

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE



MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par : M^{elle} BENRAOUANE Wafa

En vue de l'obtention du diplôme de Magister en chimie industrielle

Option : Génie des procédés

THEME

**CONTRIBUTION A L'EVALUATION DE LA FRACTION ORGANIQUE
(HDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES)
DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES PAR DES METHODES
SPECTROSCOPIQUES ET CHROMATOGRAPHIQUES**

Soutenu le : 26 /02 /2004

Devant le jury :



Président :

M^r L .LAGHA

Professeur à l'université de Blida

Examineurs :

M^r S. A.BADJA

Professeur à l'USTHB

M^r C.CHELGHOU

Professeur à l'USTHB

M^{ME} Y.DAGHBOUCHE

Maître de conférences à l'université de Blida

Rapporteur :

M^{ME} Z.SAHRAOUI

Professeur à l'université de Blida

Remerciements

Je trouve aussi difficile d'écrire en une centaine de pages le travail réalisé pendant trois ans, que de remercier et de trouver un petit mot chaleureux pour toutes les personnes qui m'ont accompagné tout au long de cette thèse, et qui m'ont aidé à passer les moments les plus agréables, comme les plus difficiles.

*Une partie de ce travail a été réalisée à l'institut Algérien du Pétrole (IAP), l'autre partie a été faite au laboratoire de Itodys (Université Paris7) sous la direction de Madame le Professeur. **Z.SAHRAOUI**, je tiens particulièrement à la remercier pour le temps qu'elle a toujours su me consacrer avec attention et rigueur, pour ses précieux conseils, la confiance et l'ouverture d'esprit qu'elle m'a manifestées, tout au long de ce travail .*

je suis très heureuse de témoigner ma sincère gratitude à Monsieur M. MEGHATRIA ex Vice Recteur de la post graduation et de la recherche scientifique pour l'aide précieuse qu'il m'a toujours apportée ainsi que pour ses constants encouragements.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur L.LAGHA. Professeur à l'université de Blida, qui me fait l'honneur d'accepter de présider mon jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur AY.BADJAH. Professeur à l'USTHB pour l'intérêt qu'il a manifesté pour mon travail et d'accepter de le juger.

Je tiens a remercier très chaleureusement Monsieur C.CHELGHOU. Professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'il me fait d'examiner ce document et de faire partie de ce jury.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Madame Y.DAGHBOUCHE. Maître de conférences à l'université de Blida, pour avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie également toute l'équipe du laboratoire de propulsion de l'institut de l'aéronautique ,Université de Blida et en particulier Monsieur HUSSEIN chargé de cours à l'institut d'aéronautique ,de m'avoir aider à réaliser mon dispositif de prélèvement.

Que Monsieur MEKKI , chargé de cours à l'IAP, trouve ici l'expression de ma sincère gratitude et mes profonds remerciements de m'avoir accueillie dans son laboratoire sans oublier les conseils éclairés et les encouragements qu'il n'a cessés de me prodiguer pour le travail réalisé à l'IAP.

Je remercie également le défunt lors du dernier séisme Monsieur BABES.Maitre de conférence à l'IAP pour sa gentillesse et sa sympathie que le Bon DIEU lui accorde sa sympathie et sa miséricorde.

Je ne saurai oublier, Monsieur M.TECHKLAT. Technicien supérieure à l'IAP, pour son aide précieuse et sa sympathie, ainsi qu'à Mademoiselle A.AIT-OUAKLI ingénieur a l'IAP, et monsieur NAZEF pour avoir mis a ma disposition le couplage GC/MS existant dans leurs structures respectives.

Que Monsieur ARRON. Professeur a Itodys (Université Paris7) trouve ici ma sincère gratitude d'avoir voulu m'accueillir dans son laboratoire, pour l'aide matérielle et scientifique qu'il m'a apportées.

Je remercie également Monsieur J.P.Quisefit Professeur à l'université Paris12 Créteil ,Paris pour ces judicieux conseils et les discussions fructueuses qu'il m'a apportés pour ce travail.

Je remercie vivement toute l'équipe de Itodys : Koné, Diabo, Pascal ,Zohir ,leila pour l'ambiance conviviale et l'esprit d'équipe qui y régnait.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur et Madame RAMDANI ainsi que leur fille Hafida ,pour leur aide et leurs encouragements.

Je dédie enfin ce travail a ma chère famille en particuliers mes chers parents auxquels je leurs dois beaucoup pour leur sacrifice, leur patience et leur dévouement.

RESUME

Les particules atmosphériques véhiculent tous types de polluants, dont certains comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs dérivés sont néfastes pour la santé humaine.

Ces composés peuvent être très dangereux lorsqu'ils sont respirés par l'homme, d'où leur détermination dans l'air urbain d'Alger s'impose.

Ce présent mémoire, s'intéresse alors, à la pollution posée par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui sont associés aux particules atmosphériques.

La littérature leur a consacré un bon nombre de travaux en tant que micro polluants ou aérocontaminants. La plupart des travaux parle des investigations analytiques car se trouvant, à l'état de traces, il n'est pas toujours aisé de les évaluer avec précision.

La première partie de ce travail est consacrée à une étude complète de ces polluants dans l'air, puis à leur analyse par spectroscopie de fluorescence synchrone qui est la méthode de choix pour leur détermination à l'état d'ultra traces.

La deuxième partie concerne une étude menée sur le terrain, et qui a consisté à réaliser des prélèvements particuliers dans l'air urbain d'Alger, et de les analyser ensuite par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Les sites choisis sont la rue Audin, le tunnel des facultés d'Alger, la route nationale Est d'Alger et le rejet des pots d'échappement de deux véhicules roulant au Diesel (vieille et récente).

Le but de cette étude, étant de déterminer par HPLC, le taux d'HAP rencontré dans les sites considérés. Les résultats obtenus montrent la présence de composés aussi dangereux comme le chrysène ou le benzo(a)pyrène dans l'aérosol urbain d'Alger. De plus les prélèvements issus d'un site très proche des pots d'échappement automobile, présentent une pollution similaire à celle du centre urbain. La nature des familles des composés organiques adsorbés sur les particules atmosphériques fait l'objet du dernier chapitre. Ces composés étant très réactifs dans l'air, et leur teneur étant parfois moins importante, au bout d'une durée d'exposition plus longue, nous avons cherché à avoir des informations sur la nature de la fraction organique en général.

Cette fraction révèle l'existence de composés carbonylés (cétones et acides) et de dérivés nitrés, qui sont d'après la littérature des produits de dégradation des HAP dans l'air.

Summary

The atmospheric particles convey all types of pollutants, of which some like polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives are harmful for human health. These compounds can be very dangerous when they are breathed by a man, therefore, their determination in the Algeria urban air is required. This present report, interest then, to the pollution posed by the polycyclic aromatic hydrocarbons (HAP) which are associated with the atmospheric particles. The literature devoted a good number of works as micropollutants or aérocontaminants. The majority of work speaks about the analytical investigations, because when they are present in the trace state, it is not always easy to evaluate them with precision.

The first part of this work is devoted to a complete study of these pollutants in air, then with their analysis by spectroscopy of synchronous fluorescence which is the method of choice for their determination in the trace state. The second part relates to a study undertaken on the ground, and which consisted in carrying out particulate sampling in Algeria urban air, and to then analyze them by chromatography in high performance liquid phase (HPLC), and by gas chromatography coupled with the mass spectrometry.

The selected sites are the street Audin, the tunnel of Algeria faculty, the trunk road Is of Algeria, and the rejection of the exhaust pots of two vehicles rolling to the Diesel (old car and recent).

The goal of this study, being to determine by HPLC, the rate of HAP met in the sites considered. The results obtained show the presence of compounds also dangerous like chrysene or benzo(a)pyrene in urban aerosol of Algeria.

Moreover taking away resulting from the site very close to the automobile exhaust pots, present a similar pollution to that of the urban centre. The nature of the families of the organic compounds adsorbed on the atmospheric particles made the object of the final chapter. These compounds being very reactive in air, and their content sometimes less important, when the exposure period is longer, we sought to have information on the nature of the organic fraction in general.

This fraction reveals the existence of carbonyl compounds (ketones and acids) and of nitrated derivatives, which are according to the literature of the breakdown products of the HAP in air.

SOMMAIRE

pages

INTRODUCTION GENERALE.....	1
 CHAPITRE I :	
GENERALITES SUR LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE	
ET METHODES DE DETERMINATION DES HAP	
A –Pollution atmosphérique.....	4
I. Généralités.....	4
II. Pollution atmosphérique en Algérie.....	5
II.1. Bilan de l'état actuel du parc automobile.....	7
III. La pollution atmosphérique particulaire en milieu urbain.....	9
III.1 Etude des particules.....	9
III.2 Composition chimique des particules.....	11
III.2.1 Les grosses particules.....	11
III.2.2 Les fines particules.....	11
IV. Constitution et propriétés physico-chimiques des HAP.....	12
IV.1 Présentation générale des HAP.....	12
IV.2 Mode de formation et structure chimiques des HAP.....	12
IV.2.1 Mode de formation.....	12
IV.2.2 Structure chimique des HAP.....	13
IV.3 Propriétés physiques.....	14
V. Les sources des HAP.....	14
V.1 Les sources naturelles.....	14
V.2 Les sources anthropiques.....	15
V.3 Emissions automobile.....	15
V.3.1 Essence.....	16
V.3.2 Diesel.....	16
VI. Réactivité chimique.....	20
VI.1 Réaction de phot oxydation.....	20
VI.2 Autres paramètres.....	21

VII. Le caractère cancérigène des HAP.....	21
B – Méthodes de détermination des HAP.....	23
I. Principe.....	23
II. Prélèvement.....	24
II.1 Prélèvement par filtration.....	24
II.1.1 les préleveurs grand volume.....	24
II.2 Prélèvement par impacteur en cascade.....	25
III. Conditionnement des filtres échantillonnés avant analyse.....	25
IV. Méthodes d'analyse des HAP.....	25
IV.1 Méthodes d'extraction.....	26
IV.1.1 Extraction par ultra – sons.....	26
IV.1.2 Extraction par soxhlet.....	26
et par micro –ondes Focalisés.	
IV.2 Technique d'analyse GC / MS.....	28
IV.2.1 Spectrométrie de masse.....	29
IV.2.1.1 Principe.....	29
IV.2.1.2 Appareillage.....	29
IV.2.1.2.1 Chambre d'introduction.....	30
IV.2.1.2.2 Chambre d'ionisation.....	30
IV.2.1.2.2.1 Accélération des ions.....	30
IV.2.1.2.3 Analyseur.....	31
IV.2.1.2.4 Collecteur ou enregistreur.....	32
IV.2.1.3 Fragmentation.....	32
IV.2.2 Application de la spectrométrie de masse.....	33
IV.2.2.1 Identification d'une molécule.....	33
IV.2.2.2 Etablissement de la formule brute.....	33
IV.3 Technique d'analyse HPLC / Fluorescence, UV.....	33
IV.3.1 Comparaison des techniques d'analyse	34
GC / MS et HPLC / Fluorescence.	

CHAPITRE II: LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE SYNCHRONE

.....	37
I. Bases théoriques de la fluorescence.....	38
I.1 Effet du rayonnement lumineux.....	38
I.2 Mécanismes des processus énergétiques.....	40
I.2.1 <i>Processus non radiatifs</i>	40
I.2.2 <i>Processus radiatifs</i>	40
I.3 Spectres d'un fluorephore.....	40
I.3.1 Spectres d'excitation et d'émission.....	41
I.3.2 Ecart de stokes et fluorescence anti-stokes.....	41
I.3.3 Règle de l'image en miroir.....	42
I.4 Intensité de fluorescence.....	43
II. Facteurs influençant la fluorescence.....	44
II.1 Structure moléculaire.....	44
II.2 Paramètres physico – chimique.....	46
II.2.1 <i>Solvant</i>	46
II.2.2 <i>PH</i>	47
II.2.3 <i>La température</i>	47
II.2.4 <i>Photo de composition</i>	48
III. Spectroscopie de fluorescence synchrone.....	48
III.1 Les caractéristiques de fluorescence des HAP.....	48
III.2 La fluorescence synchrone.....	49
III.2.1 Principe.....	49
III.2.2 Fluorescence synchrone écart en longueur.....	50
d'onde. constant	
III.2.2.1 <i>Caractéristiques de la technique</i>	50
III.2.2.1.1 <i>Simplification de spectre</i>	52
III.2.2.1.2 <i>Rétrécissement des bandes spectrales</i>	53
III.2.2.1.3 <i>Réduction du domaine spectrale</i>	54
III.2.2.1.4 <i>Réduction des perturbations Rayleigh</i>	54
et Raman.	
III.2.2.2 <i>Choix de l'écart $\Delta\lambda$ maintenu entre les deux monochromateurs</i>	55

IV. Protocole expérimental	56
IV.1 Caractéristiques des réactifs utilisés.....	56
IV.2 Appareillage.....	56
IV.3 Conditions expérimentales.....	57
V. Résultats et discussions.....	57
VI. Application de la fluorescence synchrone.....	66
VI.1 Méthodologie.....	66
VI.1.1 Quantification.....	67
VII. conclusion.....	70

CHAPITRE III : ETUDE DES HAP DANS LES PRELEVEMENTS PARTICULAIRES.....72

I. Méthodologie.....	73
I.1 Méthodes de prélèvement généralement employées.....	73
II. Protocole expérimental.....	73
II.1 Appareillage de prélèvement.....	73
II.2 Conditions de stockage.....	75
II.3 Conditionnement du matériel utilisé.....	75
II.4 Etude du prélèvement par le H.V.S.....	75
II.4.1 Echantillonnage.....	75
II.4.2 Extraction des HAP.....	76
II.4.3 Méthode de détermination des HAP.....	76
II.4.3.1 Appareillage.....	76
II.4.3.2 Analyse.....	77
II.4.3.2.1 Identification des HAP.....	77
II.4.3.2.2 Méthode de l'étalonnage externe.....	79
II.4.4 Résultats.....	79
II.5 Etude du prélèvement par le dispositif mis au point au laboratoire.....	82
II.5.1 Appareillage.....	82
II.5.2 Choix des sites et des périodes de prélèvement.....	82
II.5.2.1 Description des milieux de prélèvements.....	82
II.5.2.2 Période et durée de prélèvement.....	83
II.5.3 Analyse.....	83

III. Discussion.....	86
IV. Conclusion.....	88

CHAPITRE IV : CONTRIBUTION A LA DETERMINATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES PAR GC/MS

I. Présentation succincte de la matière organique présente dans.....	90
les particules atmosphériques.	
I.1 Généralités.....	90
I.2 Moyens de détermination (GC / MS).....	91
II. Partie expérimentale.....	91
II.1 Choix des sites et des périodes de prélèvement	92
II.1.1 capacité du trafic routier sur la RN1.....	92
II.2 Méthodes de prélèvement et conditionnement.....	92
II.2.1 Méthodologie.....	92
II.3 Blancs.....	92
II.4 Extraction et analyse.....	93
II.4.1 Extraction par soxhlet.....	93
II.4.2 Analyse chimique totale par GC / MS.....	93
III. Résultats et discussions.....	98
IV. Conclusion.....	118
V. Analyse des poussières par microscope optique à réflexion.	118
V.1 Appareillage.....	119
V.1.1 Description du microscope optique.....	119
V.1.2 Sites de prélèvement.....	119
V.2 Résultats et discussions.....	119

CONCLUSION GENERALE.....

BIBLIOGRAPHIE.....

ANNEXES.....

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Depuis des siècles, bien avant les découvertes fondamentales de la chimie par Lavoisier les hommes prenaient en compte l'effet néfaste des diverses émissions sur la qualité de l'air et déjà les romains se plaignaient de la saleté de l'air de leur ville. A partir du 13^{ème} siècle, on commençait à chercher du charbon, principalement dans les villes, et en 1578 Elisabeth 1 a interdit l'utilisation de ce combustible à Londres. Dans une loi édictée en 1627 à Lyon, on trouve explicitement le texte suivant « Aerem corrumpere non licet » (il est interdit de polluer l'air).

Plus récemment en 1952, un « smog » intense à Londres, principalement lié à la combustion du charbon, a été rendu officiellement responsable de la mort de plus de 4000 personnes (Suess1985,[1]).

Le 14 septembre 1967, le conseil de l'Europe adopte la définition suivante de la pollution atmosphérique : « Il y a pollution de l'air, lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans la proportion de ses constituants, est susceptible de provoquer un effet nuisible, compte tenu des connaissances scientifiques du moment, ou de créer une gêne ».

Un polluant peut avoir diverses origines naturelles ou anthropiques, appelées « sources ». Les émissions peuvent être directes (émissions primaires) dans l'atmosphère (CO, NO_x, SO₂, HC), telles celles dues au chauffage domestique, aux automobiles, aux incinérateurs, aux feux de forêts, aux feux de savanes, ou peuvent résulter de la transformation chimique de constituants de l'air (O₃).

Les importants progrès du savoir scientifique depuis 1990, notamment en ce qui concerne les effets des émissions, la modélisation de la qualité de l'air, l'analyse des données de l'air ambiant et la caractérisation de la pollution atmosphérique sont les actions d'aujourd'hui qui conditionneront les conséquences de demain. Ainsi le 13 novembre 2000, 180 pays se sont rassemblés à la Haye (Hollande) pour débattre du rôle des forêts dans la lutte contre la pollution atmosphérique. L'Europe envisage alors un programme spatial de surveillance planétaire.

Si la dégradation de la qualité de l'air est devenue une préoccupation majeure au niveau international, notamment dans les pays industrialisés, c'est avant tout, en raison des impacts possibles de cette pollution. Les principaux sont : l'effet de serre associé au phénomène des changements climatiques (hémisphère Nord), le smog dû aux composés organiques volatils (COV) et aux oxydes d'azote (Nox), les pluies acides et l'appauvrissement de la couche d'ozone.

L'évaluation scientifique de cette pollution a été entreprise dans le but précis de fournir aux responsables, l'élaboration de plans environnementaux, l'information de haute qualité et contrôlable, nécessaire pour concevoir et mettre en œuvre la série de stratégies de réduction des émissions.

L'air urbain des villes en Algérie, connaît une pollution grandissante par les émissions des activités humaines qui sont multiples. Le trafic automobile, l'incinération des ordures ménagères et dans une moindre mesure la restauration rapide et le chauffage domestique. Dans ces émissions sont rencontrés des composés organiques et minéraux qui peuvent être cancérigènes et par conséquent, néfastes pour la santé humaine et pour l'environnement en général.

Par ailleurs, un intérêt croissant est porté sur une famille de polluants organiques particuliers : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ces composés organiques sont essentiellement émis par des sources de combustion (Nikolaou et al 1984,[2]). Ils sont présents dans l'atmosphère aussi bien en phase gazeuse qu'en phase particulaire (Masclat et al 1988,[3], Storey et Pankow 1992,[4]). Dans cette dernière phase, ils sont particulièrement associés aux fines particules, dans la fraction respirable par l'homme, et peuvent donc atteindre les alvéoles pulmonaires (Suarez 1998,[5]). D'autre part, les HAP sont reconnus en tant que composés cancérigènes ou mutagènes pour l'homme (Bjorseth 1983,[6]). Par conséquent d'un point de vue sanitaire, l'étude des HAP devient importante pour évaluer leur teneur en milieu urbain en particulier, où leurs sources d'émissions sont nombreuses (chauffage, véhicules essence, véhicules diesel...).

L'intérêt qu'ils présentent sur le plan scientifique est leur étude analytique en recherchant des méthodes sensibles, simples et rapides pour leur identification et leur quantification.

CHAPITRE I

***GENERALITES SUR LA POLLUTION
ATMOSPHERIQUE ET METHODES DE
DETERMINATION DES HAP***

L'objectif principal de ce présent travail est de contribuer à la détermination des HAP présents dans les particules atmosphériques de l'air urbain d'Alger.

Menée à l'échelle spatiale et temporelle, cette étude consiste à rechercher les HAP qui exercent un effet cancérigène sur l'homme et les polluants organiques qui leur sont associés.

Conformément aux objectifs assignés, ce travail de recherche est présenté en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré, tout d'abord, à un bref aperçu de la pollution atmosphérique en général, et à une étude des HAP qui concerne leurs sources, leurs propriétés physico-chimiques, leur toxicité et leur réactivité dans l'atmosphère.

Dans une deuxième partie de ce chapitre sont décrites les différentes méthodes de caractérisation de ces polluants dans l'air (prélèvement à l'analyse).

La spectroscopie de fluorescence étant la méthode de choix pour la détection des HAP, le chapitre II est consacré à une variante de cette technique, le synchrone. Celle-ci conduit à une meilleure résolution et à une plus grande sensibilité et permet plus aisément l'analyse d'un mélange. Dans cette partie, sont aussi comparées les méthodes de préparation d'échantillon.

Le chapitre III apporte une étude de pollution (hivernale et estivale), de l'air Est d'Alger, par les HAP extraits de prélèvements particuliers, au moyen d'un dispositif de prélèvement le plus performant, le High volume Sample.

La détermination de la matière organique présente dans l'aérosol urbain fait l'objet du chapitre IV; les prélèvements sont obtenus par un dispositif conçu par nos soins, et l'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Cette étude est complétée par la microscopie optique à réflexion qui permet d'avoir, un ordre de grandeur, du diamètre moyen de cet aérosol urbain.

Les résultats et les discussions sont traités à la fin de chaque chapitre.

Nous terminons par une conclusion générale qui rappelle les principaux résultats issus de ce travail ainsi que les perspectives quant à sa poursuite.

CHAPITRE I

A) LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE

I. Généralités

On entend par pollution de l'air ou pollution atmosphérique, l'ensemble des éléments qui sont surajoutés à sa composition normale telle qu'elle est définie par les météorologues. Cette pollution peut être naturelle (feux de forêt, éruption volcanique, vents de sable) ou anthropique (résidus de l'activité humaine) ; c'est cette dernière que l'on entend généralement par pollution atmosphérique.

L'air urbain des villes connaît une pollution grandissante, il est contaminé par divers produits tels que les polluants gazeux (CO, CO₂, les hydrocarbures volatils), les polluants solides (grosses poussières, suies, hydrocarbures incomplètement oxydés, goudron).

La qualité de l'air résulte d'un équilibre complexe entre les apports de polluants et les phénomènes de dispersion et de transformation dans l'environnement.

La météorologie agit sur la dispersion et la transformation de la pollution, inversement, la pollution agit sur la météorologie, notamment au-dessus des grands centres urbains et industriels. La dispersion des polluants émis dépend de phénomènes de basses couches localisés essentiellement dans la couche limite planétaire (entre 0 et 3 km d'altitude).

