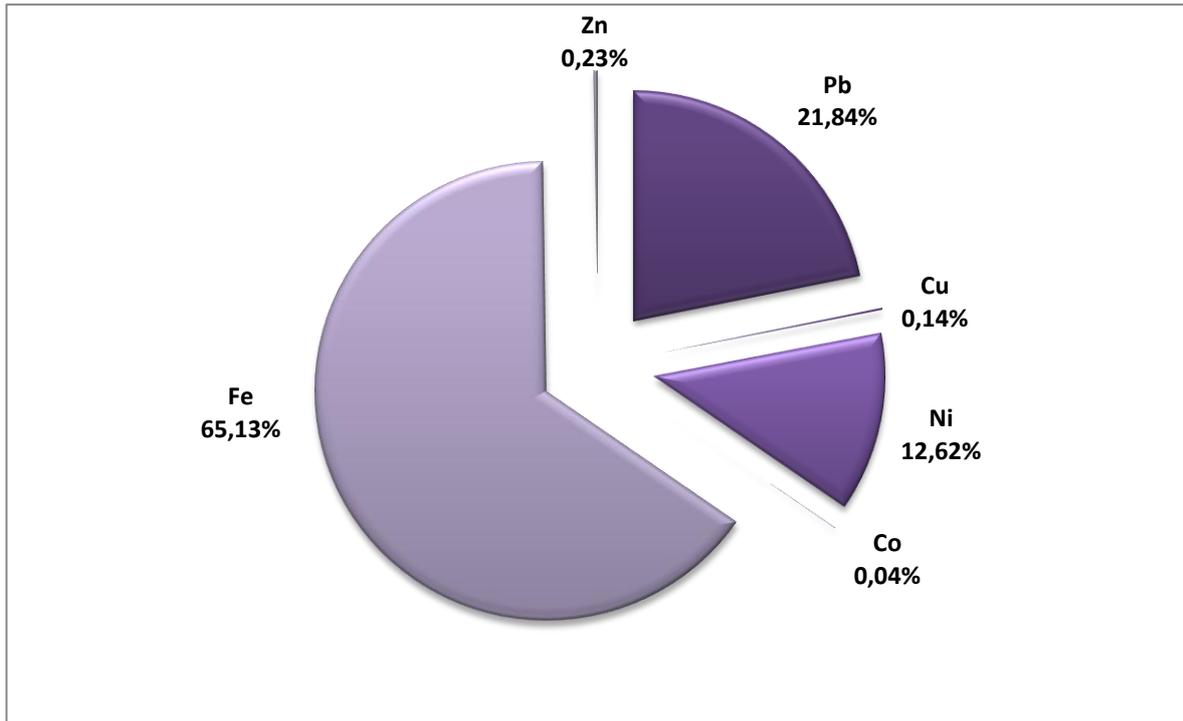


Fig.09- composition moyenne en métaux lourds associés aux PM10 (Zone industriel de Bou- Islamil Mars-Mai 2014)

Les résultats obtenus durant cette étude ont montré un taux légèrement élevé des métaux durant les jours de semaine ouvrables comparés à ceux du week-end, à l'exception du Fer et du nickel (Voir Figure 10). Ceci est probablement dû à la densité du trafic routier, à l'activité de la zone industrielle de Bou-Ismaïl durant les jours ouvrables. Par exemple pour les échantillons 4, 6, 8 et 7, nous avons enregistré des concentrations de plomb de 4,3 à 4,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durant les jours de semaine qui baisse à 1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durant le week-end. Il est important de noter que ce taux dépasse la norme européenne en moyenne annuelle ($0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$) [43]

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a édicté en 1987 des recommandations en matière de qualité de l'air pour la protection de la population [44]. Dans le cas du plomb, la valeur guide qu'il est souhaitable de ne pas dépasser est de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle, cette valeur a été fixée de sorte que la plombémie soit inférieure à 200 $\mu\text{g}/\text{l}$ pour 98 % de la population générale. Cette valeur a été révisée en 2000 où la valeur guide du plomb dans l'air a été fixée à 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle pour que la plombémie soit inférieure à 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ pour 98 % de la population générale [45].