La concentration des polluants dans les basses couches de l'atmosphère dépend avant tout de la pression atmosphérique mais aussi du vent et de la température.

Les situations dépressionnaires correspondent à de bonnes conditions de dispersions des émissions polluantes dont le vent est considéré aussi comme un facteur essentiel expliquant ce phénomène.

La température agit sur la chimie des polluants : le froid diminue la volatilité de certains gaz tandis que la chaleur estivale favorise l'évaporation des aromatiques volatils.

La concertation, entre les différents pays membres de l'union Européenne, aboutit à l'élaboration de normes et à la production de directives qui, retranscrites en droit national, sont applicables par l'ensemble des Etats membres. Par exemple, en France la nécessité de renforcer la surveillance de la prévention de la pollution de l'air, a conduit à la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie, du 30 Décembre 1996. Cette loi a notamment institué le droit de chacun à respirer un air qui ne nuise pas à santé ainsi que le droit à l'information sur la qualité de l'air et ses effets. Elle impose également la mise en œuvre de divers outils de planification (plan régionaux pour la qualité de l'air, plan de protection de l'atmosphère, plan de déplacements urbains, mesures d'urgences) en vue de prévenir la pollution atmosphérique.

II. Pollution atmosphérique en Algérie

La pollution atmosphérique en milieu urbain a comme cause principale les émissions dues aux véhicules automobiles. Toute fois d'autres sources non négligeables d'émission existent, telles que celles dues aux industries implantées dans le milieu urbain, la combustion à l'air libre des déchets urbains et industriels, dans des décharges situées souvent à proximité des agglomérations et dans une moindre mesure, du moins en Algérie au chauffage domestique.

L'ampleur du parc automobile dans notre pays, sa concentration dans les grandes villes, son état vétuste et l'absence de contrôle technique et de système de dépollution contribue certainement à de fortes émissions de polluants, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). A cela il faut ajouter l'effet des températures ambiantes qui sont relativement élevées et qui favorisent donc l'évaporation des aromatiques volatils et la dégradation photochimique.

Les niveaux de pollution, atteints en Algérie, sont difficiles à établir en raison de la quasi-absence de résultats de mesures directes des concentrations de polluants. Néanmoins un programme de surveillance de la pollution ambiante a été initié par (Aoudia 1991 [7]), au niveau de l'agglomération d'Alger, à travers l'implantation d'une station de mesure en continu des oxydes d'azote (NOx), du dioxyde de soufre (SO₂), des hydrocarbures totaux et de l'ozone (O₃). Aussi à travers les estimations basées sur des modèles théoriques, Aoudia a pu apprécier les niveaux de certains polluants atmosphériques au voisinage de la décharge municipale de Oued Smar (Aoudia 1994,[8]).

Dans le cadre de l'établissement d'un inventaire national de la pollution atmosphérique, Yassa s'est intéressé à l'analyse qualitative et quantitative par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS), des composés organiques volatils et particulaires, d'origines biogéniques et anthropogéniques, dans divers sites urbains, suburbains, forestiers, désertiques et isolés (Yassa, [9]).

Sur le plan juridique, en ce qui concerne les dispositions à la limitation de la dégradation de la qualité de l'air, un seul texte a été appliqué, il s'agit du décret N°93-165, réglementant les émissions atmosphériques de fumées, gaz, poussières, odeurs et particules solides des installations fixes. Ce texte ne répond que partiellement aux principes généraux énoncés dans la loi N°83-03 relative à la protection de l'environnement [10].

Des analyseurs automatiques sont installés pour le contrôle de la qualité de l'air dans quatre sites à Alger : Hôpital Maillot, Hôpital Mustapha, El Hamma et Ben Aknoun.

La gestion de l'air, donc la lutte contre la pollution de l'air, commence par la surveillance de l'état de l'atmosphère. Outre l'observation permanente, les réseaux de surveillance automatisés peuvent également servir à prévenir l'apparition de niveaux très élevés de pollution, en déclenchant des plans de réduction des rejets au niveau des grandes installations responsables de cette pollution.

Par ailleurs, bien que la perception des problèmes de pollution atmosphérique dans le grand public, soit limitée aux aspects de dégradation de la qualité de l'air au niveau local, et que justement peu de choses ont été faites dans ce domaine, la contribution de l'Algérie à la réduction des émissions relatives au phénomène d'effet de serre et à la préservation de la couche d'ozone est remarquable.

En outre, dans le cadre de la mise en œuvre du protocole de Montréal, relatif aux substances qui appauvrissent la couche d'ozone, l'Algérie a entrepris d'éliminer les substances de ce type, comme les chlorofluorocarbones (CFCs), en finançant par le biais de dons accordés par les institutions des Nations Unies, les reconversions nécessaires au niveau des industries nationales, fabriquant les systèmes de réfrigération, les aérosols et les mousses plastiques.

II.1. Bilan de l'état actuel du parc automobile

Au 31 Décembre 2001, l'office National des Statistiques (ONS) [11] a évalué le parc automobile national à 2.843.282 véhicules dont :

27,33 % de véhicules diesel
72,67 % de véhicules à essence

Le nombre de véhicules convertis au GPL est évalué quant à lui à 75.000 véhicules au 31/ 12 /2002.

L'ouverture du marché automobile qui a permis l'installation en Algérie de nombreux concessionnaires de véhicules s'est traduit par un accroissement du parc de près de 7,8 % entre 1995 et 2001 soit près 1,3 % par an. Malgré le nombre appréciable de nouvelles immatriculations de véhicules ces dernières années (près de 205.00 entre le 31/ 12 / 1995 et le 31/ 12/ 2002), l'âge global du parc automobile national est toujours critique. En effet, au 31 décembre 2001, près de 87 % des véhicules ont plus de 10 ans d'âge et 93 % ont plus de 5 ans.

En 1995 (année de référence pour les estimations contenues dans le dernier RNE), la répartition du parc national automobile était approximativement de 75 % de véhicules à essence contre 25 % de véhicules diesel.

Depuis, la structure de ce parc a évolué vers une plus grande diésélisation ou la part des véhicules diesel a accusé un accroissement moyen annuel de 0,4 %, alors que la part des véhicules à essence a régressé dans les mêmes proportions. Dans l'absolu, l'accroissement du parc devrait entraîner une augmentation des quantités de carburants consommées.

En effet, la consommation totale en carburants (essences + gasoil + GPL) qui est la source principale d'émissions de polluants automobiles est passée au niveau national de 5.056.797 à 5.789.048 Tonnes entre le 31/ 12/ 1995 et le 31 / 12 / 2001 soit près de 2,4 % d'accroissement par an. Ce taux est le résultat d'un accroissement sensible du parc automobile particulièrement depuis l'installation des différents concessionnaires dans le pays.

Les statistiques de ventes des différents carburants permettent de constater que les consommations en essences normale et super ont baissé entre 1995 et 2001 de 7,8 % et ce malgré un accroissement de 30 % du nombre de véhicules de tourisme à essence durant la même période. Cette situation s'explique par :

- Une forte évolution des prix de ce carburant qui ont entraîné un ralentissement des consommations d'essence.
- Une plus grande diésélisation du parc qui a entraîné par ailleurs un accroissement très sensible des ventes de gasoil (+31.8%).
- Une consommation de GPL appréciable en raison de son prix attractif et qui s'est faite au détriment de l'essence.

La charge actuelle de pollution induite par la consommation des différents carburants a été estimée à l'aide du modèle CORINAIR qui est utilisé couramment par les pays de la communauté Européenne pour la réalisation des inventaires nationaux d'émissions.

Ce modèle utilise différents paramètres dont les principaux sont la structure du parc automobile, les distances moyennes annuelles parcourues ainsi que les quantités annuelles de carburants consommés.

Les résultats relatifs aux charges de pollution estimées respectivement pour les années 1995 et 2001 sur la base des données relatives au parc automobile et aux quantités de carburants commercialisés dans l'ensemble du pays sont présentés dans le tableau (I-1) ci-dessous.

Tableau (I-1) : Evolution des consommations en carburants et des charges de pollution automobiles (tonnes) entre 1995 et 2001 sur l'ensemble du pays[11].

Carburants	1995	2001	Taux de variation
Essence (normale + super + sans plomb)	2.022.983	1.864.496	- 7,8 %
Gazoil	2.963.481	3.907.285	+ 31,8 %
GPL	70.333	217.267	+ 209 %
Charge de Pollution			
Oxyde d'azote (Nox)	123.629	201.700	+ 63 %
Oxyde de carbone (CO)	996.900	904.200	- 9,2 %
Composés organiques volatils (COV)	249.600	135.788	- 46 %
Matières particulaires (MP)	8710	15.788	+ 81,2 %
Plomb (Pb)	1043	734	- 30 %

En terme de charge de pollution ,l'évolution de la situation entre 1995 et 2001 se traduit par des rejets plus importants pour certains polluants et par des baisses appréciables pour d'autres.

III. La pollution particulaire atmosphérique en milieu urbain

III.1. Etude des particules

L'étude de la pollution particulaire est très difficile, compte tenu de son hétérogénéité, elle même liée à la diversité des sources, à la composition chimique des effluents, à l'état physique et granulométrique des particules et à la dynamique d'évolution (conversion gaz – particules). Les domaines de dimensions des particules dans l'atmosphère s'étend de 1 nanomètre environ (agrégats moléculaires) jusqu'à 100 micromètres (poussières industrielles ou naturelles).

Les particules ou poussières en suspension dans l'air, constituent en partie la fraction la plus visible de la pollution atmosphérique (fumées). Elles sont liées à l'activité humaine, et proviennent majoritairement de la combustion des combustibles fossiles, du transport automobile (gaz d'échappement, usure, frottements) et d'activités industrielles très diverses (sidérurgie, incinération...). Leur taille et leur composition sont très variables ; elles sont souvent associées à d'autres polluants (SO₂, HAP, composés organiques particulaires...), comme elles participent aussi à la formation d'aérosols, qui rendent l'atmosphère plus trouble et réduisent la visibilité.

Les particules sont régulièrement mises en cause pour être à l'origine de troubles respiratoires. En effet, elles peuvent pénétrer plus au moins profondément dans les voies respiratoires selon leur taille. Les plus fines particules de taille inférieure à 2 ou 3 μm , peuvent ainsi atteindre les alvéoles pulmonaires, une fois dans l'organisme, elles peuvent y séjourner longtemps, environ 500 à 700 jours chez l'homme (Ballamane1994,[12]). Ces particules fines sont donc considérées comme responsables des différents effets biologiques et sanitaires.

Les manifestations les plus habituelles sont :

- irritation
- altération de la fonction pulmonaire et cardio- vasculaire
- augmentation de la susceptibilité aux infections bactériennes et virales
- augmentation de l'hyperactivité bronchique
- effet mutagène et cancérigène

La mesure de la qualité de l'air est basée sur la mesure de concentrations en polluants de l'atmosphère, cette concentration s'exprime essentiellement en unité de masse par unité de volume d'air prélevé et le plus fréquemment en micro ou nanogramme de polluant par m^3 d'air.

Les valeurs recommandées pour la protection de la santé humaine pour les particules en suspension sont présentées dans le tableau I-2 suivant :

Tableau I-2: Valeurs recommandées pour les particules en suspension.

	OMS Organisation Mondiale de la Santé	USEPA (NAAQS) (United States Environmental Protection Agency, 1987	CE et France Directive n°89/427/CEE du 21/06/89, décret du 25/10/1991) et (Décret n°98 – 360) du 06 Mai 1998
Particules en suspension ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	125 sur 24 ^h (1) 120 sur 24 ^h (2) 70 sur 24 ^h (3) 50 sur l'année (1)	150 sur 24 ^h (3) 50 sur l'année (3)	130 sur l'Hiver (4) 80 (4) et 250 (5) sur l'année

(1) Valeurs particules combinées aux valeurs SO_2 : méthode "fumées noires" (coupure à environ $5\mu\text{m}$).

(2) Method Total Suspended Particulates (TSP) (High Volume Sampler).

(3) Fraction thoracique (diamètre de coupure égale à $10\mu\text{m}$).

(4) Percentile 50 des moyennes quotidiennes.

(5) Percentile 98 des moyennes quotidiennes.

Les effets sur la santé à court terme ont été mis en évidence sur les atteintes fonctionnelles respiratoires, l'incidence d'épisodes asthmatiques et divers indicateurs d'activités sanitaires (consultations ambulatoires). Ces effets se manifestent pour des concentrations relativement faibles ($< 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), inférieurs aux valeurs de référence actuelles de la qualité de l'air (Schuartz, 1994 ; Quenel, 1996 ; Dockery, 1994 dans la pollution atmosphérique d'origine automobile et la santé publique, 1996 [13]).

III.2. Composition chimique des particules

La composition chimique des particules est très différente en raison de leurs différentes sources de formation.

III.2.1. Les grosses particules

De diamètre supérieur à $2 \mu\text{m}$ et essentiellement issues d'activités mécaniques (particules engendrées par l'érosion), elles sont composées d'éléments présents dans les sols et dans les sels marins : Si. Al . Ca .Fe . K. Ti. Mn.

III.2.2. Les fines particules

Les processus industriels ou de combustions divers peuvent être à l'origine des particules fines. Dans le cas de la pollution dite urbaine, ce sont des particules de cette taille qui sont généralement rencontrées.

De nombreux composés peuvent être adsorbés sur ces particules : des constituants inorganiques (sulfates, nitrates, métaux.....), qu'organiques. Ce sont principalement, les hydrocarbures saturés et insaturés de longue chaîne, les HAP, les composés organiques oxygénés, nitrés et soufrés tels que les alcools supérieurs, les cétones, les acides et les sels. Certains de ces composés organiques sont toxiques, comme par exemple les HAP qui feront l'objet de notre étude.

IV. Constitution et propriétés physico-chimiques des HAP

IV .1. Présentation générale des HAP

Les HAP présentent un intérêt croissant, depuis une vingtaine d'années dans les études de pollution de l'air, en particulier dans les pays industrialisés. Ces composées organiques sont essentiellement émis par des sources de combustions (Nikolaou et al 1984,[2]) et sont présents dans l'atmosphère, aussi bien en phase gazeuse qu'en phase particulaire (Maslet et al 1988 [3], Storey et Pankow 1992 [4]). Dans cette dernière phase, on les trouve associés particulièrement aux fines particules, dans la fraction respirable par l'homme, et pouvant donc atteindre les alvéoles pulmonaires.

Ces composés organiques sont particulièrement intéressants, car ils sont persistants et souvent très fortement cancérigènes ou mutagènes. De plus, ils réagissent avec les oxydants de l'atmosphère comme OH ou NO_x, pour former des composés dérivés, dont la toxicité peut être encore plus marquée que celle des molécules précurseurs (Butler et Crossley 1981,[14], Hayano et al 1985,[15], Arey et al 1986,[16], Pitts et al 1985 a,[17], Pitts et al 1985 b,[18]). On peut citer comme exemple, le cas du pyrène, non cancérigène qui après nitration donne naissance au nitro pyrène, cancérigène (Pitts et al 1985,[19]).

L'ampleur du parc automobile dans notre pays, sa concentration dans les grandes villes et l'absence de contrôle technique et de système de dépollution, contribue certainement à de fortes émissions d'HAP. A cela, il faut ajouter les conditions climatiques particulières (période de forte chaleur).

IV.2. Mode de Formation et structure chimique des HAP

IV.2.1. Mode de Formation

Les HAP sont formés par décomposition thermique de composés organiques .Cette formation est basée sur deux processus :

- Pyrolyse ou combustion incomplète
- Carbonisation.

IV.2.2. Structure chimique des HAP

Les HAP sont des molécules constituées de deux ou plusieurs noyaux benzéniques arrangés linéairement, angulairement ou sous forme de clusters. Leur stabilité dépend fortement de l'arrangement des cycles, les HAP angulaires étant les plus stables et les linéaires les moins stables (Bouchez1996,[20]). Ils sont divisés en deux groupes :

- les « Kata-annellated » où les carbones tertiaires sont au centre de deux noyaux benzéniques, exemple : anthracène
- Les « péri -condensated » où les carbones tertiaires sont au centre de trois noyaux benzénique, exemple : pyrène.

Les HAP peuvent être à la fois « peri-condensated » et « Kata annellated » comme la molécule dibenzo (a, n) perylène.

Pour la nomenclature, on utilise en général les règles fixées par L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ; quelques structures et noms d'HAP sont donnés en annexe n° 1.

IV.3. Les propriétés physiques

Etant donné le haut point de fusion et la faible pression de vapeur des HAP à 4cycle ou plus (annexe n°1), on les trouve généralement liés aux aérosols. Plus de 100 composés d'HAP ont été identifiés dans l'air urbain. Ils varient du type bi cyclique comme le naphtalène, présent essentiellement dans une phase gazeuse, au HAP contenant sept ou plusieurs noyaux condensés, tel que le coronène qui est présent exclusivement dans une phase aérosol.[21].

Les HAP intermédiaires tel que le pyrène et l'anthracène sont distribués entre la phase gazeuse et la phase aérosol. La concentration globale des HAP est comprise entre 5 et 100 ng.m⁻³, donnés proches de leurs sources (trafic, sources de Combustion) , leurs concentrations varient beaucoup avec le cycle journalier et le cycle saisonnier. En milieu urbain, les concentrations les plus élevées sont observées en hiver et le matin vers 8h (Masclat 1998,[22]).

V. Les sources des HAP

Les sources des HAP dans l'environnement sont aussi bien naturelles qu'anthropiques, mais ils sont principalement émis par des processus de combustion, donc essentiellement par des activités humaines.

L'industrialisation et l'utilisation de fuel fossile ont augmenté le pourcentage des HAP dans l'atmosphère (Nikolaou et al 1984,[2], Mas Clet et al 1986,[23], Tan et al 1992,[24], Khalili et al 1993,[25], Mitchell et al 1994,[26], Masplet et al 1995,[27]). Ils proviennent des combustions des combustibles fossiles (charbon, fuel, essence, diesel et pétrole brut) et d'autres processus comme la combustion du bois ou des herbes (feux de savane, brûlis post-récolte, barbecue) ou encore lors de la formation du pétrole (par diagenèse de composés organiques). C'est pourquoi, ils sont produits en grandes quantités dans les zones urbaines mais aussi dans des zones rurales, peu polluées, en raison des feux de forêts.

Ce sont des polluants universellement distribués sur la planète et que l'on retrouve même en zone polaire (Hoyau 1997,[28]).

V.1. Les Sources naturelles

Zobell (1977,[29]) a évoqué une formation par des bactéries (*protéus vulgarisa*, *serratia macessens...*), des algues ou des végétaux supérieurs (seigle, blé...), certains végétaux supérieurs et bactéries secrètent des molécules organiques précurseurs biogénétiques des HAP.

Les feux de végétations (savanes, plantes) sont également une source atmosphérique majeure de HAP (Lobert et al, [30], Clain1995,[31], Masplet et al 1995,[27]).

Les émissions volcaniques constituent une source de HAP : il a été estimé une émission d'environ 13 tonnes par an de benzo (a) pyrène par l'ensemble de l'activité volcaniques (Pistikopoulos 1988,[32]).

A notre connaissance, il y a peu de données sur la production des HAP par les sources naturelles mais elles peuvent être considérées globalement comme mineures. Les sources environnementales des HAP sont donc essentiellement anthropiques.

V.2. Les sources anthropiques

Les sources anthropiques sont toutes associées à des processus de combustion : émissions industrielles, chauffage domestique, incinérateurs, automobiles...

Le tableau I-3 donne une estimation des émissions anthropiques des HAP dans l'atmosphère, au USA et à la fin des années 80.

Tableau I-3 : Emission aux USA de HAP par différents sources anthropiques (Benner 1989,[33])

Sources	Emission annuelles en HAP (USA)	Sources	Emission annuelles en HAP (USA)
Automobiles	35%	Industries du charbon	11%
Feux de forêt et Sa Vannes	17%	Centrales électriques	6%
Chauffage domestique	12%	Incinération	3%

On peut noter, d'après le tableau I-3, que les automobiles sont les principales sources d'émission des HAP (35%) aux Etats Unis. Cependant il faut relativiser ces valeurs, car elles varient d'un pays à l'autre.

V.3. Emissions automobiles

L'émission automobile constitue une source majeure de particules en atmosphère urbaine, différents facteurs influencent aussi bien la nature que la quantité de ces émissions (Roberston1980,[34], Hayano et al 1985,[15], Pistikopoulos1988,[32] ; Colbeck et al 1997,[35]) : le type de moteur, le carburant (nature et composition) les lubrifiants moteurs, les conditions de conduites (cycles européens). Robertson et al (Roberston1980,[34]) ont montré que la puissance du moteur influençait les quantités des HAP émis : une plus faible quantité de HAP est émise quand la puissance du moteur augmente.

Il a été établi que différents véhicules, avec le même carburant et dans les mêmes conditions de route émettaient des quantités différentes de HAP ; de nombreux autres paramètres augmentent les émissions de HAP : une huile moteur usagée et la richesse du mélange air-carburant (Degobert 1992,[36], Ferrari 1995,[37]).

La charge appliquée au moteur, a une influence sur les émissions particulières des HAP. Pederson et al (Pederson et al 1980,[38]) ont montré qu'une augmentation de 30 % de cette charge doublait, voire triplait la quantité relative des HAP en phase particulaire alors que la quantité totale des particules n'était que légèrement augmentée.

Le type de motorisation (essence ou diesel) constitue également un paramètre prédominant influençant à la fois dans les émissions particulières et dans celles des HAP (Betts et al 1992,[39] ; Rantanen et al 1993,[40], Mitchell et al 1994[26]).

V.3.1. Essence

On tend à supprimer le plomb dans l'essence, mais afin de maintenir le même indice d'octane, la fraction en aromatique dans le carburant est augmentée et ceci entraîne une émission accrue des HAP dans l'atmosphère. Pour les véhicules essence, les émissions de HAP en phase gazeuse sont beaucoup plus importantes qu'en phase particulaire, les HAP prédominants sont le naphthalène, le fluorène, l'acénaphthylène en phase gazeuse essentiellement, et le pyrène le benzo(e) pyrène en phase particulaire (Khalili et al. 1993,[25]).

V.3.2. Diesel

Un grand nombre d'études a été réalisé sur les émissions diesel et cet intérêt vient du fait que la combustion diesel est une des principales sources d'émissions de particules en milieu urbain.

Kerminen et al 1997, [41] ont montré que les particules émises par les véhicules diesel sont des agglomérats (coagulation de type brownien) composés de particules primaires de diamètre compris entre 10 et 50 nm.

Ces particules sont submicroniques avec une distribution en 3 modes log-normaux centrés sur les diamètres aérodynamiques de 0.09, 0.2 et 0.7-1 μm . Le diamètre aérodynamique des particules diesel est principalement situé autour de 0.1 μm (plus de 80% en masse des particules).

Lorsque les gaz d'échappement sont émis dans l'atmosphère, ils y sont dilués et refroidis, ceci provoque une condensation d'une partie des hydrocarbures sur les suies et les résidus de combustion des minéraux présents dans les lubrifiants et dans le carburant : formation de particules solides. Elles sont composées essentiellement de carbone élémentaire et carbone organique (95%) et de composés de volatilités diverses.

Elles contiennent des espèces inorganiques telles que des sulfates (0.8% en masse) et des nitrates (0.2% en masse) et des composés organiques qui se condensent sur la couronne carbonée des particules (Steiner et al 1992,[42]). Parmi ces composés organiques, nous trouvons notamment des HAP (Leonardi et al 1993,[43]) ; Steiner et al 1992,[42]) ont proposé un modèle des particules émises par combustion diesel. La figure I-1 représente ce modèle : un noyau carboné progressivement « enrobé » d'espèces chimiques de volatilité, croissante.

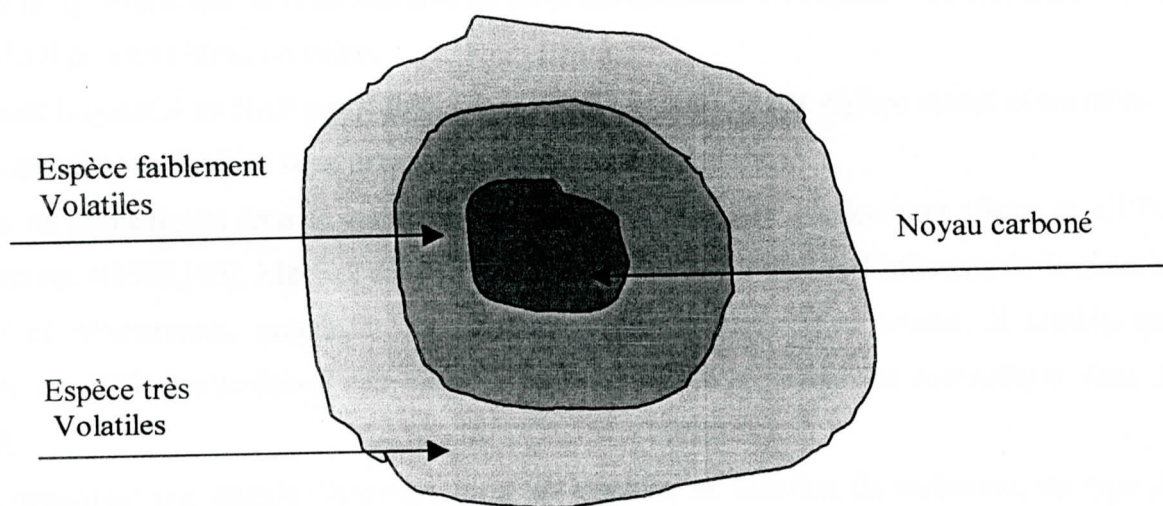


figure I-1 : Modèle d'une particule de combustion (diamètre = 35nm) les espèces de faible volatilité sont adsorbées sur une couronne sphérique (diamètre = 15nm) (Steiner et al 1992)

A titre indicatif, une comparaison des taux de HAP émis en moyenne dans l'atmosphère par une voiture diesel et une essence avait été faite à la fin des années 80 (Pistikopoulos1988, [32]) :

Voiture diesel : $500 < \text{HAP totaux} < 1000 \mu\text{g/Km.}$

Voiture essence : $35 < \text{HAP totaux} < 170 \mu\text{g/km.}$

On constate qu'au total les voitures diesel émettent environ 10 fois plus de HAP que les voitures essence et comme nous l'avons déjà indiqué, les HAP émis par combustion diesel sont essentiellement associés à des particules : les HAP particuliers d'origine automobile sont donc principalement émis par les véhicules diesel.

Les HAP qui prédominent dans les émissions diesel (parmi les 16 HAP désignés prioritaires par l'agence EPA (tableau I-5) sont le fluorène, le naphthalène, l'acénaphthalène, le phénanthrène et l'anthracène, (Khalili et al 1993,[25]). Mais il y a une grande disparité dans les profils d'émission, principalement due aux nombreux paramètres précédemment cités qui influencent les émissions (type de carburation, d'injection, de puissance, de charge).

L'émission en HAP des voitures essence et diesel est également fonction des conditions d'utilisation et de fonctionnement : longueur des trajets, température du moteur, vitesse moyenne, accélération, ralenti.....

La figure (I-2) montre que la concentration en HAP est maximale en régime accélération, suivi du régime ralenti puis du régime croisière.

Globalement la quantité en HAP particuliers sera surtout imposée par le régime ralenti et croisière.

Ainsi, les quantités en HAP en zone urbaine peuvent être importantes.

La teneur en aromatiques dans le carburant, influence les émissions particulières (Betts et al 1992 [39], Rantanen et 1993,[40], Mitchell et al 1994,[26]). La figure I-3 montre l'influence de la quantité massique en aromatiques, entraînant l'augmentation des hydrocarbures totaux. Il semble que l'émission en HAP particuliers soit majoritairement liée à la teneur en aromatique dans le carburant.

On peut remarquer une grande dispersion dans les résultats en fonction du carburant, du type de moteur et des conditions de conduite : On aboutit à des natures et concentrations en HAP différentes.

Il est donc difficile de comparer les diverses données bibliographiques, étant donné les variations de composition des carburants d'un pays à un autre (France/USA) et également les diverses évolutions techniques constatées dans le temps (essence super/ essence sans plomb, aqua-gasoil pour le future).

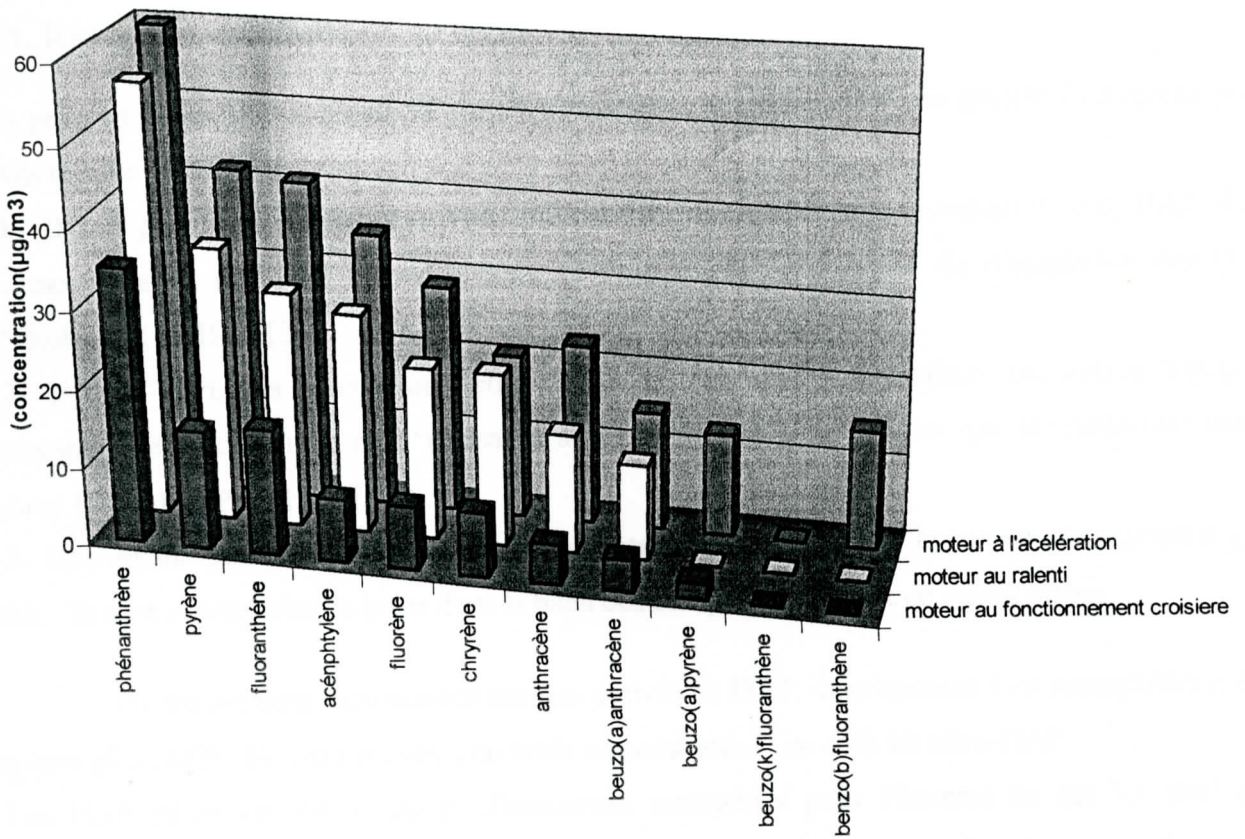


Figure (I-2) : HAP émis suivant les conditions de conduite (FERRARI 1995[37])

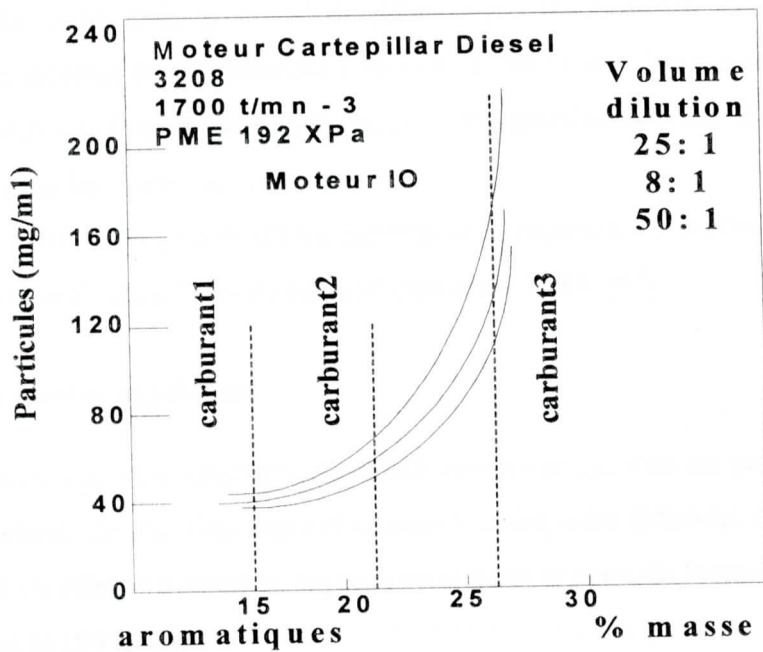


Figure (I-3) : influence du taux massique en aromatiques sur les émissions particulaires (d'après (Ferrari 1995)[37]).

VI. Réactivité chimique

La prise en compte de la réactivité des HAP dans l'atmosphère est d'une grande importance pour trois raisons principales :

- 1- D'une part, c'est cette réactivité qui va fixer en partie la concentration des HAP dans l'atmosphère, la réactivité chimique étant la voie la plus importante de dégradation des HAP (Nikolaou et al 1984,[2])
- 2- D'autre part, les interactions entre HAP et gaz environnementaux ou autres oxydants atmosphériques donnent souvent naissance à des composés plus toxiques que les molécules mères (Arey 1986,[16], Pitts 1987,[19])
- 3- Intervenant dans la réactivité avec les gaz atmosphériques, il est important de connaître quel rôle, ils sont susceptibles de jouer dans le bilan des composés d'intérêt en milieu urbain

On trouve dans l'environnement des dérivés de HAP, dont certains sont susceptibles d'être encore plus nocifs, bien que présents en faible concentration : ce sont les nitro-HAP.

Les HAP nitrés ont été reconnus directement mutagènes pour l'homme ce qui les rend plus toxiques que leurs molécules primaires les HAP, qui sont mutagènes par activation enzymatique.

Lors de prélèvements à l'émission, en particulier automobile, nous détectons la présence de nitro-HAP, mais on ne sait pas encore si ces HAP azotés sont formés, dans les chambres de combustion ou lors de l'échantillonnage dans le tunnel de dilution par réaction des HAP avec NO_2 , ce qui constituerait alors un artefact de prélèvement (Fitz et al 1984,[44] ; Beckmann et al 1989,[45]), le nitro-1- pyrène, le nitro -3- fluoranthène et le nitro-8- fluoranthène sont des HAP nitrés présents en quantité importante dans les émissions diesel.

D'autres dérivés des HAP, soupçonnés d'être également mutagènes, en particulier des quinones et des cétones ont été détectés dans l'environnement (Ramdahl 1983, [46])

VI.1. Réaction de photo- oxydation

La transformation photochimique des HAP (en phase gazeuse ou particulaire) semble être un des modes importants de leur décomposition dans l'atmosphère (Masclat et Mouvier 1988, [3]). Les HAP absorbent en effet fortement le rayonnement dans la zone de longueurs d'ondes de 300 à 420 nm (Nikolaou et al 1984, [2]).

Les composés formés après une photo-oxydation sont des composés oxygénés qui sont cancérigènes, par exemple l'oxydation du phénanthrène, de toxicité modérée conduit à la formation du phénanthréquinone qui est un « poison ».

VI.2. Autres paramètres

Certains auteurs ont montré que les HAP risquent de se décomposer pendant le prélèvement et durant leur stockage, il a été montré que des composés comme le fluorène, le benzo (a) fluorène et le benzo (b) fluorène s'oxydaient dans le temps même en absence de lumière (Korfmacher et al 1980 [47], Pistikopoulos, 1988, [32]) et que cette dégradation s'accélérait en présence de lumière.

La température et l'humidité relative, peuvent également intervenir dans la décomposition des HAP (Kamens et al 1986 [48] ; Beckmann et al 1989 [45]). Plus l'humidité relative est élevée, plus la décomposition des HAP augmente. L'influence de l'humidité relative dépend donc des réactions mises en jeu, mais peu d'études ont été faites pour pouvoir avancer des conclusions. Cependant nous ne devons pas négliger son influence sur la réactivité des HAP.

Plus la température est élevée, plus le taux de réactivité des HAP augmente, (Kamens et al 1986 [48] ; Mcdow et al 1995, [49]).

Il est donc conseillé de conserver les échantillons à l'abri de la lumière et à faible température.

VII. Le caractère cancérigène des HAP

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) font partie d'un groupe chimique aux propriétés cancérigènes, ou du moins certains d'entre eux.

Le tableau (I-4) rapporte les travaux sur la toxicité des HAP, réalisés par l'IARC (centre international de recherche sur les cancer) et l'EPA-TSCA (environmental protection Agency-toxic substances control ACT).

Ce fut en 1875 que Sir Percival Pott, médecin anglais observa un pourcentage important des cancers du scrotum chez les ramoneurs de Londres. Il incrimina la suie de charbon issue des foyers domestiques et des industries et ce ne sera qu'en 1930, grâce aux travaux de (Kennaway et Heiger 1930, [50]), que la suie de charbon sera reconnue effectivement cancérigène pour l'homme. Depuis d'importants efforts de recherche ont porté sur l'identification des HAP responsables de ces effets pathologiques et sur la relation entre leur structure avec leur activité.

Tableau (I-4) : Pouvoir cancérigène des HAP (adapté de Leozgarziandia 1998[51])

<i>Nom des HAP</i>	<i>Toxicité</i>	<i>Caractère cancérigène</i>	<i>Caractère mutagène</i>	<i>Rapporté par</i>
<i>Naphtalène</i>	<i>modérée</i>	<i>Non confirmé</i>		<i>EPA-TSCA</i>
<i>Acénaphtylène</i>	<i>modérée</i>		<i>Constaté</i>	<i>EPA-TSCA</i>
<i>Acénaphène</i>	<i>modérée</i>		<i>Constaté</i>	<i>EPA-TSCA</i>
<i>Fluorène</i>			<i>Constaté</i>	<i>EPA-TSCA- IARC</i>
<i>Phénanthrène</i>	<i>modérée</i>		<i>Constaté¹</i>	<i>EPA-TSCA-IARC</i>
<i>Anthracène</i>	<i>modérée</i>		<i>Constaté¹</i>	<i>EPA-TSCA-IARC</i>
<i>Fluoranthène</i>	<i>modérée</i>	<i>Non confirmé</i>	<i>constaté</i>	<i>EPA-TSCA-IARC</i>
<i>Pyrène</i>	<i>modérée</i>	<i>Non confirmé</i>	<i>Constaté¹</i>	<i>EPA-TSCA-IARC</i>
<i>Benz(a) anthracène</i>	<i>Poison</i>	<i>confirmé</i>	<i>Constaté¹</i>	<i>EPA-TSCA-IARC</i>
<i>Chrysène</i>		<i>confirmé</i>	<i>Constaté¹</i>	<i>EPA-TSCA-IARC</i>
<i>Benzo (b) Fluoranthène</i>		<i>confirmé</i>	<i>Constaté</i>	<i>IARC</i>
<i>Benzo (k) //</i>		<i>confirmé</i>	<i>Constaté</i>	<i>IARC</i>
<i>Benzo (a) pyrène</i>	<i>Poison</i>	<i>confirmé</i>	<i>Constaté¹</i>	<i>EPA-TSCA-IARC</i>
<i>Benzo e) pyrène</i>		<i>Non confirmé</i>	<i>Constaté¹</i>	<i>IARC</i>
<i>Di Benz (a,h) anthracène</i>	<i>poison</i>	<i>confirmé</i>	<i>Constaté¹</i>	<i>EPA-TSCA-IARC</i>
<i>Indeno (123.cd)pyrène</i>		<i>confirmé</i>	<i>constaté</i>	<i>EPA-TSCA-IARC</i>
<i>Benzo (ghi) pérylène</i>		<i>Non confirmé</i>	<i>constaté</i>	<i>IARC</i>

1 : Caractère mutagène constaté pour l'homme.

Ainsi étant donné les problèmes soulevés par cette classe de composés, l'agence pour la protection de l'environnement (Environment Protection Agency : EPA) a dressé une liste de 16 HAP désignés comme polluants prioritaires, cancérigènes

Pour l'homme tel que benzo (a) pyrène ou susceptible de l'être d'après des tests de cancérogénèse.

Tableau (I-5) : Polluants prioritaires désignés par l'EPA.

<i>Acénaphthène</i>	<i>Chrysène</i>
<i>Acénaphthylène</i>	<i>Di Benz (a, h) anthracène</i>
<i>Anthracène</i>	<i>Fluoranthène</i>
<i>Benz (a) anthracène</i>	<i>Fluorène</i>
<i>Benz (b) fluoranthène</i>	<i>Indero (123-cd) pyrène</i>
<i>Benz (k) fluoranthène</i>	<i>Naphtalène</i>
<i>Benzo (ghi) pérylène</i>	<i>Phénanthrène</i>
<i>Benzo (a) pyrène</i>	<i>Pyrène</i>

B] Méthodes de détermination des HAP particuliers

I. Principe

Dans la mesure où il n'est pas possible de qualifier et quantifier les HAP in situ, il est donc indispensable d'avoir recours à une procédure assez classiques en deux étapes : échantillonnage puis analyse différée en laboratoire. Etant donné les niveaux de concentration rencontrés, en milieu urbain (de l'ordre du $\text{ng.m}^{-3}\text{d'air}$), chaque étape de la démarche reste critique, car susceptible d'apporter des artefacts ou des erreurs conséquentes (Nikolaou et al 1984 [2]).

Ainsi, nombre d'études ont permis d'identifier les problèmes pouvant perturber la détermination des HAP (Appel et al 1983,[52] Mcdow and Huntzicker 1990,[53]).

- adsorption de composés organiques, initialement en phase gazeuse, sur les filtres lors du prélèvement.
- désorption des composés organiques contenus dans les aérosols.
- réactivité des HAP lors du prélèvement et du stockage des filtres.

Les artefacts provenant du stockage des filtres peuvent être évités ou minimisés, en limitant le stockage des filtres chargés. Par contre les réactions qui ont lieu lors de l'échantillonnage sont difficilement évitables, elles peuvent seulement être réduites, en limitant le temps de prélèvement, mais ce paramètre dépend des environnements à échantillonner.

En effet, il existe différents types de prélèvements, suivant le niveau de pollution du milieu ou l'on fait l'échantillonnage. Pour des milieux très pollués (cheminées d'incinérateur, pot d'échappement des véhicules), on effectue des prélèvements de courte durée (quelques minutes). Par contre dans des milieux moins pollués ou éloignés des sources, on effectue des prélèvements à fort débit (de 20 à 50m³/h) et de longue durée : d'une dizaine d'heure à quelques jours. Les prélèvements à fort débit peuvent entraîner des pertes par volatilisation ou désorption des HAP.

Quelque soit le type de prélèvement choisi suivant le niveau de pollution, le principe de collecte est le même : la filtration. Les prélèvements les plus classiques se font sur filtres en fibres de verre ou en fibres de verre téflonnées, supports présentant chacun des qualités (propreté du filtre..) et des défauts (réactivité ou effet catalytique du filtre sur les particules).

II. Prélèvement

Il existe plusieurs méthodes de prélèvement. Le choix de la méthode de prélèvement dépend des paramètres que l'on souhaite étudier tels que la répartition en taille des particules, leur composition chimique, leur masse totale, etc.

La plupart des appareils sont conçus pour le prélèvement des particules de taille inférieure à 10 µm (PM₁₀) taille préconisée par l'EPA comme le standard de la qualité de l'air.

Le prélèvement doit être représentatif des particules qui se trouvent dans l'atmosphère. L'inertie due à la taille des particules rend le prélèvement plus délicat que celui des gaz.

Les méthodes de prélèvement sont basées sur la filtration, la sédimentation gravitationnelle, la centrifugation, l'impaction inertielle, la diffusion ou la précipitation électrostatique ou thermique.

II.1. Prélèvement par filtration

II.1.1. Les préleveurs grand volume

Ces appareils sont très utilisés pour la mesure des particules PM₁₀. Cet appareil utilise la technique de filtration. Le schéma d'un préleveur grand volume est présenté sur la figure III-1(chapitre III).

L'air aspiré à l'aide d'une pompe, passe à travers un filtre où les particules restent piégées. La pompe peut débiter un volume d'air allant de 10 à 100 m³/h environ.

Différentes têtes de prélèvement permettent de prélever les PM₁₀ ou les TPS.

Des filtres en fibres de verre, en fibres de quartz, en cellulose etc... peuvent être utilisés. Leur choix dépend de la taille et de la nature des particules que l'on souhaite prélever.

Certains préleveurs sont équipés d'un adsorbant positionné en aval du filtre afin d'adsorber les composés semi-lourds présents dans la phase gazeuse ou les composés piégés sur le filtre qui se volatilisent.