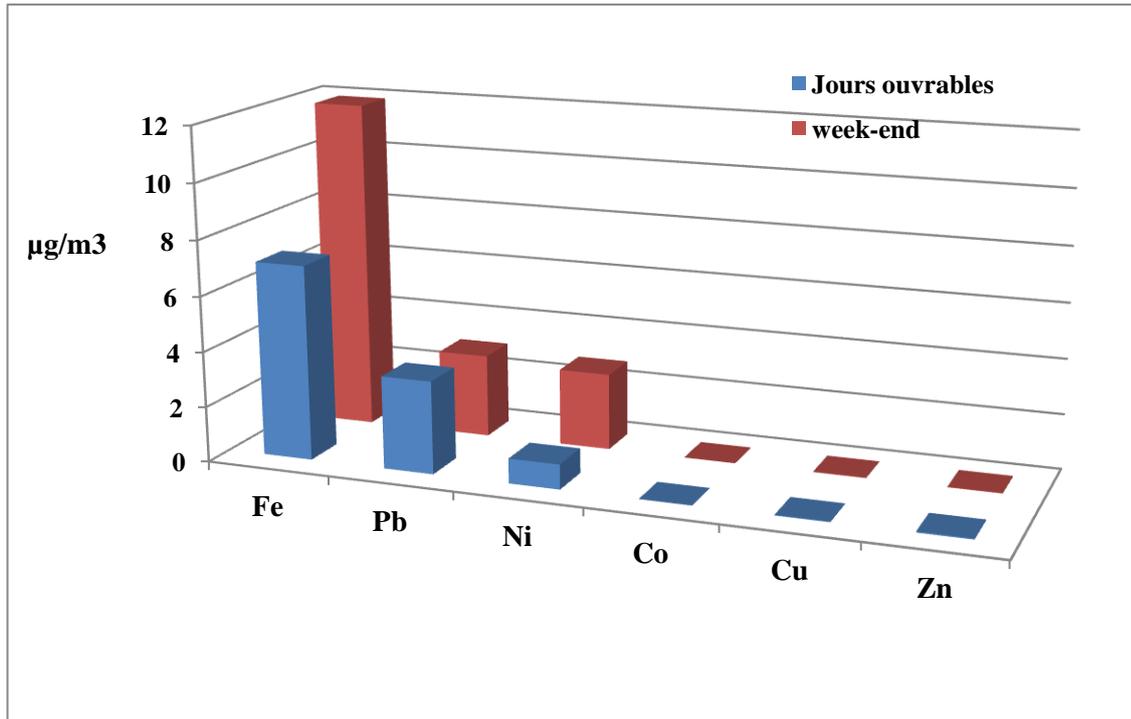


Fig10- Comparaison des concentrations des métaux lourds entre les jours ouvrables et les week-ends (Zone industrielle de Bou-Islamil Mars-Mai 2014)

Le Cadmium est totalement absent dans tous les échantillons, ce qui est très réconfortant, vu le degré de toxicité élevé de ce polluant. Rappelons que la valeur guide de ce polluant est fixée à 5 ng/m^{-3} par l’OMS[46]

Le CRIC (Centre de Recherche International sur le Cancer) a déterminé qu’il y a suffisamment de preuves chez l’homme quant à la cancérogénicité du cadmium et de ses composés. Il s’avère également que le cadmium a la capacité de modifier le matériel génétique, en particulier les chromosomes. Il a classé le cadmium et ses composés dans la classe 1 (cancérogène pour l’homme), la valeur guide proposée par l’OMS pour le cadmium dans l’air est de 5 ng/m^3 . [47]

Les concentrations du fer dans l’atmosphère de Bou-Ismaïl, varient de 3 ug/m^3 à 18 ug/m^3 sur l’ensemble des prélèvements. Ces concentrations élevées ont sûrement un effet néfaste sur l’environnement en l’absence de normes de référence pour ce polluant.