II .2. Prélèvement par impacteur en cascade

Ce type de prélèvement (Chan et Lawson 1981,[54]) est surtout utilisé pour documenter la répartition granulométrique des particules, diamètre inférieur à $0.4\mu\text{ m}$, sauf si un filtre absolu final était utilisé. Le prélèvement par impaction est cependant de plus en plus développé, en optimisant au maximum l'impacteur pour les particules submicroniques : impacteur basse pression (Kerminen et al. 1997,[41]) et impacteur à micro-orifice (Hering et al. 1997,[55]).

III. Conditionnement des filtres échantillonnés avant analyse

Si les analyses ne peuvent être effectuées dans les heures suivant le prélèvement, les conditions de stockage les moins défavorables seraient :

- 1- temps de stockage maximum 7 jours.
- 2-stockage des filtres à l'abri de la lumière
- 3- température conseillée $< 5^{\circ}\text{C}$ (chambre froide).

IV. Méthodes d'analyse des HAP

L'analyse des HAP se fait principalement par 2 techniques :

- chromatographie gazeuse (GC) couplée soit un détecteur à ionisation de flamme (FID), soit à un spectromètre de masse (MS) .
- chromatographie liquide haute performance (HPLC) couplée à un détecteur en Ultra -Violet (UV) ou un détecteur de fluorescence.

Ces techniques nécessitent un échantillon liquide ou gazeux, il est donc nécessaire d'extraire les HAP des particules soit par une extraction solide/liquide. C'est une étape très délicate, souvent source de pertes de matière.

Différentes études ont été menées, comparant diverses méthodes d'extraction, présentant leurs avantages et inconvénients. Les paragraphes qui suivent, présentent les différentes méthodes d'extraction et les principes des techniques d'analyse les plus utilisées.

IV.1. Méthodes d'extraction

Différentes méthodes d'extraction sont utilisées : soxhlet, ultra-sons, micro-ondes, la méthode utilisée le plus classiquement est l'extraction par soxhlet (Chatot et al 1971,[56];Nowicki et al . 1979 [57], Masclet et al 1982,[58],Pistikopoulos1988,[32],Clain1995 [31]) et de plus en plus développée par micro-ondes focalisés,(Letellier1996/1997,[59]), Letellier et Budzinski1999,[60]), principe permettant d'accélérer l'étape d'extraction .

IV.1.1. Extraction par ultra-sons

En 1970, Chatot et al (Chatot et al 1971,[56]) ;ont comparé les techniques d'extraction par soxhlet et ultra -sons et ils ont trouvé un meilleur rendement par ultra-sons ; ils ont donc préconisé cette méthode d'extraction par ultra-sons.

Suite notamment aux travaux de D'silva et al. (D'silva et al 1990 [61]) cette technique est de moins en moins utilisée du fait des risques de destruction de la structure des HAP par les ultra-sons.

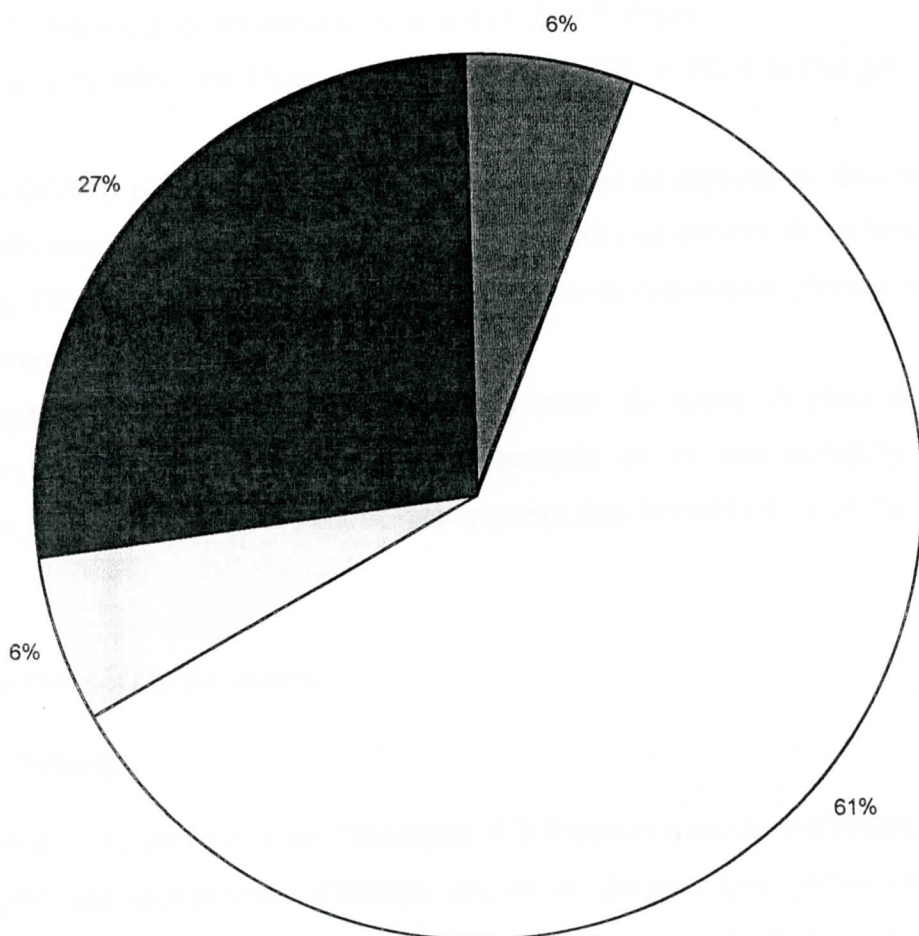
Il est également à préciser que la destruction des HAP est augmentée par la présence d'eau dans le cas de l'étude réalisée par D'silva et al. .Ceci peut-être expliqué par le fait que dans l'eau, sous l'effet des ultras-sons se forme des radicaux OH• et H• dont la réactivité peut contribuer à la destruction des HAP. Quand le solvant est purement organique (ce qui est le cas général pour l'extraction des HAP), le taux d'extraction peut être aussi performant que l'extraction au soxhlet (Chatot et al 1971,[56]; Masclet et al 1982,[58]).

IV.1.2. Extraction par Soxhlet et par micro-ondes focalisés (SOXWAVE™)

L'extraction par soxhlet reste la méthode la plus utilisée, et universellement considérée comme la méthode de référence, le solvant d'extraction est en général le dichlorométhane(Cautreels Vancauwenberghe1976,[62] ;Leozgarziandia1995,[63];Pointet1997,[64];Leozgarziandia1998,[52]),

la durée d'extraction varie de 8 heures à 24 heures. Ce temps d'extraction est très long. Il a été récemment développé une technique d'extraction par micro-ondes focalisées (SOXWAVE™). Cette technique nécessite moins de solvant (environ 30 ml contre 100 ml au Soxhlet) et surtout moins de temps d'extraction (environ 15 à 30 min), (Letellier 1996/1997,[59]; Letellier et Budzinski 1999,[60]). Le principe de cette technique réside dans l'interaction onde-matière, transformant l'énergie électromagnétique en chaleur, induisant ainsi un chauffage direct de la matrice, et non pas, un chauffage par convection.

Il semble que cette étape d'extraction reste toute fois le point critique pour une analyse quantitative précise, car quelque soit la technique d'extraction utilisée les rendements d'extraction ne sont pas parfaitement dominés. Major (Major 1991,[65]) a estimé les erreurs relatives pour chaque étape d'une procédure d'analyse. L'étape d'extraction représentée 61% des erreurs totales. Ceci montre bien que l'étape d'extraction est l'étape limitante dans une procédure analytique. La figure (I-4) montre les différentes parts d'erreurs relatives apportées par chaque maillon d'une analyse de composés organiques, du prélèvement aux résultats analytiques



■ étape d'échantillonnage ■ □ préparation de l'échantillon □ analyse ■ traitement des résultat

figure (I-4) : Erreurs relatives des différentes étapes lors d'un protocole d'analyse de composés organiques (Major1991)

IV.2. Technique d'analyse GC /MS

La chromatographie est une technique physico chimique de séparation complétée par un système de détection qui permet de quantifier les constituants d'un mélange.

Elle s'emploie aujourd'hui en utilisant principalement des colonnes capillaires. La majorité des séparations sont réalisées sur phase métylsilicone comportant 1% de groupement vinyle et 5% de groupement phényle.

La séparation des composés dépend des dimensions et de la nature des colonnes. Les longueurs varient de 10 à 50 mètres, pour un diamètre interne de 0,05 à 0,25 mm.

Le détecteur, le plus utilisé est l'ionisation de flamme (FID). Il est à la fois universel, fiable et sensible.

L'intérêt de la GC/FID réside dans le fait que les coefficients de réponse du détecteur à ionisation de flamme (FID) sont identiques pour tous les HAP (ramenés au nombre de carbone) et qu'elle est bien adaptée à l'étendue des profils complets des composés organiques (Person et al 1987,[66]) telles que les alcanes et les polaires.

Mais le détecteur le plus performant reste le spectromètre de masse. A partir d'une très bonne séparation chromatographique, l'identification des produits se fait sans ambiguïté. Les composés sont quantifiés à l'aide de solutions étalons mais peuvent être identifiés à l'aide du spectromètre de masse.

IV.2.1 Spectrométrie de masse

IV.2.1.1. Principe

La spectrométrie de masse repose sur l'ionisation et la fragmentation des molécules. Leur ionisation entraîne en effet une accumulation d'énergie qui, en se dissipant peut provoquer la rupture des liaisons inter atomiques et donner naissance à des fragments caractérisés par le rapport de leur masse à leur charge m/z^* . Les différents fragments ainsi produits, s'ils sont chargés positivement ou négativement, sont accélérés avant de parvenir à un analyseur, appelé parfois filtre de masse, qui les sépare en fonction du rapport m/z . Le recueil sélectif des différents ions permet l'établissement d'un spectre caractéristique appelé spectre de masse.

IV.2.1.2. Appareillage

Un spectromètre de masse est constitué de quatre parties : la chambre d'introduction, la chambre d'ionisation, l'analyseur, l'ensemble collecteur -enregistreur.

IV.2.1.2.1. Chambre d'introduction

C'est une enceinte soumise à un vide très poussé, où sont introduits les échantillons. Ils doivent être instantanément volatilisés, ce qui est rendu possible par la très basse pression et le chauffage éventuel de la chambre. Un système de pompage provoque l'écoulement de la vapeur à travers un petit orifice et la fait pénétrer dans la chambre d'ionisation.

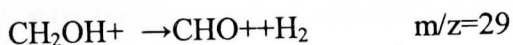
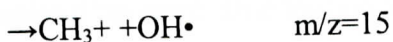
IV.2.1.2.2. Chambre d'ionisation

Dans la chambre d'ionisation où la pression est maintenue aux environs de la 10^{-4} Pa, les molécules provenant de la chambre d'introduction entrent en collision avec un flux d'électrons de fortes énergies. L'impact d'un électron sur une molécule provoque l'expulsion d'un électron créant ainsi un ion positif appelé ion moléculaire. C'est un ion radical représenté par le symbole $M^{\bullet+}$.



L'énergie des électrons étant de l'ordre de 70 ev. Elle est suffisante pour provoquer la décomposition de l'ion moléculaire qui donne un certain nombre de fragments ioniques ou radicalaires. Leur nombre et leur nature est une caractéristique de la substance considérée :

fragmentation du méthanol



IV.2.1.2.2.1. Accélération des ions

Les ions positifs ainsi formés, sont chassés de la chambre à l'aide d'un potentiel légèrement positif appliqué à une plaque métallique appelé repulseur, puis accélérés par passage entre deux séries d'électrodes auxquelles sont imposées de très fortes différences de potentiel.

$V_z = \frac{1}{2} m V^2$ (pour un ion de masse m , son énergie cinétique dépend du champ électrique de potentiel V et de la charge z).

IV.2.1.2.3. Analyseur

Les ions positifs accélérés entrent dans un tube qui est placé dans champs magnétique, où existe une pression encore plus faible que dans la chambre d'ionisation soit 10^{-2} à 10^{-6} Pa. Ils subissent l'influence de la chambre magnétique perpendiculaire à leur trajectoire ; celle-ci subit aussi une déviation :

$Bzv=mv^2/r$, Bzv : force centripète exercée par le champs magnétique.

Il existe différents types d'analyseurs.

1. Analyseur à champs magnétique
2. Analyseur à quadripôle
3. Spectromètre de masse dit à « temps de vol»
4. Analyseurs par piégeage d'ion et résonance cycloélectronique
5. Analyseurs pour piégeage d'ions (ITD : ion Trap Detector)
6. Analyseurs couplés ; spectromètre de masse-masse ou spectromètre de masse en tandem
7. Analyseurs quadripolaires en série.

On décrira l'Analyseur à quadripôle, utilisé dans notre étude.

IV.2.1.2.3.1. Analyseur à quadripôle

Principe de fonctionnement

Le quadripôle est constitué par quatre barres métalliques cylindriques parallèles, disposée aux quatre angles d'un carré. Une tension ayant une composante continue et une composante alternative v (radiofréquence) est appliquée. Les électrodes adjacentes sont portées à des potentiels opposés, les électrodes opposées sont aux même potentiels. A l'intérieur du quadripôle, il se crée un champ magnétique. Pour une radiofréquence donnée, un ion oscillera entre les électrodes adjacentes de polarité opposée et suivra un parcours bien déterminé, les autres ions sortiront du champ. Il ne s'exerce aucune force longitudinale de telle sorte qu'un ion poursuivra son trajet avec une vitesse constante.

On fait varier, de manière linéaire, les tensions continues et alternatives appliquées aux électrodes en maintenant leur rapport constant. Cette variation permet de séparer les ions en fonction de leur masse et de leur charge $m/z = f(u, v)$

Avantages / Désavantages.

- Il ne nécessite pas d'aimant et il est très compact.
- Il n'est pas nécessaire d'avoir un potentiel très élevé pour la source.
- Le temps de balayage de la plage de masse peut être très rapide.
- On n'a pas besoin de fentes et il possède un haut niveau de transmission des ions.
- Comparé à un spectromètre magnétique, sa plage de masse et son pouvoir de résolution sont beaucoup plus modestes.

IV.2.1.2.4. Collecteur ou enregistreur

Chaque impact d'ion est amplifié par un dispositif électronique et transmis à un enregistreur qui traduit l'intensité des signaux en fonction du balayage du champ magnétique ou de la variation du potentiel. A chaque signal correspond un faisceau d'ion dont le rapport m/z est différent : cet enregistrement est appelé spectre de masse.

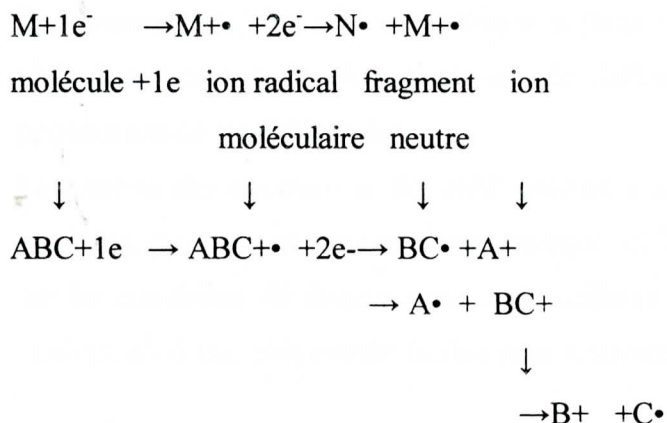
Exemple

Spectre de masse du méthanol : en abscisse sont portés les ions de rapports successifs m/z ; en ordonnée l'intensité de chaque faisceau d'ions exprimée souvent en pourcentage d'abondance relative par rapport au pic le plus élevé.

Le pic correspondant à $m/z=31$ étant le plus important, on lui attribue la valeur de 100%. Il est appelé pic de base. Les intensités des autres sont exprimées relativement à lui.

IV.2.1.3. Fragmentation

Les ions moléculaires M^+ , peuvent dissiper leurs excès d'énergie interne en se fragmentant pour donner un ou plusieurs ions et une ou plusieurs espèces neutres :



Les spectres de masse sont le résultat d'un ensemble de réactions unimoléculaires compétitives et consécutives. L'identification des polluants se fait en analysant les ions formés à partir de la fragmentation de chaque substance.

IV.2.2. Application de la spectrométrie de masse

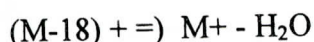
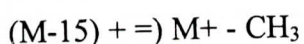
IV.2.2.1. Identification d'une molécule

Détermination de la masse moléculaire : l'ion moléculaire tout en n'étant pas obligatoirement le plus abondant dans les spectres de masse obtenu par impact d'électron est représenté par le pic correspondant au rapport m/z , le plus élué. On peut donc déterminer avec exactitude la place de ce 1^{er} pic et connaître la masse du composé, plus facilement identifiable sur les spectres obtenus par ionisation chimique.

IV.2.2.2. Etablissement de la formule brute

Etablissement de la structure moléculaire :

La structure des molécules peut souvent être déduite des spectres de masse.



IV.3. Technique d'analyse HPLC/Fluorescence, UV.

La détection par UV est peu sensible, par contre la technique HPLC/Fluorescence est mieux adaptée à l'analyse des traces de HAP (sensibilité supérieure d'un facteur (100 à 1000)). La fluorescence est plus sélective puisque si deux composés absorbent à la même longueur d'onde mais fluorescent à des longueurs d'onde différentes, leurs spectres d'émission ou d'excitation permettront de les différencier.

Le système des électrons π des HAP conduit à une forte absorption des rayonnements ultra-violet et visible, d'où une absorption caractéristique et l'obtention de spectres de fluorescence. En jouant sur les conditions de fluorescence, une meilleure sélectivité entre, différents composés peut être atteinte, d'où une plus grande facilité pour analyser des composés mal résolus.

IV.3.1 Comparaison des techniques d'analyse GC / MS et HPLC / fluorescence.

Le tableau(I-6) rapporte les temps de rétention des 16 HAP obtenus après analyse par HPLC / fluorescence et GC/MS. Il montre que le temps d'analyse par GC/MS est plus long que par HPLC/ fluorescence .L'analyse des 16 HAP est effectuée en 35minutes par HPLC contre 50 minutes par GC/MS.

Composés	Temps de rétention (en min)	
	HPLC / fluorescence	GC/ MS
Naphtalène	7,0 ± 0,0	7,1 ± 0,0
Acénaphthylène	8,2 ± 0,0 (UV)	11,2 ± 0,0
Acénaphthène	10,1 ± 0,0	11,5 ± 0,0
Fluorène	10,8 ± 0,0	13,4 ± 0,1
Phénanthrène	12,3 ± 0,0	17,5 ± 0,1
Anthracène	14,0 ± 0,0	18,0 ± 0,1
Pyrène	15,5 ± 0,0	24,1 ± 0,1
Fluoranthène	16,8 ± 0,1	25,2 ± 0,1
Benzo(a) anthracène	21,4 ± 0,1	32,2 ± 0,1
Chrysène	22,6 ± 0,1	32,4 ± 0,1
Benzo (b) fluoranthène	25,9 ± 0,2	38,3 ± 0,2
Benzo (k) fluoranthène	27,8 ± 0,1	38,4 ± 0,1
Benzo (a) pyrène	28,9 ± 0,1	40,0 ± 0,2
Di Benz (ah) anthracène	31,2 ± 0,2	46,3 ± 0,3
Indino [1,2,3-cd] pyrène	34,0 ± 0,2	48,1 ± 0,2
Benzo (ghi)pérynène	32,1 ± 0,2	47,5 ± 0,2

Tableau (I-6) : Temps de rétention des 16 HAP désigné prioritaires par l'EPA obtenue par HPLC/ fluorescence et par GC/MS [67]

En HPLC, un plus grand nombre de pics est mieux séparé que par GC. Suite à un programme de fluorescence adapté, les 16 HAP sont séparés.

La détection des HAP à plus de cinq cycles se fait difficilement par GC/MS étant donné leur faible volatilité. Il est difficile d'atteindre de hautes températures afin d'augmenter leur volatilité car ces produits sont souvent sensibles aux dégradations thermiques.

L'analyse par GC/MS s'est avérée suffisamment sélective pour l'analyse des extraits de particules diesel et celle des échantillons d'huile, sans nécessiter d'étape de purification (Wise et al 1990,[68]). Cependant, l'analyse par GC/MS a le désavantage de ne pouvoir différencier les composés isomères. Il faut noter que l'acénaphthylène est très peu fluorescent, il doit être présent en concentration très élevée dans la matrice pour être détecté. De même, l'analyse par GC/MS est plus adaptée pour la quantification du benzo (ghi) pérylène car ce composé fluoresce aussi très faiblement.

En comparant les 2 techniques d'analyse, celles-ci se révèlent complémentaires, le choix de l'une ou l'autre technique dépend des HAP à déterminer dans les échantillons.

CHAPITRE II
SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE
SYNCHRONE

CHAPITRE II

La spectroscopie de fluorescence est une technique analytique simple, sélective et sensible qui permet l'identification et la détermination de composés à l'état de traces (quelques nanogrammes par millilitre pour certains). Elle repose sur l'émission d'énergie sous forme de photons, suite à un processus d'excitation de molécules lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement situé dans le domaine de l'UV -visible.

Les applications sont nombreuses, en particulier en biochimie pharmacocinétique, en toxicologie, en pharmacie et analyses environnementales. Ces domaines ont en commun la nécessité de faire appel à des techniques analytiques sensibles (en raison du faible volume des échantillons et /ou des faibles concentrations d'analytes) et hautement sélectives (en raison de la complexité des échantillons).

La sélectivité de la spectroscopie de fluorescence tient au fait que le composé émissif est caractérisé par deux longueurs d'onde, celles d'excitation et d'émission de fluorescence. Elle est largement utilisée pour l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'état de traces (SantanaRodriguez2000,[69] ;vandermeulen1979,[70] ;Santana1990,[71]), mais son application est très limitée lorsqu'ils se trouvent dans un mélange en raison de leurs structures très proches qui se traduisent par des bandes qui apparaissent à des longueurs d'onde très voisines voire même identiques (Rubio1985,[72]). Ce problème peut être résolu en utilisant la fluorescence synchrone.

La fluorescence synchrone est un outil analytique qui offre une meilleure sensibilité et une meilleure sélectivité pour l'analyse des HAP (Andrade Eiroa1998,[73] ;Miller 1999,[74]) que celle apportée par les méthodes chromatographiques, qui sont des techniques analytiques onéreuses et consommatrices de temps, d'autant plus que les HAP sont des fluorephores efficaces.