Nous notons que les concentrations des métaux diminuent à chaque fois qu’il pleut. À côté de l’effet de lavage de l’atmosphère, il ne faut pas oublier que les conditions météorologiques, particulièrement défavorables à la dispersion des polluants (inversion de

températures), se rencontrent le plus souvent par temps sec. Les fortes concentrations en particules se rencontrent principalement quand la vitesse du vent est élevée.

La forte pollution par les métaux lourds dans la ville de Bou-Ismaïl, est dû à l'existence de la zone industrielle et les émissions automobiles (rejets d'échappement, de batteries, de gèntes-à-liège, de pneus, plaquettes de freins, disques d'embrayagesetc.) [48]

III-2 RESULTATS D'ANALYSE DES ALCANES PAR GC/MS

L'analyse des extraits organiques des particules atmosphériques par GC MS a permis la détection de 18 hydrocarbures aliphatique« n- alcanes » allant de Tétradécane ($n-C_{14}$) jusqu'à dotriacontane ($n-C_{32}$).

La figure 11 représente un chromatogramme obtenu en analysant un échantillon d'aérosol collecté à Bou-Ismaïl, par CG/MS. Il révèle la présence d'un mélange complexe non résolu (« UCM », UnresolvedComplex Mixture) caractéristique de l'émission véhiculaire et de la combustion des corps pétrolier