Dans ce présent travail, cette technique est appliquée pour mettre au point une méthode de préparation d'échantillon à partir de prélèvements particuliers où sont associées des substances organiques comme les HAP.

Ces composés sont très réactifs et se dégradent dans l'atmosphère, en libérant des molécules plus toxiques que les molécules mères [15],[19], il serait alors intéressant de suivre leur dégradation chimique, après leur émission dans l'atmosphère, par cette technique.

I. BASES THEORIQUES DE LA FLUORESCENCE

I.1. Effet du rayonnement lumineux

A température ordinaire, en l'absence d'excitation par un rayon lumineux, les molécules occupent le niveau électronique de plus basse énergie S_0 (figure II-1) et, souvent, le niveau vibrationnel le plus bas de celui-ci. On parle alors d'état fondamental.

Une petite population de molécules, induites thermiquement peut occuper un niveau de vibration plus élevé. La relation de BOLTZMANN permet de connaître la proportion de molécules présente à chaque niveau.

$$R = e^{-\Delta E / KT}$$

R : ratio de molécules aux niveaux d'énergie considérés.

ΔE : différence d'énergie existant entre les niveaux considérés.

K : constante de Boltzmann.

T : température en $^{\circ}K$.

Sous l'effet d'un rayonnement lumineux de longueur d'onde convenable, la molécule peut être " portée " à un niveau électronique d'énergie supérieure (en général le premier niveau électronique excité singulet S_1) et à de hauts niveaux vibrationnels de celui-ci.

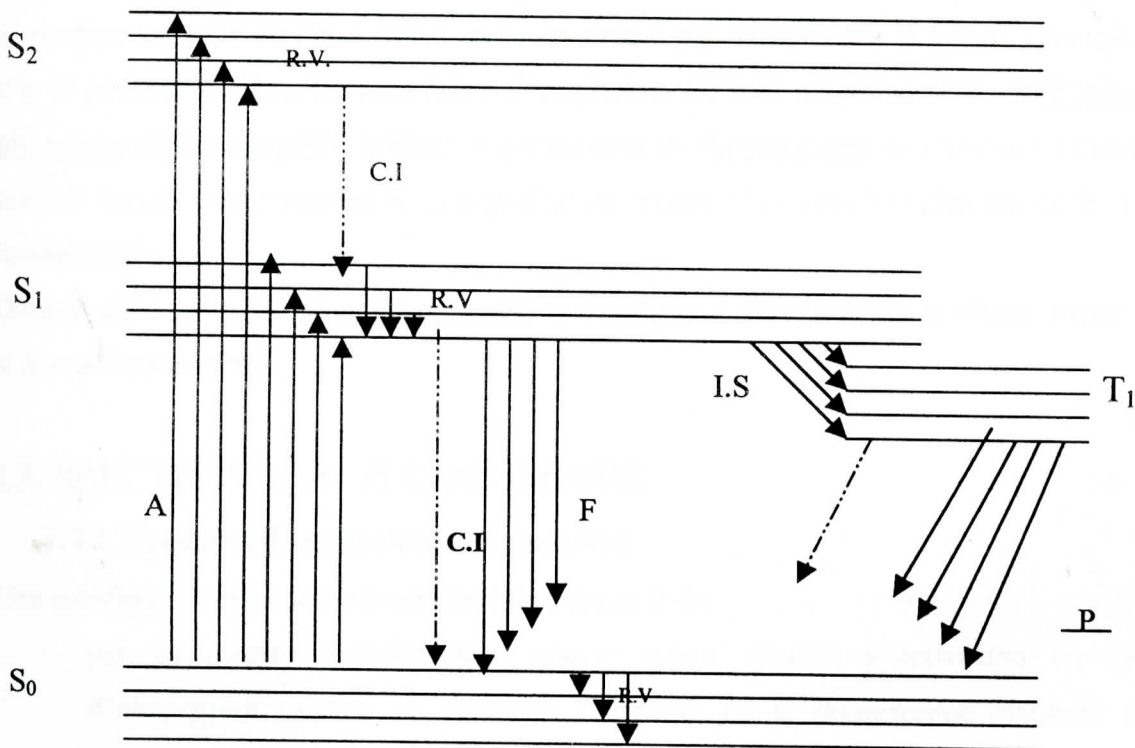
Très rapidement, la molécule va perdre la totalité de son excès d'énergie de vibration et se retrouver au niveau vibrationnel le plus bas de S_1 . Ce processus, appelé **relaxation vibrationnelle** se produit approximativement en 10^{-12} secondes (figure II-1).

Si la molécule est portée à un niveau électronique excité supérieur à S_1 , elle subit le processus de **conversion interne**(figure II-1). Elle passe rapidement d'un bas niveau de vibration d'un état électronique excité supérieur (par exemple S_2) à un haut niveau de vibration d'un état électronique excité inférieur (S_1) : l'excès d'énergie électronique est transféré aux molécules de soluté ou de solvant. Le processus de conversion interne est immédiatement suivi de celui de relaxation vibrationnelle.[75]

On parle alors, de **relaxation vibrationnelle** quand la molécule perd de l'énergie vibrationnelle à l'intérieur d'un même état électronique et de **conversion interne** lorsque la molécule perd de l'énergie électronique d'une façon non radiative, en passant d'un niveau électronique supérieur à un niveau électronique inférieur.

Par ces deux processus (**conversion interne** et **relaxation vibrationnelle**), lesquels ne sont caractérisés par aucune émission de lumière, une molécule portée à des niveaux d'énergie plus élevés que le plus bas niveau de vibration de S_1 gagne rapidement ce dernier .

La molécule peut éliminer le reste de son excès d'énergie et retourner à l'état fondamental selon deux types de processus énergétiques.



FIGURE(II-1): Diagramme de JABLONSKI ⁽¹⁾[75]

(A) : absorption ; (F) : fluorescence ; (P) phosphorescence ;
 (R.V.) : relaxation vibrationnelle ; (C.I.) conversion interne.(IS):« inter system crossing »

I.2. Mécanismes des processus énergétiques

I.2.1 Processus non radiatifs

L'énergie d'excitation peut être dissipée par transfert collisionnel (collision avec les molécules du solvant ou du soluté). L'énergie est éliminée sous forme de chaleur : c'est le phénomène de conversion interne.

A partir du niveau vibrationnel le plus bas de S_1 , la molécule peut aussi gagner le niveau triplet excité T_1 : ce processus est appelé, en anglais, « inter system crossing », T_1 étant un niveau de plus basse énergie que S_1 .

Lors du passage de S_1 à T_1 , il y a perte d'énergie par retournement du spin de l'électron. La durée de vie de T_1 est de 10^{-4} à 10 secondes, alors que celle de S_1 est de 10^{-7} à 10^{-9} seconde. L'état triplet excité est donc plus stable que l'état singulet excité.

L'excès d'énergie de la molécule au niveau électronique triplet T_1 peut être dissipé par conversion interne ou, par un processus radiatif appelé phosphorescence.

I.2.2. Processus radiatifs

Si pendant la durée de l'état excité, la molécule n'a pas dissipé dans le milieu, l'énergie accumulée, elle va pouvoir la réémettre sous forme d'un photon. Ce sont les phénomènes de **fluorescence** et de **phosphorescence**, (figure II-1). Dans le phénomène de **fluorescence**, la transition s'effectue entre le premier niveau excité singulet S_1 (en général du niveau vibrationnel le plus bas de S_1) et le niveau fondamental.

Dans le phénomène de **phosphorescence**, la transition s'effectue entre le niveau triplet excité T_1 et le niveau fondamental.

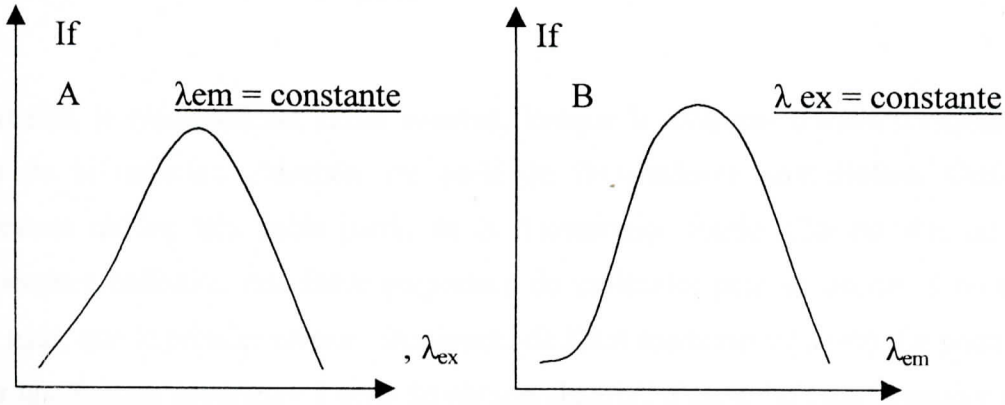
I.3. SPECTRES D'UN FLUOROPHORE

I.3.1. Spectres d'excitation et d'émission

Une substance fluorescente est caractérisée (figure II-2) :

- par un **spectre d'excitation**, encore appelé **spectre d'activation** ou **spectre d'absorption**, obtenu en mesurant l'intensité de la fluorescence observée à une longueur d'onde fixe (en général au maximum d'émission) en fonction des longueurs d'onde d'excitation.

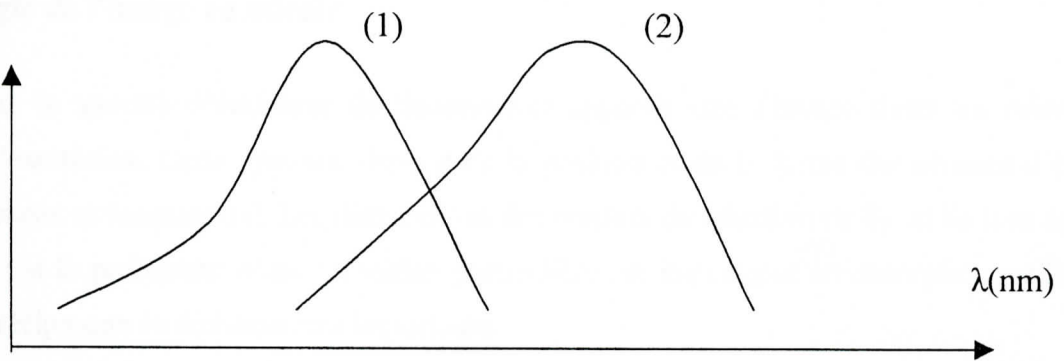
- par un **spectre d'émission**, encore appelé **spectre de fluorescence**, obtenu en excitant la substance à une longueur d'onde fixe et en mesurant l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'émission.



Figure(II-2) : Spectre d'excitation (A) et d'émission (B). I_f : intensité de fluorescence: longueur d'onde d'excitation , λ_{em} : longueur d'onde d'émission . λ_{ex} : longueur d'onde d'excitation.

I.3.2. Ecart de Stokes et fluorescence anti-Stokes

Excepté pour les atomes isolés et les molécules en phase vapeur, le spectre d'émission de fluorescence apparaît décalé, par rapport à celui d'excitation, vers de plus grandes longueurs d'onde (**figureII-3**).



(**figure II-3**) : Spectres d'excitation (1) et d'émission (2) de fluorescence .

Ce phénomène a été observé, la première fois, par **STOKES** en 1852. Une cause commune de ce phénomène est la perte d'énergie d'excitation avant émission du photon (**figureII-3**). Le photon émis a une énergie plus petite et une longueur d'onde plus grande que ceux du photon absorbé.

Des effets de solvants, des réactions des états excités, peuvent augmenter l'écart entre les deux spectres. Selon la loi énoncée par **STOKES** (la longueur d'onde de la lumière émise par fluorescence est supérieure à celle de la lumière absorbée), le spectre d'émission de fluorescence ne peut recouvrir le spectre d'absorption.

En réalité, le recouvrement existe souvent, lorsque la longueur d'onde d'émission est inférieure à celle de la radiation absorbée, on parle de **fluorescence anti-Stokes**. Cette fluorescence ne représente qu'une très faible partie de la fluorescence totale. Elle est due au fait que, même à température ordinaire, une faible proportion de molécules peut se trouver à un niveau vibrationnel plus haut, que le premier niveau vibrationnel de l'état fondamental ($v=0$). Le photon émis, peut donc avoir une énergie supérieure à celle du photon absorbé, c'est à dire, une longueur d'onde inférieure à celle du photon absorbé.

Les atomes isolés et les molécules en phase vapeur ne montrent pas d'écart de **Stokes**. Si les concentrations de gaz sont suffisamment petites, le fluorophore n'entre pas, avant émission, en collision avec d'autres molécules. Celles-ci sont une source de perte d'énergie.

En phase liquide, les rencontres collisionnelles sont fréquentes d'où un écart de Stokes invariablement observé entre les spectres d'excitation et d'émission.

I.3.3. Règle de l'image en miroir

En général, le **spectre d'émission** de fluorescence apparaît être **l'image dans un miroir du spectre d'excitation**. Cette symétrie dépend de la position et de la forme des niveaux d'énergie des états excité et fondamental. Les distributions des niveaux de vibration de S_1 et S_0 sont souvent analogues ; si la probabilité d'une transition particulière est importante en absorption, celle de la transition réciproque en émission sera importante.

I.4. INTENSITE DE FLUORESCENCE

L'intensité de fluorescence est reliée à la concentration des analytes fluorescents en solution :

$$I_f = I_0 \cdot (2,3 \cdot \xi \cdot c \cdot l) \cdot \Phi$$

I_f : intensité de fluorescence.

I_0 : intensité de la lumière excitatrice.

ξ : coefficient d'absorption molaire.

C : concentration de l'analyte en moles par litre.

l : épaisseur optique de l'échantillon.

Φ : rendement quantique de fluorescence.

Le rendement quantique de fluorescence est égal au rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés.

La relation entre intensité de fluorescence et concentration d'analyte peut être représentée graphiquement par une courbe en cloche (**figureII-4**). Le maximum de fluorescence $I_{f, \max}$ est obtenu pour une concentration C_m de substance émissive. A une intensité de fluorescence $I_{f, \max}$, correspond deux valeurs de concentration de substance émissive C' et C'' . [75]

Le rapport I_f/C rend compte du rendement de fluorescence ψ . La concentration d'analyte en solution peut être déterminée dans la partie linéaire de la courbe, c'est-à-dire dans la portion où le rapport I_f/C est symbolisé par une droite. Des phénomènes d'inhibition interviennent pour des concentrations supérieures à C_m . Ils sont à l'origine d'une décroissance plus ou moins importante de la fluorescence. Les phénomènes d'inhibition sont de deux ordres : **internes** ou **externes**, les phénomènes **internes** ont pour origine la molécule elle-même ; les phénomènes **externes** sont dus à des interactions avec les molécules de solvant ou de soluté.

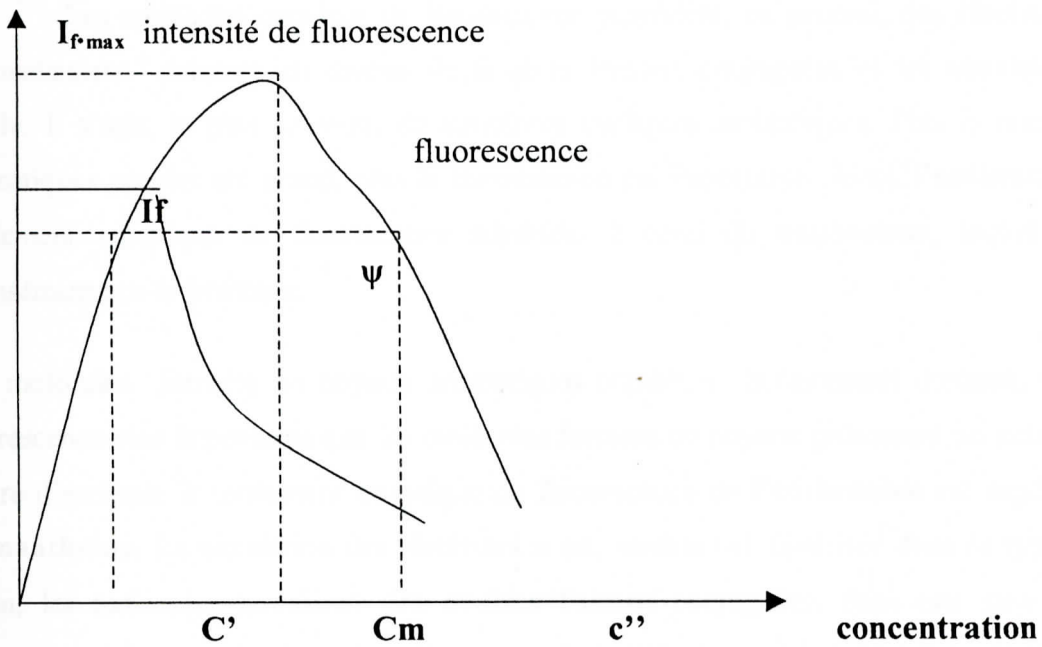


Figure (II-4): Relation entre intensité de fluorescence, rendement de fluorescence et concentration ⁽¹⁾ ψ .

II. FACTEURS INFLUENCANT LA FLUORESCENCE

La fluorescence d'une molécule dépend, avant tout, de la structure de celle-ci et d'autres facteurs peuvent intervenir sur le plan qualitatif (couleur) ou quantitatif (intensité de fluorescence).

II.1. Structure moléculaire

Beaucoup de molécules sont capables d'absorber la lumière ultraviolette ou visible, cependant, seulement quelques-unes retournent à l'état fondamental en émettant un photon (fluorescence ou phosphorescence). L'utilisation d'un tel phénomène pour éliminer l'excès d'énergie électronique, dépend largement de la structure moléculaire (squelette, arrangement géométrique, nature et position des substituants). Celle-ci a un effet sur les **longueurs d'onde d'excitation et d'émission** et sur **l'intensité de fluorescence du composé**.

Les molécules capables de fluorescence possèdent, en général, des **électrons délocalisés**, "formellement" présents au niveau de doubles liaisons conjuguées et un **squelette moléculaire rigide**. Il s'agit, le plus souvent, de structures cycliques aromatiques. Plus le nombre de noyaux aromatiques accolés est grand, plus la fluorescence est importante. Ainsi, **l'anthracène** possède un rendement quantique de fluorescence supérieur à celui du **naphthalène**, lequel fluoresce plus intensément que le **benzène**.

Les molécules formées de noyaux aromatiques combinés linéairement donnent, en général, une fluorescence plus importante que les molécules formées de noyaux présentant un autre arrangement ; à titre d'exemple le rendement quantique de fluorescence de **l'anthracène** est supérieur à celui du **phénanthrène**. La circulation des **électrons π** est, semble-t-il, favorisée dans ce type de structures. Enfin, les molécules possédant des doubles liaisons conjuguées, dans une structure cyclique, présente une fluorescence plus importante que les molécules contenant ce type de liaisons dans une structure en chaînes (Paul 1995,[76]).

Outre la nécessité d'un système possédant des doubles liaisons conjuguées, des considérations géométriques semblent être importantes. Une structure planaire semble être essentielle pour une fluorescence maximale.

La rigidité moléculaire est aussi un facteur important. Dans une molécule non rigide, l'énergie absorbée est facilement dissipée sous forme de chaleur. Ainsi, le rendement quantique de fluorescence du **biphényl** est plus faible que celui du **fluorène**.

Les positions des maxima d'excitation et d'émission dépendent aussi de la structure moléculaire. Plus la **conjugaison** est importante, plus faible est la séparation d'énergie entre les niveaux fondamental et excité. Le maximum d'émission est alors déplacé vers des longueurs d'onde plus élevées. Ainsi les maxima de fluorescence du benzène, naphthalène et anthracène sont respectivement situés à 262, 320 et 379 nm.

L'adjonction de substituants augmente la conjugaison et il en résulte un déplacement du maximum de fluorescence vers des longueurs d'onde plus importantes.

Les substituants peuvent avoir une action sur la fluorescence sans intervenir sur la mobilité des électrons π . Ils peuvent intervenir en introduisant une **gêne stérique**.

Les **substituants donneurs d'électrons** augmentent la mobilité des électrons π et, de ce fait, augmentent l'efficacité de fluorescence.

Les **substituants attracteurs d'électrons** diminuent la mobilité des électrons π et, par là réduisent ou suppriment le phénomène de fluorescence.

Les composés aromatiques monosubstitués avec un groupement -OH, -OCH₃, -NH₂, -NHCH₃, -F, -C≡N sont, en général fluorescents, tandis que ceux substitués avec des groupements -NHCOCH₃, -Cl, -Br, C=O, -SO₃H, -COOH ne le sont pas.

Des molécules non naturellement fluorescentes peuvent être transformées en dérivés fluorescents en faisant intervenir des réactions chimiques simples : on parle alors de **fluorescence induite chimiquement**. Ainsi des molécules aromatiques possédant une fonction nitro peuvent être modifiées pour donner des dérivés fluorescents ; la fonction nitro est transformée en fonction amine permettant ainsi une détermination spectrofluorimétrique.

II .2. Paramètres physico-chimiques

II.2.1. Solvant

Le milieu liquide est particulièrement pratique pour la réalisation de mesures de fluorescence. Les **interactions du solvant (soluté-solvant)** ont un effet important sur les longueurs d'onde d'excitation et d'émission et sur l'intensité de fluorescence du composé.

La **polarité du solvant** influence le comportement de fluorescence. Les interactions entre les molécules de solvant et de soluté sont de type électrostatique. Celles-ci ont un effet stabilisant sur les niveaux d'énergie impliqués dans la fluorescence. Le déplacement des maxima d'excitation et d'émission de fluorescence observé, avec l'augmentation de la polarité du solvant, dépend de la nature du niveau d'énergie (fondamental ou excité) stabilisé par le solvant.

Pour une **transition** $n \rightarrow \pi^*$, l'électron impliqué dans la transition est situé sur un hétéro atome. Celui-ci est plus électronégatif que les carbones du squelette. Dans l'état excité, l'électron est délocalisé dans le système π de la molécule. Plus la polarité du solvant sera importante, plus l'état fondamental sera stabilisé et le spectre d'excitation et d'émission de fluorescence seront déplacés vers les plus courtes longueurs d'onde.

Dans le cas de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, les molécules sont fréquemment plus polaires dans l'état excité que dans l'état fondamental. Plus la polarité du solvant sera importante, plus l'état excité sera stabilisé. En conséquence, les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence sont déplacés vers les longues longueurs d'onde.

II.2.2. pH

Les caractéristiques de fluorescence de la forme ionique d'une molécule sont différentes de celles de la forme non ionisée. L'effet du pH sur les caractéristiques de fluorescence d'un composé est donc d'une importance particulière et une connaissance de leurs variations avec la valeur du pH de la solution peut être précieuse. La valeur du pH peut permettre de distinguer des composés de structures similaires.

II.2.3. La température

L'**intensité de fluorescence** diminue, en général, quand la **température de la solution** augmente. Cet effet est dû à un accroissement du nombre de collisions entre molécules. Le processus de conversion interne augmente et, donc, le phénomène de fluorescence diminue. La quantité d'énergie échangée, dans le processus de «quenching» collisionnel, est aussi fonction de la température. Plus l'énergie échangée est importante, plus la diminution de la fluorescence est grande.

De **basses températures** peuvent être utilisées pour obtenir des structures spectrales plus fines, et ainsi, une **meilleure résolution**.

II.2.4. Photo décomposition

Des composés intrinsèquement fluorescents peuvent se décomposer sous l'effet d'une **radiation lumineuse**. En effet, les molécules excitées peuvent se retrouver à un niveau énergétique incompatible avec leur stabilité. Les produits qui en résultent sont souvent non fluorescents. Leur concentration augmente aux dépens de celle du fluorophore. L'intensité de fluorescence diminue donc. Le spectre de la substance étudiée est modifié dans le temps et avec l'intensité de la lumière excitatrice. Les produits issus de la photodécomposition peuvent aussi absorber la longueur d'onde d'excitation et ainsi produire un effet "écran interne".

III. Spectroscopie de fluorescence synchrone

III.1. Les caractéristiques de fluorescence des HAP

Les caractéristiques analytiques de luminescence des hydrocarbures aromatiques se résument selon ci après [G.Guilbbault 1993,[77]] :

- la plupart des hydrocarbures aromatiques non substitués manifestent la fluorescence dans l'ultraviolet ou le visible.
- les deux spectres d'absorption et de fluorescence de ce type de substances tendent à se déplacer aux longueurs d'onde les plus grandes.
- en solution, la plupart de leurs spectres de fluorescence, manifestent plusieurs structures vibrationnelles séparées.
- pour un nombre de noyaux aromatiques condensés donné, il est toujours observé que les systèmes de noyaux linéaires absorbent et fluorescent à des longueurs d'ondes plus grandes que les systèmes non linéaires. A titre d'exemple, l'anthracène à 3 noyaux linéaires, présente un maximum d'émission à 400 nm, tandis que le phénanthrène, non linéaire manifeste son maximum d'émission à 365 nm.
- Le spectre de fluorescence des HAP est quelque peu moins complexe que le spectre d'absorption et les possibilités des recouvrements de spectres de mélange sont plus grand en absorption qu'en fluorescence.

Les HAP présentent souvent des spectres qui sont les images dans un miroir de la région ($S_0 \rightarrow S_1$) (figure II-1) du spectre d'absorption.

III.2. La fluorescence synchrone

III.2.1. Principe

La fluorescence synchrone a été développée en 1971 par LOYD (Loyd 1980,[78]) pour l'identification d'hydrocarbures aromatiques. C'est une technique d'analyse sélective et sensible. Les spectres sont obtenus en faisant varier simultanément les longueurs d'onde d'excitation et d'émission et la sélectivité est améliorée par :

- a) la présence d'une bande d'émission plus fine.
- b) la diminution des recouvrements des différents composés dans le mélange.

Depuis 1975, beaucoup de travaux ont été consacrés à l'identification des HAP par la technique d'excitation synchrone. Parmi ces travaux, nous pouvons citer ceux de Vo-Dinh et Martinez [79] qui ont utilisé cette technique pour analyser des HAP dans un charbon liquide et ceux de Baudot et al [80] qui ont identifié plusieurs HAP, dans des échantillons d'air.

La spectroscopie de fluorescence synchrone regroupe trois variantes :

- la spectrofluorimétrie synchrone, écart en longueur d'onde constant.
- la spectrofluorimétrie synchrone, écart en énergie constant.
- la spectrofluorimétrie synchrone, écart en énergie variable.

Pour des raisons pratiques (appareillage), les spectrofluorimétries synchrones, en écart d'énergie, constant et variable, sont moins utilisées, que celle en écart de longueur d'onde constant.

III.2.2. Fluorescence synchrone écart en longueur d'onde constant

III.2.2.1 Caractéristiques de la technique

Dans cette technique, les longueurs d'onde d'excitation et d'émission varient simultanément de telle sorte qu'une différence constante en nanomètres est maintenue entre elles.

L'équation de base de la spectroscopie de luminescence synchrone est (G.Guibault ,[77]).

$$I_s = K \cdot c \cdot d \cdot E_X(\lambda_{ex}) \cdot E_M(\lambda_{em}) \quad (1)$$

$$\text{Avec } \Delta \lambda = \lambda_{em} - \lambda_{ex} = \text{constante}$$

$$I_s = K \cdot c \cdot d \cdot E_X(\lambda_{em} - \Delta \lambda) \cdot E_M(\lambda_{em})$$

$$I_s = K \cdot c \cdot d \cdot E_X(\lambda_{ex}) \cdot E_M(\Delta \lambda + \lambda_{ex})$$

I_s : intensité du signal de fluorescence synchrone

$E_X(\lambda_{ex})$: Fonction d'excitation à une longueur d'onde d'excitation, λ_{ex} donnée.

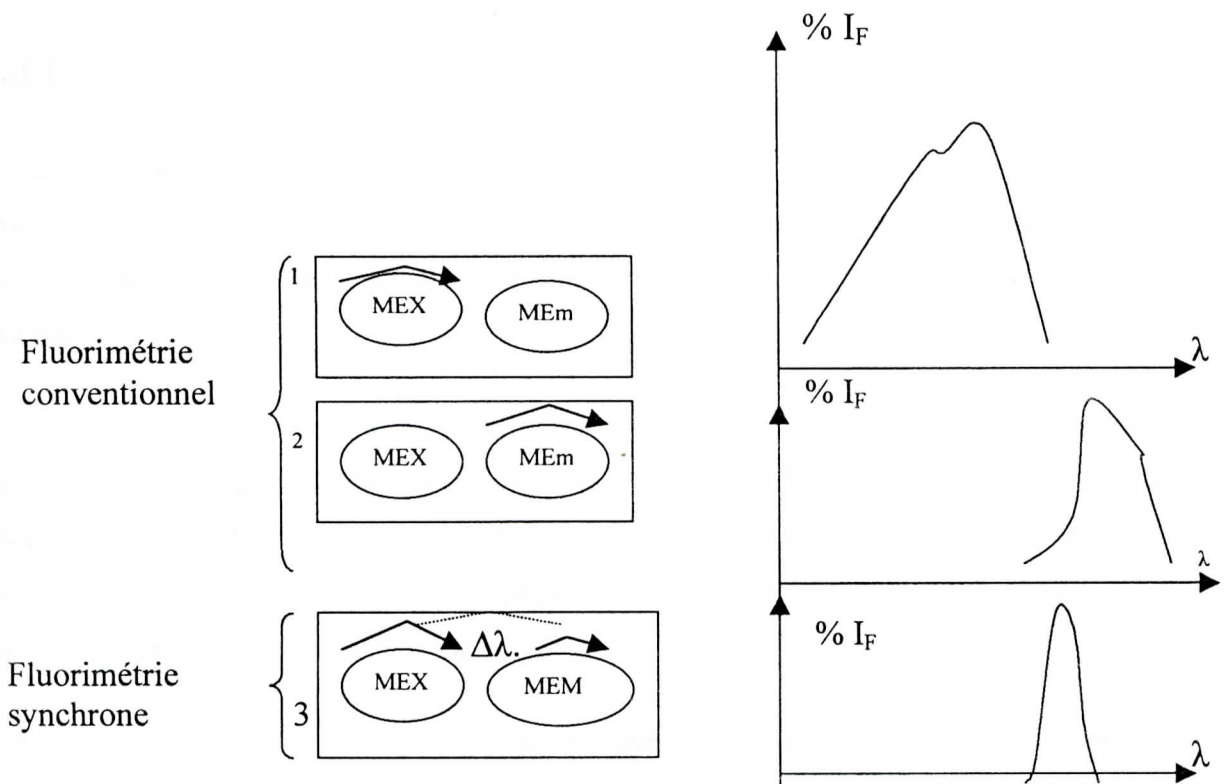
$E_M(\lambda_{em})$: Fonction d'émission à une longueur d'onde d'émission, λ_{em} donnée.

c : concentration de l'analyte.

d : épaisseur de l'échantillon.

k : constante dépendant de l'appareillage.

Ainsi dans la technique de fluorescence synchrone, l'intensité lumineuse est fonction de λ_{em} et λ_{ex} et l'amélioration en sensibilité est traduite dans l'équation (1). En effet, celle-ci met en jeu deux fonctions, au lieu d'une, en luminescence conventionnelle, en ajoutant un nouveau degré de la sélectivité, qui est donnée par le paramètre $\Delta \lambda$. (**FigureII-5**).



Figure(II-5): Comparaison schématique entre la fluorimétrie conventionnelle (spectres d'excitation (1), spectre d'émission (2)) et la fluorimétrie synchrone (3). Mex : monochromateur d'excitation. Mem : monochromateur d'émission.

Un spectre synchrone peut être considéré à la fois comme un spectre d'excitation (balayage de la longueur d'onde d'excitation) et d'émission (balayage de la longueur d'onde d'émission), comme l'indique l'équation (1).

Le spectre synchrone (intensité, position des pics) dépend à la fois des spectres d'excitation et d'émission du composé fluorescent.

Comparées à la spectrométrie de fluorescence conventionnelle (CFS), les principales caractéristiques de la spectrométrie de fluorescence synchrone (CFS) (Miller1999,[74]) sont les suivantes :

- simplification du spectre
- rétrécissement des bandes spectrales
- contraction du domaine spectral
- réduction des perturbations Rayleigh et Raman

III.2.2.1.1. Simplification de spectre

Dans la technique de fluorescence synchrone, un signal est observé si l'écart constant en longueur d'onde, $\Delta\lambda$, maintenu entre les monochromateurs d'excitation et d'émission correspond à l'intervalle de longueur d'onde existant entre une bande d'excitation et une bande d'émission de fluorescence.

Si l'on choisit une valeur de $\Delta\lambda$, correspondant à une seule paire de bandes d'absorption et d'émission, le signal synchrone sera formé d'un seul pic (figure II-6). Si la valeur de $\Delta\lambda$ choisie, correspond à un intervalle de longueur d'onde existant entre plusieurs paires de bandes d'absorption et d'émission, le signal synchrone sera composé d'autant de pics que de paires de bandes d'excitation et d'émission séparées de la valeur $\Delta\lambda$.

L'intensité du ou des pics du signal synchrone (equation1) dépend des bandes correspondantes des spectres d'absorption et d'émission conventionnels. La technique synchrone, si la valeur de $\Delta\lambda$ est convenablement choisie, augmente sélectivement l'intensité des pics les plus forts. En fluorescence conventionnelle, on peut seulement augmenter l'intensité de toutes les bandes (en augmentant l'intensité de la lumière excitatrice et / ou en amplifiant le signal du photomultiplicateur).

La technique d'excitation synchrone, si elle est correctement appliquée, permet donc d'augmenter la sélectivité des techniques de fluorescence (G.Guibault,[77]).L'intensité des pics caractéristiques est augmentée et celle des bandes plus faibles qui interfèrent est réduite. Les éléments du spectre qui ne sont pas nécessaires à l'analyste et rendent le spectre confus peuvent être éliminés.

Spectre d'excitation
 $E_x(\lambda')$

spectre d'émission
 $E_m(\lambda)$

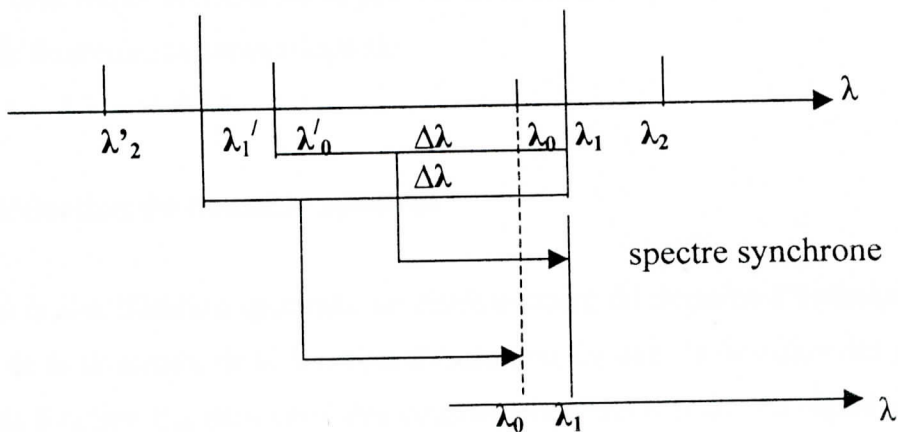
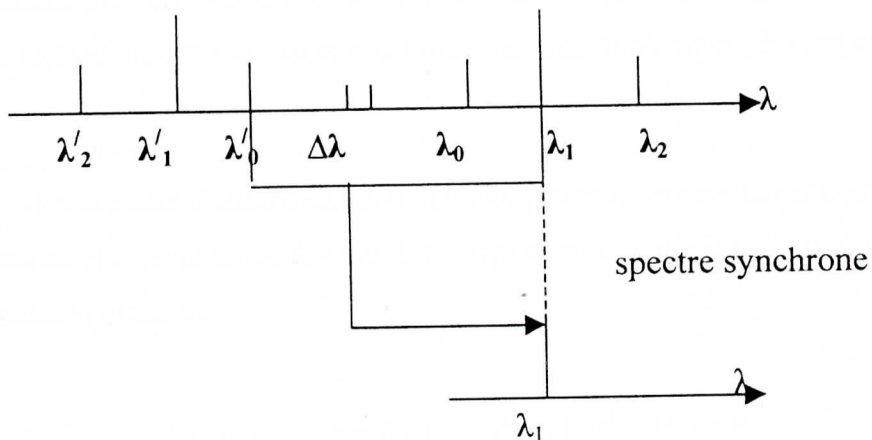


figure (II-6) : Effet de simplification spectral

III.2.2.1.2 Rétrécissement des bandes spectrales

Beaucoup de molécules organiques donnent des spectres présentant des bandes larges de 100 nm ou plus. Si plusieurs molécules fluorescentes sont présentes dans un même échantillon, on peut alors observer un recouvrement de leurs spectres. L'identification des composés devient difficile et l'attribution des bandes ambiguë.

La technique de fluorescence synchrone permet d'obtenir une structure plus résolue, c'est à dire des bandes spectrales plus caractéristiques et plus étroites. Pour obtenir par cette technique, un pic étroit, il faut que l'une des deux fonctions E_x ou E_m présente une **structure résolue** dans une région spectrale donnée. Le signal synchrone échoue à montrer un pic résolu si aucune des deux fonctions ne montre de structure résolue.

L'effet de rétrécissement de bandes du signal synchrone est essentiellement la conséquence de la multiplication des fonctions d'excitation et d'émission (équation 1), c'est à dire de fonctions diminuant et/ ou augmentant simultanément. En effet, supposons que l'appareil soit initialement réglé aux maxima d'excitation et d'émission, une faible variation simultanée des longueurs d'ondes d'excitation et d'émission, implique la diminution de l'intensité des deux signaux. Le signal synchrone, combinant les fonctions d'excitation et d'émission (équation 1), la diminution d'intensité des deux signaux se traduit, pour le signal synchrone par une diminution plus importante d'intensité [76].

Plus on s'éloigne des maxima d'excitation et d'émission, plus la diminution d'intensité est marquée. L'intensité de fluorescence synchrone I_s tend donc rapidement vers zéro. Il en résulte un affinement important des bandes spectrales.

$$\Delta \lambda_s \approx (\Delta \lambda_a + \Delta \lambda_e) - \sqrt{(\Delta \lambda_a)^2 + (\Delta \lambda_e)^2}$$

$\Delta \lambda_s$, $\Delta \lambda_a$, $\Delta \lambda_e$ sont respectivement les largeurs à mi-hauteur du pic synchrone, des pics d'absorption et d'émission de fluorescence conventionnelle

On a aboutit à : $\Delta \lambda_s < \Delta \lambda_a$

III.2.2.1.3. Réduction du domaine spectral

Parallèlement à la simplification spectrale, un rétrécissement du domaine d'émission est observé. Cet effet provient de la limitation de la fonction d'excitation E_X dans le domaine des grandes longueurs d'onde et de la fonction E_M dans celui des courtes longueurs d'onde. Le signal synchrone, qui fait intervenir la multiplication de ces deux fonctions est, par conséquent, limité à l'intérieur d'un intervalle spectral particulier. Il est défini par deux paramètres : l'écart en longueur d'onde $\Delta \lambda$ maintenu entre les monochromateurs d'excitation et d'émission et l'écart de stokes δ_s .

III.2.2.1.4. Réduction des perturbations Rayleigh et Raman

La technique de fluorescence synchrone est utile lorsque la diffusion Rayleigh ou Raman interfère dans l'identification et la détermination de la concentration du composé fluorescent.

On appelle diffusion Rayleigh la lumière diffusée de même longueur d'onde que la lumière excitatrice. La diffusion Raman est l'émission provenant du solvant. Elle apparaît à une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière excitatrice. L'intensité de ces deux phénomènes est proportionnelle à $1/\lambda^4$, λ étant la longueur d'onde de la lumière excitatrice.

Les effets de la lumière diffusée deviennent importants lorsque la concentration de la substance fluorescente ou/et le rendement quantique de celle-ci, sont faibles. Si la longueur d'onde d'émission est proche du maximum d'absorption, on enregistre à la fois les intensités de fluorescence et de lumière diffusée.

III.2.2.2. Choix de l'écart $\Delta\lambda$ maintenu entre les deux monochromateurs

La principale difficulté de la spectrométrie de fluorescence synchrone, écart en longueur d'onde constant, est le choix de la différence en nanomètres à maintenir entre les deux monochromateurs. La valeur optimale fournit la meilleure résolution spectrale, la largeur de bande à mi-hauteur minimale et évite la diffusion Rayleigh. D'autres paramètres affectant les spectres (vitesse de balayage, temps de réponse....) doivent être optimisés pour minimiser ou éliminer l'interférence spectrale d'autres composés pouvant être présents dans l'échantillon.

Il est souvent avantageux de faire correspondre, pour un composé, la valeur de $\Delta\lambda$ avec $\delta\lambda_s$ (écart de Stokes). Cette situation fournit, en général, un seul pic avec le signal le plus intense et la largeur à mi-hauteur la plus étroite.

L'identification et la détermination des concentrations de plusieurs composés émissifs d'un échantillon peuvent se faire sur un seul spectre, c'est-à-dire en utilisant une seule valeur de $\Delta\lambda$. Parfois, plusieurs valeurs de $\Delta\lambda$ peuvent être nécessaires pour une analyse de l'échantillon.[77].

IV. Protocole expérimental

IV.1. Caractéristiques des réactifs utilisés

Les réactifs utilisés, choisis selon leur présence dans l'atmosphère par des émissions polluantes, sont regroupés dans le tableau (II-1) ci-après :

Tableau (II-1) : Principales caractéristiques des HAP

<i>Nomenclature</i>	<i>Structure</i>	<i>Masse molaire</i>	<i>Point de fusion</i>	<i>Point d'ébullition</i>	λ_{EX} (nm)	λ_{EM} (nm)
<i>Naphtalène</i>	$C_{10}H_8$	128	80,5	219	280	340
<i>Acénaphène</i>	$C_{12}H_{10}$	154.21	96	279	280	340
<i>Fluorène</i>	$C_{13}H_{10}$	166.23	117	295	280	340
<i>Pérylène</i>	$C_{20}H_{12}$	252.32	277	-	406	440
<i>Benz(a)anthracène</i>	$C_{10}H_8$	228.30	167	435	285	385
<i>anthracène</i>	$C_{14}H$	178.24	218	342	252	379

λ_{EM} longueur d'onde d'émission.

λ_{EX} longueur d'onde d'excitation.

IV.2. Appareillage

Les spectres obtenus ont été déterminés à température ambiante. Ils sont enregistrés sur un spectrophotomètre de marque PERKIN-ELMER Model LS-5 couplé à un système d'acquisition et de traitements de données et dont les paramètres sont fixés ci-après :

- Largeurs des fentes d'excitation et d'émission : 2,5.
- Vitesse de balayage : 240 tr/ min
- Sensibilité : 0,5.
- Cuves utilisés à quatre faces optiques de quartz supra sil (trajet optique 1 cm)
- Traitement des spectres effectué à l'aide du logiciel : **ORGIN**

IV.3. Conditions expérimentales

Les solutions d'HAP sont préparés à différentes dilutions dans l'éthanol (solvant améliorant le pouvoir fluorescent des HAP), avec des concentration se situant entre 10^{-5} et 10^{-7} mol.l⁻¹,(voir tableau II-3).

Après enregistrement des spectres d'excitation et d'émission pour chaque HAP, les spectres synchrones sont obtenus en faisant varier simultanément les longueurs d'ondes d'excitation et d'émission de telle sorte qu'un écart constant de longueur d'onde $\Delta\lambda$ en nanomètre soit maintenu entre elles :

$$\Delta\lambda = \lambda_{EM} - \lambda_{EX}$$

-La sélection de l'intervalle de longueur d'onde se fait par tâtonnement [73].

-Les valeurs de $\Delta\lambda$ choisies dans notre travail sont illustrées dans le tableau (II-3).

Le spectre synchrone ainsi obtenu, pour chaque HAP, permet de prévoir l'analyse d'un mélange d'HAP susceptibles d'être rencontrés dans l'environnement.

Après obtention des spectres individuels d'HAP, un mélange synthétique contenant les quatre HAP suivants (le fluorène, le naphthalène, l'acénaphène, le pérylène) est analysé dans les mêmes conditions opératoires, pour des valeurs de $\Delta\lambda$ différentes voir spectres (II-12,II-13).

Les valeurs de $\Delta\lambda$ choisis pour le mélange sont illustrés dans le tableau (II-2) suivant :

Tableau II-2 : valeurs de $\Delta\lambda$

<i>Composés</i>	<i>$\Delta\lambda$</i>	
	<i>Rapproché</i>	<i>Eloigné</i>
<i>Naphtalène</i>	30	86
<i>Ace naphtène</i>	20	60
<i>Fluorène</i>	25	40
<i>Pérylène</i>	20	20

V. Résultats et Discussions

Les spectres d'excitation, d'émission et de fluorescence synchrone des HAP choisis sont représentés dans les figures (II-7, II-8, II-9, II-10,II-11).

Les spectres synchrones du mélange synthétique des HAP sont représentés dans les figures (II-12, II-13).