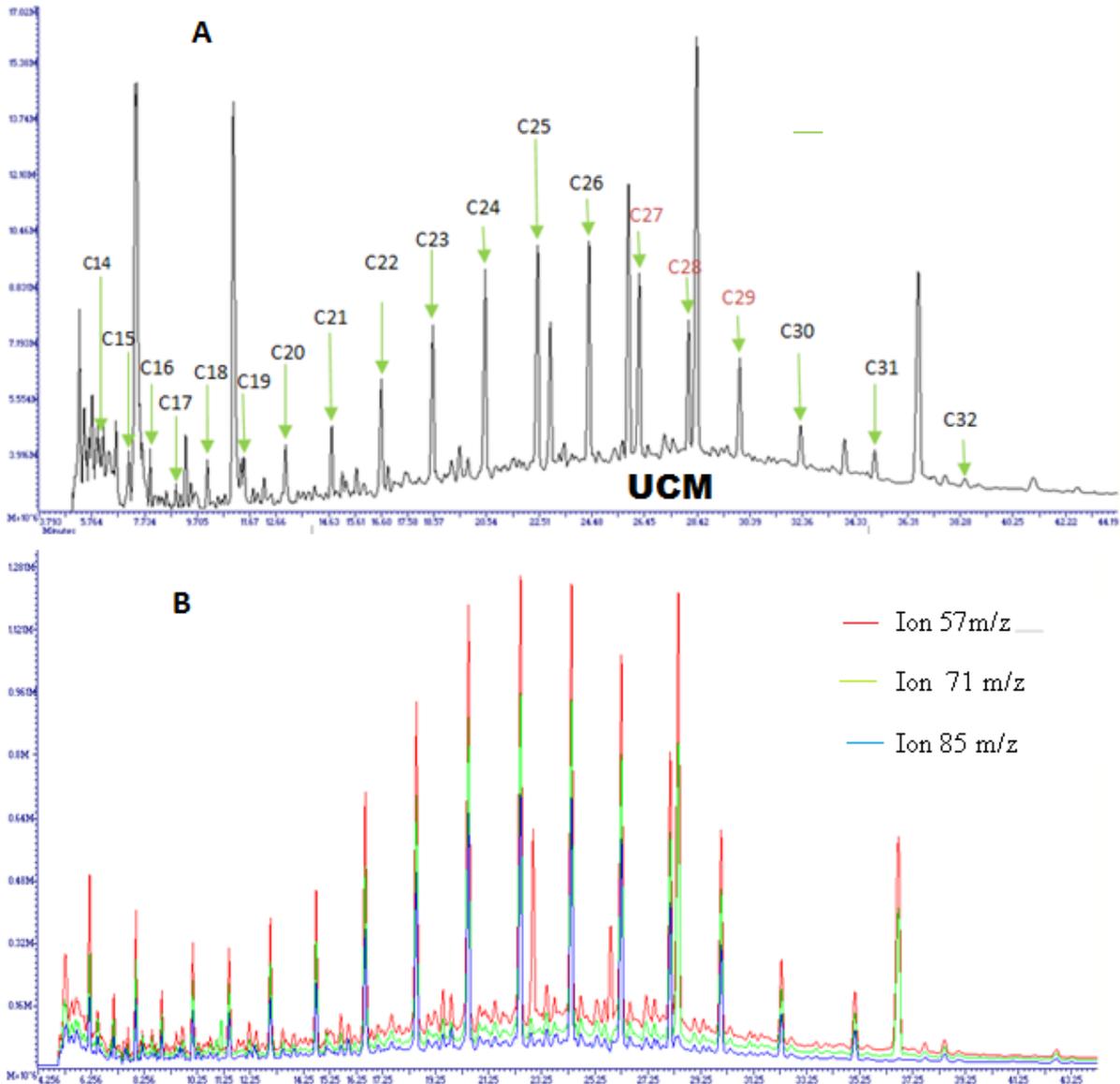


Fig 11:Chromatogramme des *n*-alcanes particuliers dans l’atmosphère de Bou-Ismaïl, **A/** mode *TIC* “Total Ion Current” et **B/** ions $m/z = 57, 71$ et 85 caractéristiques des *n*-alcanes.

L’analyse semi-quantitative des échantillons (voir figure 12) à révélé que les hydrocarbures allant de docosène ($n-C_{22}$) jusque octacosane ($n-C_{28}$) sont les plus abondants parmi tous les *n*-alcanes identifiées, ils représentent plus de 60% des hydrocarbures totaux. Pour tous les échantillons le pentacosane ($n-C_{25}$) était le polluant majoritaire, il représente plus de 10% de cette famille de polluants.