Les caractéristiques spectroscopiques établies pour chaque HAP étudié, sont illustrées dans le tableau (II-3).

Tableau II-3 : valeurs des Paramètres spectroscopiques des HAP

Composés	Concentration mol.l ⁻¹	$\lambda_{EX\ max.}$	$\lambda_{EM\ max.}$	λ_{SYNmax}	$\Delta\lambda$
Naphtalène	8.43×10^{-6}	274	326,337	325	86 30
Fluorène	9.62×10^{-7}	262	305,314	305	25 40
acénaphène	1.94×10^{-6}	280	324,338	324	20 60
Pérylene	1.11×10^{-5}	405	439	437	20 10
anthracène	2×10^{-7}	252	379,400	385	128

En fluorescence classique, les HAP émettent toujours une fluorescence intense dans le domaine de l'UV-visible. La plupart des HAP étudiés présentent des bandes d'émission et d'excitation à différentes longueurs d'onde, mais leurs spectres sont souvent mal résolus. Les maximums s'étendent à l'intérieur de la même région UV et pour un mélange, le recouvrement des spectres est bien marquant et l'identification des composés devient difficile [80].

En fluorescence synchrone, le nombre de maximum de chaque spectre d' HAP a été réduit d'une manière significative (en passant de 2 à 1) et les pics sont mieux séparés (largeur à mi-hauteur étroite). Ces deux avantages permettent une identification plus aisée des HAP dans un mélange multiple. Le rapprochement des spectres de fluorescence synchrone avec la structure moléculaire du composé conduit à des corrélations intéressantes et utiles en analyse.

Les noyaux benzéniques non substitués, à chaîne linéaire, subissent un effet bathochrome (déplacement aux grandes longueurs d'ondes), quand le degré d'aromaticité augmente, ce qui montre un comportement similaire à celui de la fluorescence classique.

En passant du naphtalène, à l'anthracène, puis au fluorène, les longueurs d'onde varient de 280nm à 305nm.

Les noyaux substitués subissent un léger déplacement bathochromique.

Les caractéristiques spectroscopiques établies pour chaque HAP étudié, sont illustrées dans le tableau (II-3).

Tableau II-3 : valeurs des Paramètres spectroscopiques des HAP

Composés	Concentration mol.l ⁻¹	$\lambda_{EX\ max.}$	$\lambda_{EM\ max.}$	$\lambda_{SYN\ max}$	$\Delta\lambda$
Naphtalène	8.43×10^{-6}	274	326,337	325	86 30
Fluorène	9.62×10^{-7}	262	305,314	305	25 40
acénaphène	1.94×10^{-6}	280	324,338	324	20 60
Pérylene	1.11×10^{-5}	405	439	437	20 10
anthracène	2×10^{-7}	252	379,400	385	128

En fluorescence classique, les HAP émettent toujours une fluorescence intense dans le domaine de l'UV-visible. La plupart des HAP étudiés présentent des bandes d'émission et d'excitation à différentes longueurs d'onde, mais leurs spectres sont souvent mal résolus. Les maximums s'étendent à l'intérieur de la même région UV et pour un mélange, le recouvrement des spectres est bien marquant et l'identification des composés devient difficile [80].

En fluorescence synchrone, le nombre de maximum de chaque spectre d' HAP a été réduit d'une manière significative (en passant de 2 à 1) et les pics sont mieux séparés (largeur à mi-hauteur étroite). Ces deux avantages permettent une identification plus aisée des HAP dans un mélange multiple. Le rapprochement des spectres de fluorescence synchrone avec la structure moléculaire du composé conduit à des corrélations intéressantes et utiles en analyse.

Les noyaux benzéniques non substitués, à chaîne linéaire, subissent un effet bathochrome (déplacement aux grandes longueurs d'ondes), quand le degré d'aromaticité augmente, ce qui montre un comportement similaire à celui de la fluorescence classique.

En passant du naphtalène, à l'anthracène, puis au fluorène, les longueurs d'onde varient de 280nm à 305nm.

Les noyaux substitués subissent un léger déplacement bathochromique.

Les structures non linéaires présentent un effet hypsochrome quand le degré de ramification augmente. Cependant il est difficile de mettre en relation le déplacement des maximums d'absorbance avec ce type de structure moléculaire en raison du fait que la ramification peut se présenter sous diverses formes.

L'obtention de bandes fines et étroites et l'élimination de bandes interférentes a conduit à une meilleure sélectivité des pics, en jouant sur le paramètre $\Delta\lambda$ qu'on a fait varier de 10 à 100 nm [80] (figures II-7, II-8, II-9, II-10).

VI. Application de la fluorescence synchrone

La fluorescence synchrone est appliquée pour mettre au point, une méthode de préparation d'échantillon d'un mélange d'HAP, déposé sur un filtre en fibre de verre lequel est recommandé pour les prélèvements particuliers atmosphériques. Les teneurs des HAP dans les prélèvements particuliers atmosphériques sont très faibles, d'où il est important de faire une étude comparative des différentes méthodes d'extraction existantes.

La fluorescence synchrone étant très sensible, les mesures des extraits sont alors réalisés par cette technique. De plus, elle permet de suivre l'évolution chimique d'un HAP au cours du temps.

Il existe trois méthodes d'extraction d'HAP à partir des prélèvements particuliers : l'ultra sons, le Soxhlet et le micro-ondes focalisées ou Soxwave.

Il a été montré que le bain ultra-sons casse certaines molécules d'HAP et donc notre étude a porté sur les deux autres techniques, à savoir le Soxhlet et le Soxwave.

VI.1. Méthodologie

Les conditions de préparation sont décrites comme suit :

- Dépôt d'une solution d'un mélange d'HAP sur filtres en fibres de verre de 47 mm de diamètre, à une concentration bien déterminée (tableau II-3).
- Extraction d'HAP par le Soxhlet et le Soxwave par le dichlorométhane.
- Concentration de l'échantillon par évaporateur rotatif.
- Evaporation à sec par un courant d'azote.
- Résidu repris dans 250 ml d'éthanol avant d'être analysé par spectrofluorimétrie synchrone.

VI.1.1.Quantification

La solution d'HAP ainsi récupérée est analysée par fluorescence synchrone et sa concentration est déterminée au moyen de droites d'étalonnage tracées préalablement pour chaque HAP étudié, en appliquant la loi de Beer Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = K \cdot C$$

Les figures suivantes (II-14,II-15,II-16,II-17,II-18) illustrent les courbes d'étalonnage

Figure(II-14) droite d'étalonnage du naphthalène

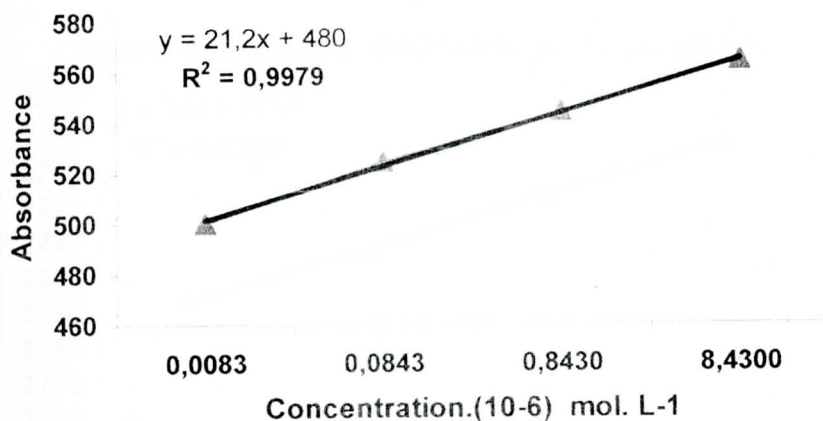


Figure (II-15) droite d'etalonnage du fluorène

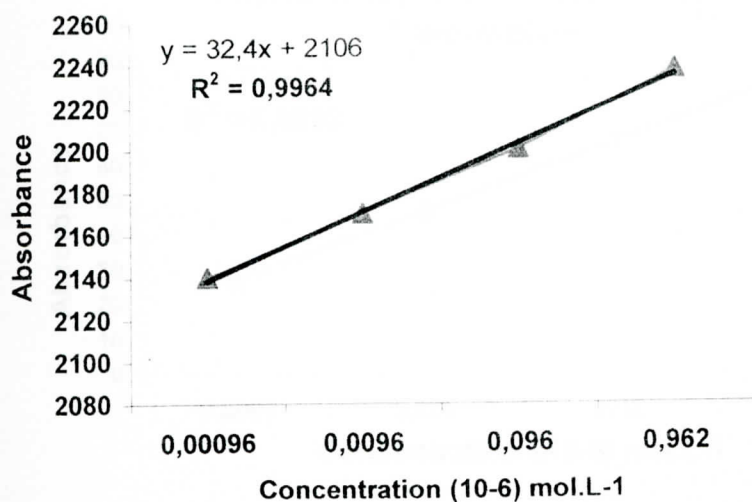


Figure (II-16) droite d'étalonnage de l'acénaphène

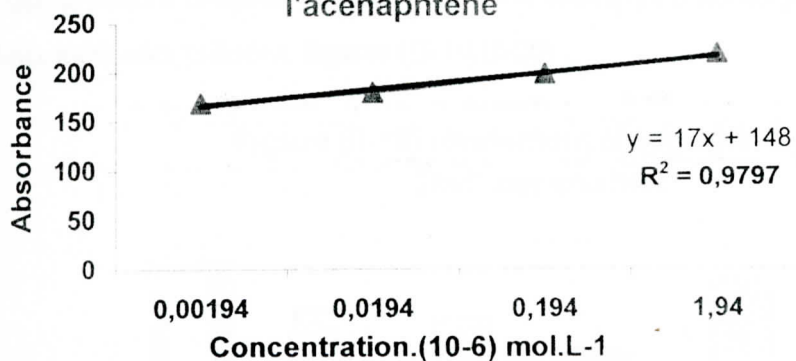


Figure (II-17) droite d'étalonnage du pérylène

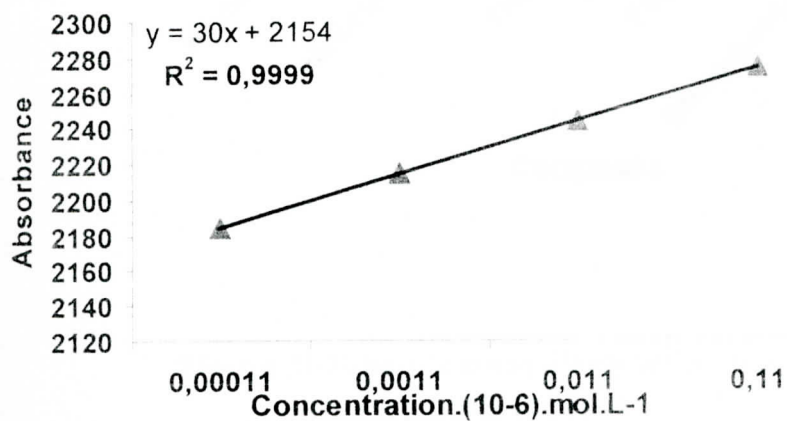
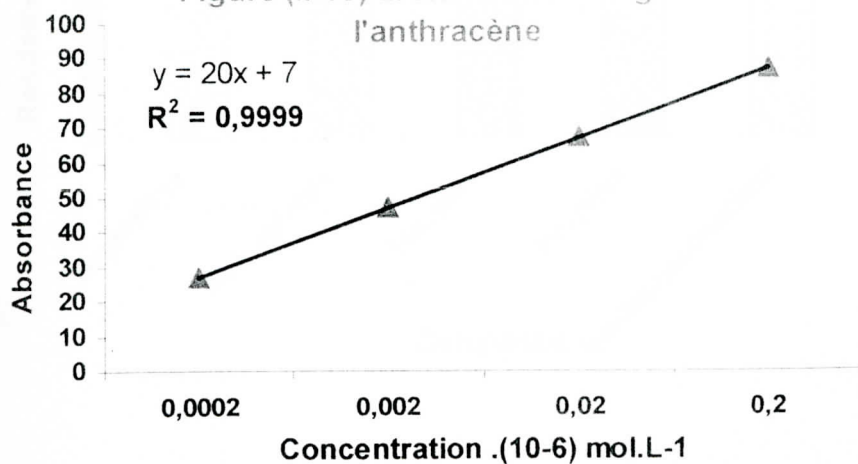


Figure (II-18) droite d'étalonnage de l'anthracène



Le rendement d'extraction est déduit du rapport de la quantité extraite sur la quantité déposée. Les histogrammes ci-après, représentent les rendements obtenus pour chaque HAP étudié par les deux méthodes utilisées, figures (II-19,II-20) .

Figure (II-19) rendement d'extraction des HAP par soxhlet

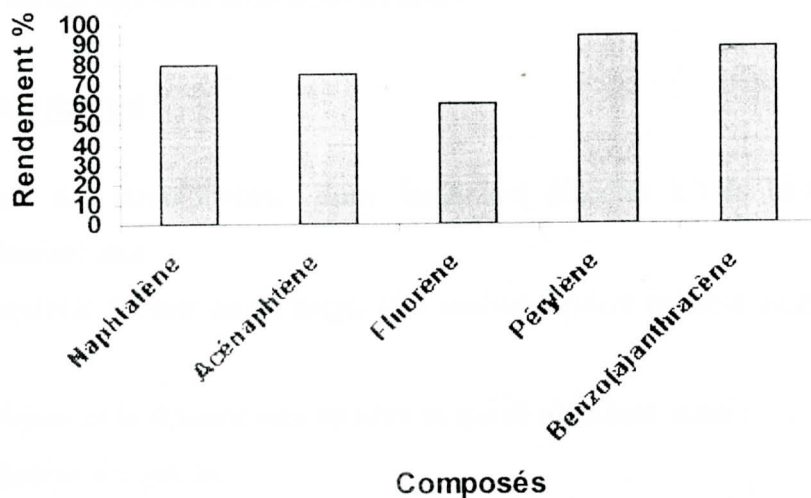
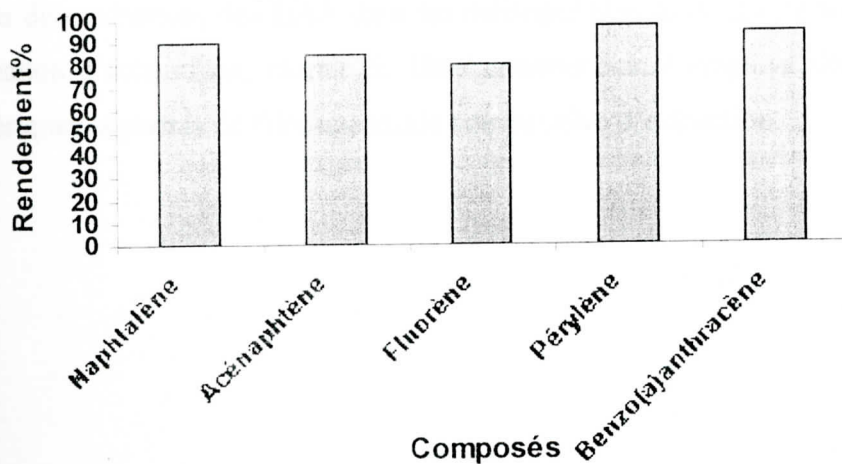


Figure (II-20)rendement d'extraction par micro-ondes focalisés



D'après les histogrammes ci dessus, il ressort que la méthode d'extraction par micro-ondes focalisées est la voie de choix pour l'extraction des HAP en raison des avantages qu'elle présente :

- Un bon rendement d'extraction (naphtalène 90%, acénaphène 85%, fluorène 80%, pérylène 94%, benzo (a) anthracène 95%).
- Une courte durée d'extraction de 20 min, (8h à 16h pour le Soxhlet).
- Un gain de solvant : 20-30 ml au lieu de 100 ml pour le Soxhlet ce qui entraîne une amélioration légère du seuil de détection.

VII. CONCLUSION

Les HAP sont des fluoréophores, donc facilement détectés à très basse concentration par la technique de fluorescence.

Quand ils se trouvent à l'état de mélange, leur analyse devient délicate en raison des recouvrements des bandes.

Les caractéristiques de la fluorescence synchrone qui se résument ainsi :

- simplification du spectre
- rétrécissement des bandes spectrales
- contraction du domaine spectral
- réduction des perturbations Rayleigh et Raman

rendent la détermination, des HAP dans un mélange, plus aisée. Cette technique appliquée à la préparation d'échantillon, extrait de filtre communément employé dans les prélèvements atmosphériques, a permis de faire une étude comparative d'extraction.

CHAPITRE III

ETUDE DES HAP DANS LES

PRELEVEMENTS PARTICULAIRES

CHAPITRE III

A coté des déchets ménagers de l'industrie et de l'artisanat, le trafic routier (mobilité individuelle et distribution des outils de production et des biens de consommation qui s'effectuent en grande partie par route) est l'un des principaux responsables de la pollution de l'air. Celui ci a connu une évolution galopante au cours des dernières décennies : entre 1960 et 1990 la circulation des voitures a été multipliée par cinq, tandis que celles des camions a triplé. Parmi les polluants produits par les véhicules automobiles, on peut mentionner le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote, les composés organiques volatils et de nombreuses particules (poussières) sur lesquelles sont adsorbées les HAP, (Klingenberg 1996, [81]).

Pour pouvoir évaluer les conséquences de ce phénomène sur la pollution de l'air et son ampleur, nous avons mené plusieurs campagnes de mesures d'échantillons issu des prélèvements particulières dans l'atmosphère, par HPLC/UV/Fluorescence et GC/MS.

Les sites choisis sont situés, soit sur une grande artère d'Alger, soit sur une route nationale à forte circulation automobile, la Nationale 5, soit un tunnel très fréquenté par la population et à fort trafic routier.

Comme les HAP sont associées à des particules atmosphériques, issues dans une grande majorité par les moteurs Diesel, une autre série de mesures est réalisée à proximité de véhicules neufs et plus anciens.

I. METHODOLOGIE

I.1. Méthodes de prélèvement généralement employées

Dans la mesure où il n'est pas possible d'identifier et de quantifier les HAP in situ, il est donc indispensable d'avoir recours à une procédure assez classique en deux étapes : échantillonnage puis analyse différée en laboratoire.

Etant donné les niveaux de concentrations rencontrés, en milieu urbain (de l'ordre de quelques ng.m^{-3} d'air), chaque étape de la démarche reste critique car susceptible d'apporter des artefacts ou des erreurs conséquentes (Nikolaou et al 1984,[2]).

Quelque soit le type de prélèvement choisi, suivant le niveau de pollution, le principe de collecte est la filtration, réalisée sur des filtres en fibres de verre teflonnées.

Le temps de prélèvement varie suivant le milieu : 24h en milieu non pollué et de quelques minutes à plusieurs heures en milieu pollué.

Très généralement, on emploie des High volume sampler (HVS). Le système est constitué d'un porte filtre conique dont la dimension est (20x25cm), d'une pompe à grand débit (de l'ordre de $70\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) et d'un régulateur de débit par asservissement de la pompe.

A défaut du HVS, on peut utiliser un système de tube en verre (ou en polyamide), muni d'un dispositif permettant de fixer le filtre, et relié à une pompe délivrant des débits élevés.

Il ne possède pas la performance du HVS mais peut être conçu facilement au laboratoire et a l'avantage d'être déplacé dans n'importe quel site.

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

II.1. Appareillage de prélèvement

Les dispositifs de prélèvement utilisés sont le HVS et un montage conçu au laboratoire et dont les caractéristiques sont représentées dans la figure (III-1, III-2)

Les filtres utilisés sont des filtres Whatman série GF/F en fibre de verre ; ils sont rectangulaires et de dimensions 21/27 cm (type feuille de papier), dans le cas du HVS et de forme circulaire avec un diamètre de 47 mm, pour le montage réalisé au laboratoire.



figure III-1 :dispositif de prélèvement HVS

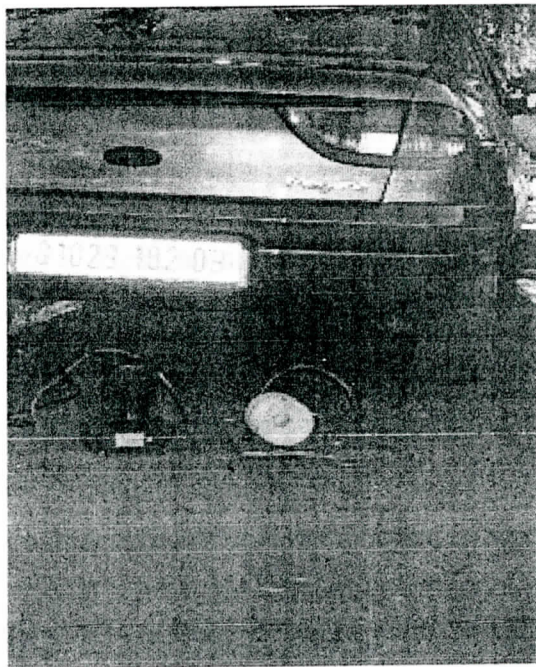


figure III-2 :dispositif de prélèvement conçu au laboratoire

II.2. Conditions de stockage

Les échantillons collectés sont immédiatement emballés dans une feuille d'aluminium pour éviter tout contact avec l'air et la lumière, et placés dans une glacière pour le stockage lors du transport, du lieu de prélèvement au laboratoire ; les filtres sont ensuite rangés dans une chambre froide (température < 5°C).

II.3. Conditionnement du matériel utilisé

Conditionnement des filtres avant prélèvement :

Les filtres sont pré nettoyés aux ultra-sons dans du dichlorométhane (pour HPLC) pendant 30 à 60 minutes ; ils sont ensuite séchés sous hotte à flux laminaire.

Conditionnement de la verrerie utilisée :

Toute la verrerie est d'abord plongée dans un bain contenant (détergent concentré + eau distillée, puis rincée abondamment avec de l'eau distillée. Par la suite, elle est trempée dans un bain d'acide chlorhydrique à 2% (acide chlorhydrique Norma pur + eau distillé), avant d'être séchée dans un four à 100°C. Avant utilisation, celle-ci est rincée avec du dichlorométhane et séchée sous hotte à flux laminaire.

II.4. Etude du prélèvement par le HVS

II.4.1. Echantillonnage

Les prélèvements sont effectués à Alger, au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique, du côté de la route nationale N°5, à environ 9m du trottoir et à 4m d'altitude .Le flux de véhicules journalier est d'environ 20 000.

Le filtre utilisé est constitué de fibre de verre. Le débit d'aspiration d'air est de $1\text{m}^3.\text{mn}^{-1}$ et la durée d'exposition est de 24 heures, ce qui permet d'obtenir 100 à 140 mg de particules. Les collectes sont réalisées avec une série de trois prélèvements consécutifs, notés A, B et C.