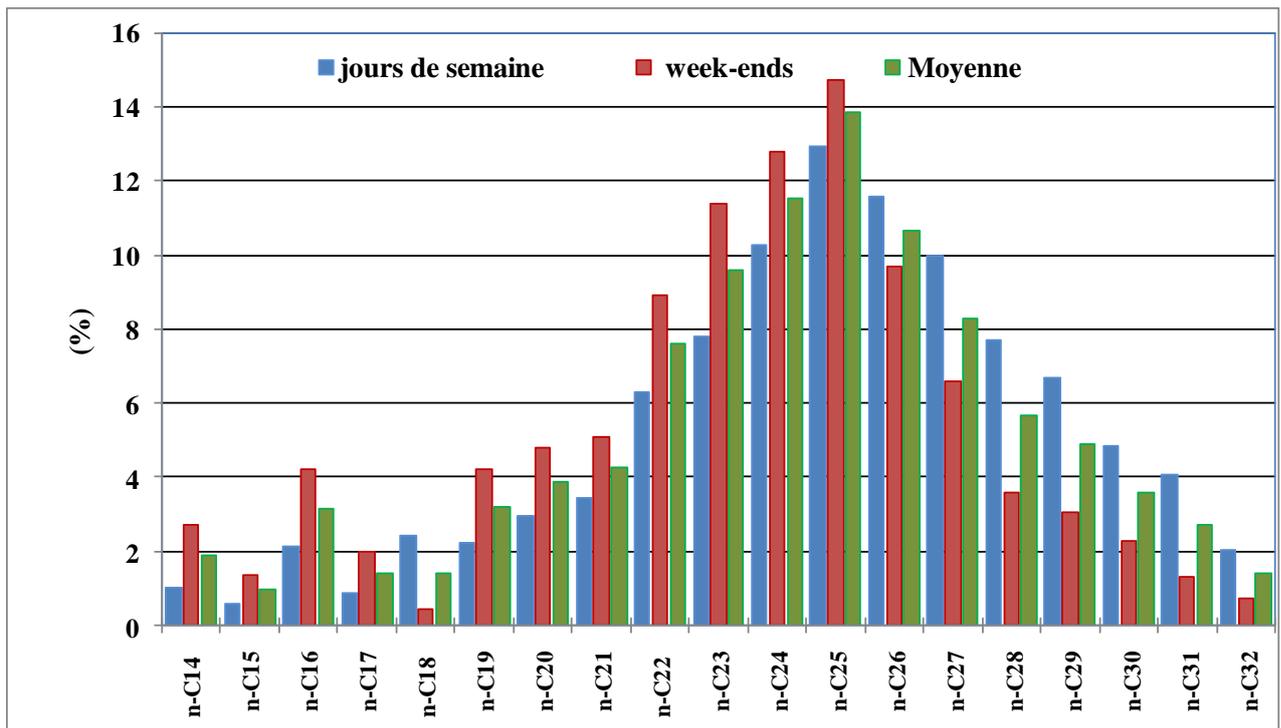


Fig 12 : Profils de distribution des n-alcane particulaires

Les *n*-alcane sont des composés primaires; ils ont été mis en évidence dans tous les milieux, qu'ils soient urbains [49,50] continentaux [51], marins[52,53]ou polaires [54]. L'ubiquité des *n*-alcane résulte de leurs sources à la fois naturelle et anthropique.

Les sources anthropiques des *n*-alcane sont liées aux combustions incomplètes du pétrole et essentiellement les émissions véhiculaires. Les combustions des biomasses et de charbon sont également émettrices d'alcane. [55]

L'environnement, et plus particulièrement le climat, est un sujet qui devient de plus en plus préoccupant pour l'humanité. La pollution de l'air est néfaste pour la santé des populations (humaines, animales et végétales). Plus encore, les composés organiques particuliers présents dans notre atmosphère ont une influence indéniable sur le changement climatique en jouant un rôle primordial dans le bilan radiatif terrestre.

L'atmosphère est un milieu complexe qui est loin d'être parfaitement homogène. En effet, il contient, en faibles quantités, de la matière condensée (liquide ou solide) dénommée « aérosol » ou encore « matière particulaire ». Celle-ci peut influencer à la fois sur le bilan radiatif et la composition chimique de l'atmosphère. L'impact sur le bilan radiatif fait l'objet de nombreux travaux car l'incertitude la plus grande actuellement réside dans l'impact des aérosols sur ce bilan radiatif de la planète...

En Algérie, l'une des causes de la pollution atmosphérique en milieu urbain est la densité du réseau routier qui supporte le trafic d'un parc automobile en croissance constante utilisant le plus souvent des carburants non conformes aux règles édictées en matière de protection de l'environnement. Le problème de la pollution atmosphérique en milieu urbain se pose à toutes les agglomérations, précisément en l'atmosphère industrielle.

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude de la composition chimique de l'aérosol atmosphérique afin de connaître leurs sources et leurs impacts sur l'environnement. Ainsi les alcanes et les métaux lourds adsorbés sur les particules en suspension dans l'atmosphère de la zone industrielle de Bou Ismail ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) et la spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

Ce mémoire se compose de trois parties principales:

- Dans la première, nous donnons un aperçu général sur le problème de la pollution atmosphérique engendré par le trafic routier, les particules et les métaux.
- La deuxième partie par contre est une partie expérimentale rassemblant les matériels et les méthodes d'analyse utilisés.
- Enfin, la dernière partie est consacrée à l'interprétation de l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de notre travail par mesures expérimentales et simulation.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- 01- Masclet P. Pollution atmosphérique ;Edition Ellipses marketing 2005.
- 02- ADEME, EDM. Classification et critères d'implantation des stations de surveillance de la qualité de l'air, recommandation du groupe de travail « caractérisation des sites ».2000
- 03- Rosner F. The Life of Moses Maimonides, a Prominent Medi Einstein Quart. J.Biol. Med., 2002.
- 04- Crutzen P.J. On the Role of CH₄ in Atmospheric Chemistry: Sources, Sinks and Possible Reductions in Anthropogenic Sources.Roy. Swed. Acad Sci, Ambio., 1995.
- 05- HCSP (Haut Comité de la Santé Publique), 2000. Politiques publiques, pollution atmosphérique et santé: poursuivre la réduction des risques.
- 06- These doctorat Docteur en Sciences de l'Université Paris 7 – Denis Diderot Ecole doctorale «Sciences de l'Environnement d'Ile de France »Spécialité “Méthodes Physiques en Télédétection”2003
- 07- Raes, F et all. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. Atmospheric Environment.2000
- 08- Wilson, W.E., Suh, H.H. Fine particles and coarse particles: Concentration relationships relevant to epidemiologic studies. Journal of the Air and Waste Management Association.1997
- 09- Masclet, P., Cachier, H. L'aérosol atmosphérique, Caractéristiques physico-chimiques. Analysis Magazine .1998
- 10- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change, Wiley.2006
- 11- Kulmala, M. et all. Initial steps of aerosols growth. Atmospheric Chemistry and Physics 4.2004
- 12- Poschl, U et all. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health effects. Angewandte Chemie 44.2005
- 13- Roeckner, E et all ., Fischer-Bruns, I. Impact of carbonaceous aerosol emissions on regional climate change. Climate Dynamics .2006

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- 14- GIEC (2007). Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième: Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat [Équipe de rédaction principale, Pachauri, R.K. et Reisinger, A.]. GIEC, Genève, Suisse. 2007
- 15- Davidson, C.I et al. Airborne particulate matter and human health: A review. *Aerosol Science and Technology*. 2005
- 16- Maynard, A.D., Kuempel, E.D. Airborne nanostructured particles and occupational health. *Journal of Nanoparticle Research* 7. 2005
- 17- Franck U et al. Indoor and outdoor submicrometer particles: Exposure and epidemiologic relevance ("The 3 indoor Ls"). *Environmental Toxicology* 21. 2006
- 18- Kenny, L.C., Ogden, T.L. Twenty-five years of inhalable dust. *Annals of Occupational Hygiene* 44. 2000
- 19- Grantz, D.A., Garner, J.H.B., Johnson, D.W. Ecological effects of particulate matter. *Environment International*. 2003
- 20- Malm, C.W. Introduction to visibility. Fort Collins, Cooperative Institute for Research in the Atmosphere. 1999
- 21- A.G. Douglas et G. Eglinton. The distribution of alkanes. Dans: *Comparative Phytochemistry*. Edité par T. Swain, Academic Press, London, 1966
- 22- J.D. Weete. Alga and fungal waxes. Dans: *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Edité par P.E. Kolattukudy, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- 23- T.E. Jensen et R.A. Hites, *Anal. Chem.*, 1983.
- 24- D.L. Newton, M.D et al. *Zweidinger, Environ. Sci. Technol.*, 1982.
- 25 - D. Schuetzle, *Environ. Health Perspec.*, 1983.
- 26- M.L. Yu et R.A. Hites, *Anal. Chem.*, 1981.
- 27- T. Ramdahl et G. Becher, *Anal. Chim. Acta*, 1982.
- 28 - E. Sawicki, S.P et al 1965.
- 29- M. Oehme, S et al. *Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 1982, .
- 30- W.R. Harris, E et al. *Later, Environ. Mutagen.*, 1984.
- 31- H.S. Rosenkranz et R. Memelstein, *Mutat. Res.* 1983.
- 32- Centre SPIN, méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation (les métaux lourds), Axe " Génie des Procédés", Ecole des Mines de Saint-Étienne. 1997

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

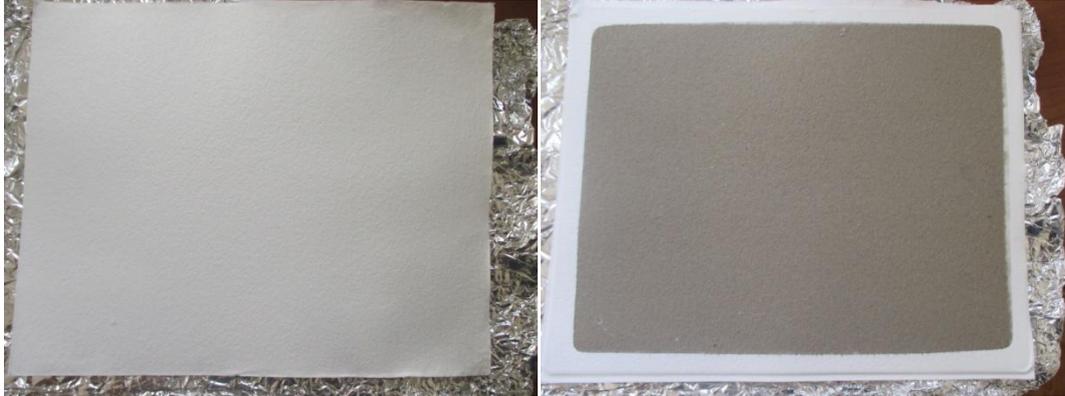
- 33- C. TIFFREAU, Sorption du mercure II à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation, thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg, Juin 1996.
- 34- Recherche sur google . Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne , Dossier SAM 1997 LES METAUX LOURDS.
- 35- CASAS, Stellio. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat : Océanologie biologique, Environnement marin. 2005.
- 36- PICHARD, Annick. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, plomb et ses dérivés. INERIS.03 avril 2003.. le document est disponible sur internet : < <http://194.69.194.227/alexandrie-7/dyn/portal/index.seam;jsessionid=ac0967f1a4b9380c6129b6b1a1dd?binaryFileId=941&page=alo&aloId=941&actionMethod=dyn%2Fportal%2Findex.xhtml%3AdownloadAttachment.download&cid=22101> >.
- 37- GUNNAR, F et all. Handbook on the toxicologie of metals. 3^{ème} edition. Academic Press, 2007
- 38- PICHARD, A. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, cuivre et ses dérivés. INERIS. 2003.
- 39- NESTEL, P. DAVIDSSON, L. Anémie carence en fer et anémie ferriprive. Etat Unis d'Amérique, 2003.
- 40- BISSON, M. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques :Manganèse et ses dérivés. INERIS. 25 avril 2007. Le document est disponible sur internet <<http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2795> >.
- 41- PICHARD, A. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Zinc et ses dérivés. INERIS. 14 mars 2005. Le document est disponible sur internet < <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2867> >.
- 42- GALSOMIES L. Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation par dosage dans les mousses ; ADEME édition (1999).
- 43 - OMS. Rapport de la 30^{ème} réunion du comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires, Rome (1987).
- 44- Air Quality Guidelines for Europe, 1987. WHO Regional Publications. European. Series N°23 ISBN 92-890-1114-9.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- 45- Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition, 2000. WHO Regional Publications. European. Series N°91 ISBN 92-890-1358-3.
- 46- World Health Organization. Air quality guidelines for Europe (Second edition). Copenhagen: WHO regional publications, European series n° 91 (2000).
- 47 - Thèse magistère de LADJI R. 2004 université Alger
- 48 - Thèse doctorat . RAMADE F. 2007- université paris.
- 49- Simoneit B.R.T. Organic matter of troposphere-III Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States Atmos. Environ, 1984.
- 50 - Thèse doctorat Yassaa N, Meklati B.Y, Cecinato A, Marino F 2001, Alger
- 51- Thèse doctorat Gelensér A. et all 2004, université de Savoie France
- 52 : Sicre M.A, Marty J.C, Saliot A, Aparicio X. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over Mediterranean sea occurrence and origin. Atmos. Environ., 1987.
- 53 : Simoneit B.R.T, Elias V.O, Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over ocean. Mar. Chem., 2000.
- 54 : Ciccioli et all .Chemical composition of particulate organic matter (POM) collected at Terra Nova Bay in Antarctica international.J, 1994.
- 55: Cecinato A et all ,Distribution of *n*-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fraction of inhalable atmospheric particles J. Chromatogr. A, 1999..

ANNEXE

ANNEXE 01 :FILTRE DE PRELEVEMENT EN QUARTZ



AVANT ECHONTILLONNAGE

(VIERGE)

APRES ECHONTIONNAGE

(CONTAMINE)

ANNEXE 02 : ECHONTILLONNEURE HVS PM10



ANNEXE

ANNEXE 03 : EXTRACTION- CHAUFAGE A REFLUX-