Les deux périodes choisies sont :

- Dernière semaine du mois d'août 1999
- Dernière semaine du mois de février 2000.

II.4.2. Extraction des HAP

Les HAP sont extraits des filtres, par lavage au Soxhlet, au moyen de 250ml de dichlorométhane (normapur, Prolabo) ; c'est un solvant moyennement polaire, choisi pour son affinité vis à vis des composés organiques tels que les HAP, et les composés moyennement polaires. La durée d'extraction varie de 16 à 24 heures.

La solution obtenue est réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif à 1 ou 2 ml, puis filtrée et évaporée à sec par un courant d'azote gazeux. Le résidu est repris avec 1 ml d'acétonitrile (HPLC, Prolabo) pour être analysé par HPLC/UV et ou GC/MS.

II.4.3. Méthode de détermination des HAP

II.4.3.1. Appareillage

La GC/MS est équipé des modules ci après :

Un chromatographe INTERST-IGC-121FL

Une colonne WCOT fused silica avec une phase stationnaire CP-SIL 5 CB, d'épaisseur 0,12 μ m, de diamètre externe 0,25mm et de longueur 25m.

Un spectromètre de masse à trappe ionique ITD 800 FINNIGAN MAT.

Les conditions opératoires sont fixés comme suit :

Pression du gaz vecteur, hélium, 1 bar.

Température de l'injecteur 220°C.

Température de la colonne, programmée entre 30 et 280°C à raison de 10°C min^{-1} , avec un palier de 140 secondes à 30°C.

L'iso butane est utilisé comme gaz ionisant.

La HPLC est constituée :

D'une pompe KONTRON .INSTRUMENTS.

D'une vanne Rhéodyne munie d'une boucle de 20 μ l.

D'une colonne HPA chrompack de 15cm de longueur, de 4,6mm de diamètre interne, de 15 μ m de diamètre de particules.

D'un spectrophotomètre UV visible AD20 de marque Dionex, pouvant détecter jusqu'à 10⁻⁵mol.L⁻¹ d'échantillon et dont la longueur d'onde est fixée à 254nm

D'un système d'acquisition et de traitement de données IMBS Borwin GC.

La phase mobile est un mélange acétonitrile/eau : 70/30 (V/V) et son débit a été fixé à 1 ml mn⁻¹.

II.4.3.2. Analyse

II.4.3.2.1. Identification des HAP

La GC/MS permet une identification sans ambiguïté de la plupart des HAP.

Le chromatogramme obtenu à partir de la solution d'étalonnage au moyen de cette technique est illustré sur la figure (III-3).

L'identification des HAP dans les prélèvements particuliers a été réalisée en comparant les spectres de la solution étalon avec ceux des échantillons prélevés dans l'air.

Etant limité, par la température de la colonne, cette méthode d'identification n'a été appliquée qu'aux 13 substances portées dans le tableau (III-1).

Tableau (III-1). : Identification des HAP par GC/MS.

<i>N° du Pic</i>	<i>Température d'éluion°C</i>	<i>Masse Molaire g</i>	<i>Molécule</i>
1	107	152	Acénaphtylène
2	110	154	Acénaphène
3	128	166	Fluorène
4	142	178	Phénanthrène
5	218	178	Anthracène
6	168	202	Fluoranthène
7	172	202	Pyrène
8	200	228	Benzo(c) phénanthrène
9	200	228	Chrysène
10	223	252	Benzo(b) fluoranthène
11	229	252	Benzo(k) fluoranthène
12	252	276	(indino (1,2,3,cd) pyrène
13	257	276	benzo (a) pyrène

La quantification par la GC/MS reste délicate même avec l'emploi d'étalons externes et standards.

Dans ce cas la HPLC est précise mais nécessite un étalonnage fréquent.

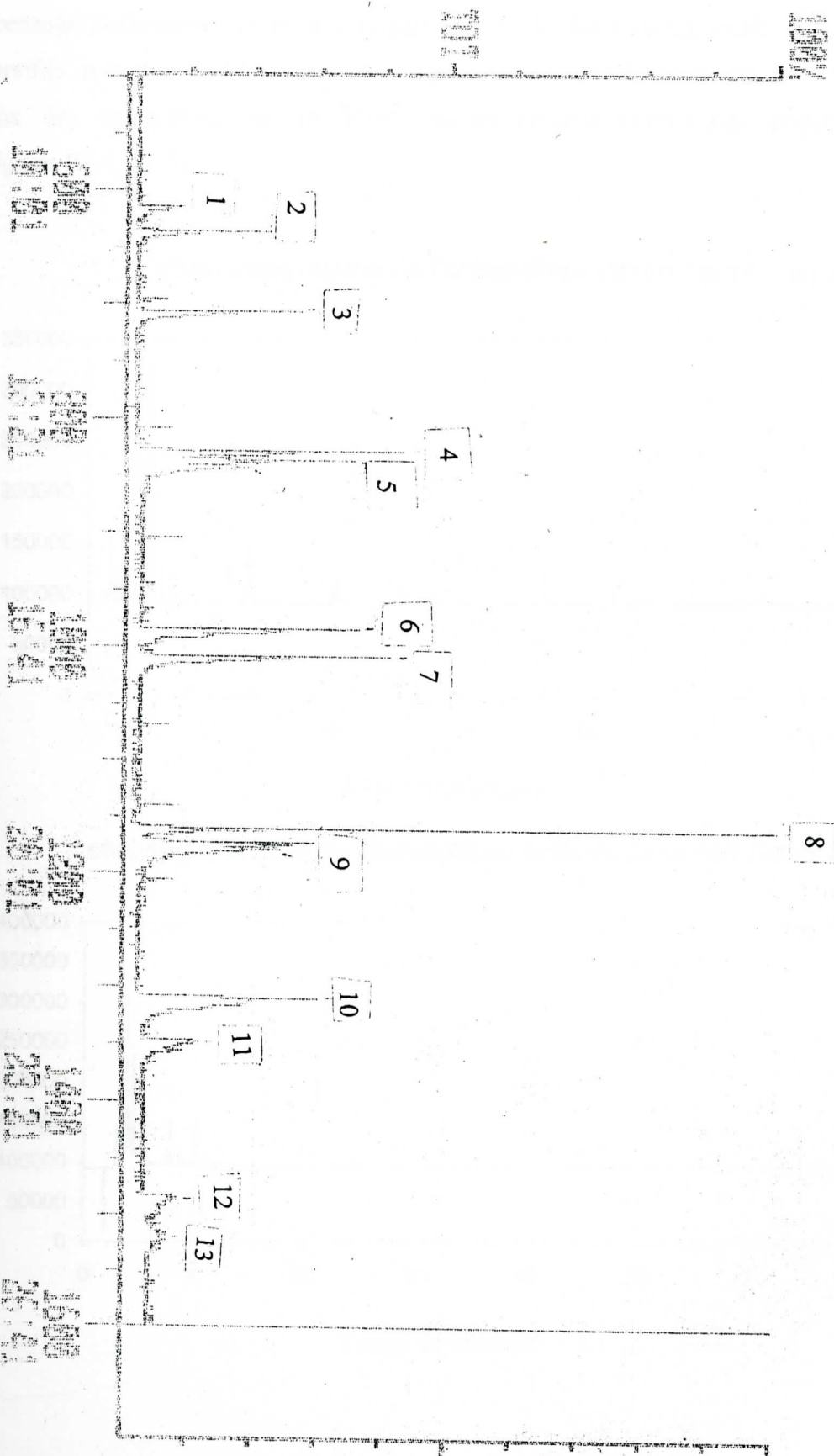
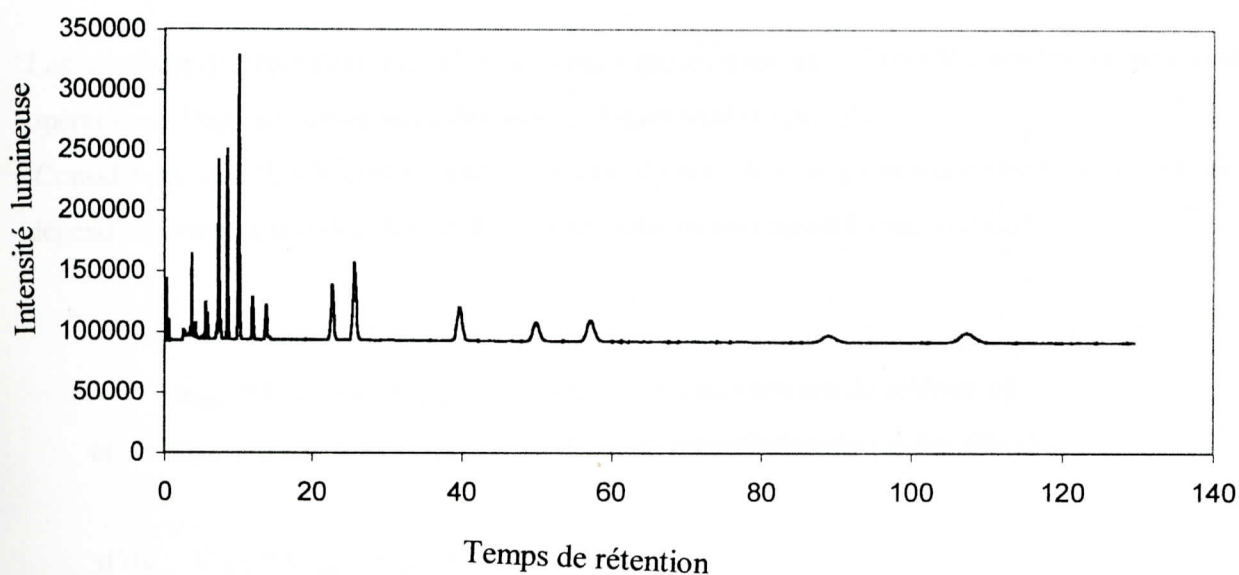


Fig (III-2) Chromatogramme obtenu à partir de la solution d'étalonnage par GC/MS

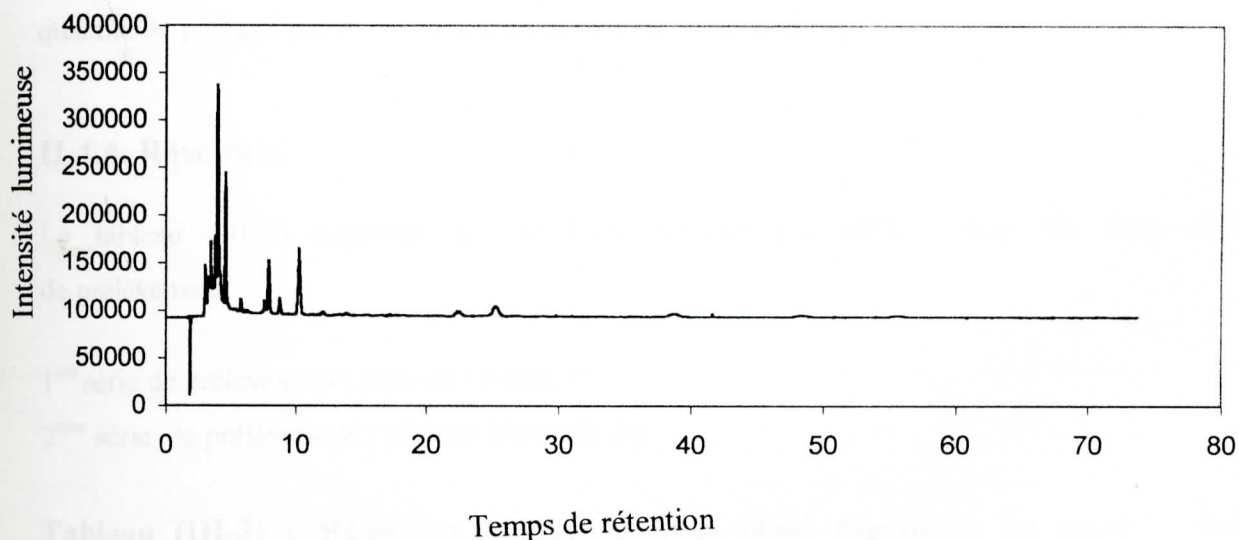
Les HAP présents dans les prélèvements ont alors été dosés par cette technique en ayant recours à la méthode d'étalonnage externe. La solution d'étalonnage est un mélange standard de 16 HAP de concentration $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, classés comme polluants prioritaires par EPA.

La HPLC a aussi été utilisée pour identifier les trois composés les plus lourds : le dibenzo(ah)anthracène, le benzo(ghi)pérylène et le benz(a)anthracène qui n'ont pas pu être identifiés avec la GC/MS et, ceci en comparant les temps de rétention de la solution étalon avec ceux des échantillons de 16 HAP, classés comme constituants prioritaires par l'E.P.A. (Figures III-4, III-5).

chromatogramme de l'échantillon étalon figure (III-4)



chromatogramme de l'échantillon prélevé dans l'air, figure (III-5)



II.4.3.2.2. méthode de l'étalonnage externe

C'est une méthode qui permet de calculer la teneur de plusieurs constituants élués au sein d'un chromatogramme même très encombré. Le processus est basé sur la comparaison de deux chromatogrammes, obtenus dans les mêmes conditions chromatographiques, et correspondant aux solutions étalons et à ceux de l'échantillon prélevé dans l'air (Figures III-4, III-5).

La solution étalon ou de référence, contenant les polluants à des concentrations connues est injectée avec un volume V. Les aires des pics des différentes substances repérées sur le chromatogramme sont notées A_{ref} .

Les solutions d'échantillon à doser sont aussi injectés avec un volume V dans les mêmes conditions opératoires. Dans ce cas les aires des pics d'élution sont notées $A_{éch}$.

Considérant que les volumes injectés étant égaux, il y a proportionnalité entre les aires, qui dépendent des masses injectées, et des concentrations correspondantes : $m_i = C_i \cdot V$.

$$m_{ref} = C_{ref} \cdot V = K \cdot A_{ref} \quad (C_{ref} : \text{Concentration de référence})$$

$$\text{et } m_{éch} = C_{éch} \cdot V = K \cdot A_{éch} \quad (C_{éch} : \text{Concentration de l'échantillon})$$

$$\text{d'où } C_{éch} = C_{ref} \cdot A_{éch} / A_{ref}$$

$C_{échantillon}$ est la concentration de l'extrait injecté, à partir de cette concentration est déterminée la quantité de polluant prélevée, puis la teneur en HAP par m^3 d'air.

II.4.4. Résultats

Le tableau (III-2) regroupe les résultats obtenus par HPLC, pour les deux campagnes de prélèvement.

1^{ère} série de prélèvement : période estivale (a)

2^{ème} série de prélèvement : période hivernale (b)

Tableau (III-2) : Répartition et Teneurs des HAP exprimées en $ng \cdot m^{-3}$ dans les prélèvements par HVS

composés	Temps de rétention en min	Concentration des échantillons en ng.m ⁻³		
		Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C
Naphthalène	a)6	a)2.07	a)1.07	a)2.8
	b)5.7	b)5.2	b)4.4	b)4.9
Acénaphène	a)9.15	a)1.06	a)0.8	a)0.9
	b)9.5	b)3.5	b)2.75	b)3.7
Fluorène	a)11.02	a)0.8	a)0.6	a)0.5
	b)11.4	b)2.68	b)2.32	b)1.9
Anthracène	a)15.44	a)1.3	a)0.9	a)1.4
	b)15.8	b)5.95	b)5.2	b)5
Fluoranthène	a)19.48	a)1.66	a)1.1	a) 1
	b)19.9	b)6	b)5.6	b)5.2
pyrène	a)26.72	a)3.1	a)2.3	a) 0.9
	b)27	b)8.76	b)7.8	b)7.9
Chrysène	a)47.98	a)1.8	a)1.2	a)1.3
	b)48.3	b)4.0	b)3.9	b)4.1
Acénaphthylène	a) 7.7	a)1.5	a)0.9	a)1.2
	b)8.2	b)3	b)2.68	b)2.9
Benzo(a) anthracène	a)30.69	a)0.5	a)0.3	a)0.4
	b)31	b)3.9	b)2.8	b)3
Benzo(a) pyrène	a)81.53	a)0.5	a)0.6	a)0.4
	b)81.9	b)1.8	b)2	b)1.9
Phénanthrène	a)13.56	a))0.4	-	-
	b)13.9	b)1.87	-	-
Dibenzo(a,h) anthracène	a)91.7	a)0.2	a)0.1	a)0.1
	b)92	b)0.5	b)0.4	b)0.6
Benzo(k) fluoranthène	a)69.14	a)0.9	a)1.32	a)0.8
	b)69.5	b)4.2	b)4.32	b)3.9
Benzo(b) fluoranthène	a)60.73	a)1.2	a)1	a)0.8
	b)61	b)4.9	b)4.5	b)3.9
Benzo(g,h,i) pérylène	a)99.51	a)1.1	a)1.1	a)0.9
	b)99.9	b)3.0	b)5.6	b)2.9

Les Figures (III-6),(III-7), représentent respectivement les teneurs des HAP en été et en hiver.

figure (III-6) teneur des HAP en été en ng.m^{-3}

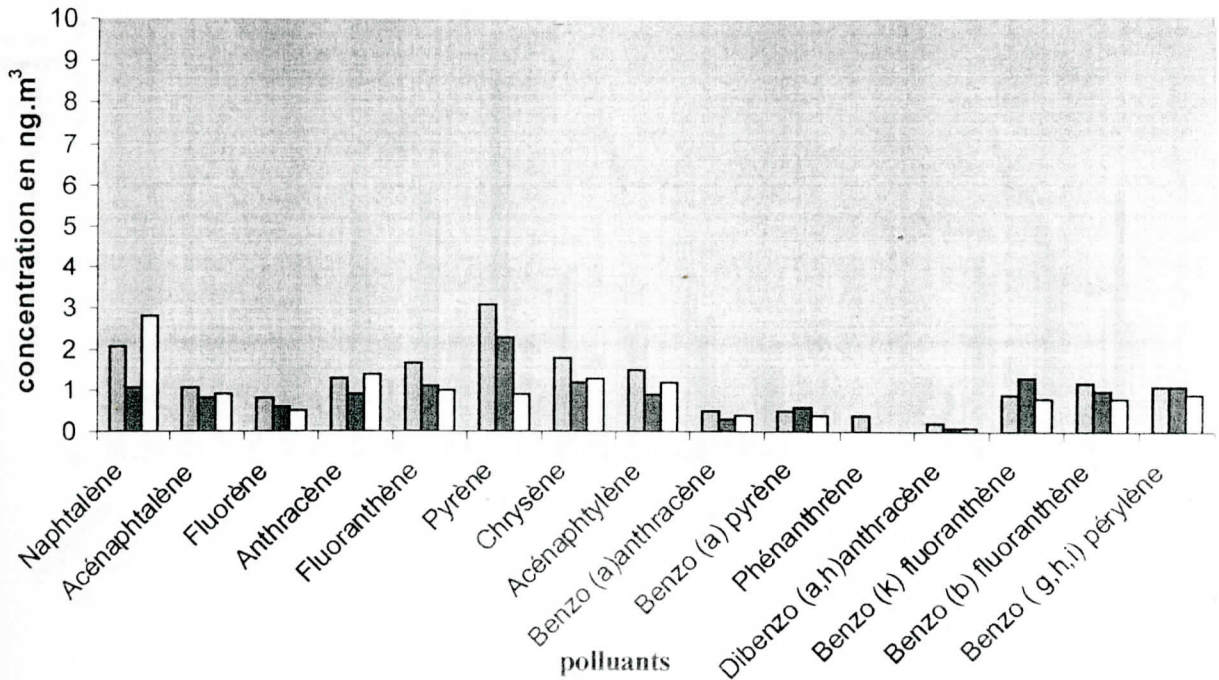
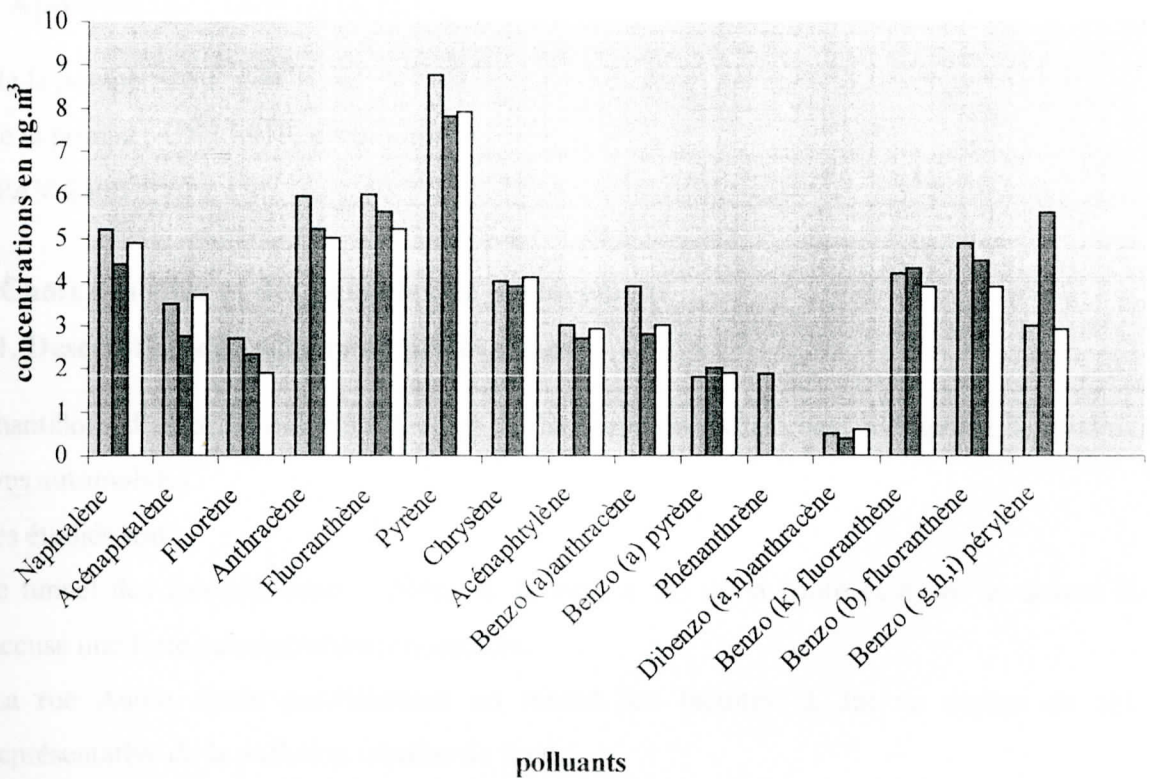
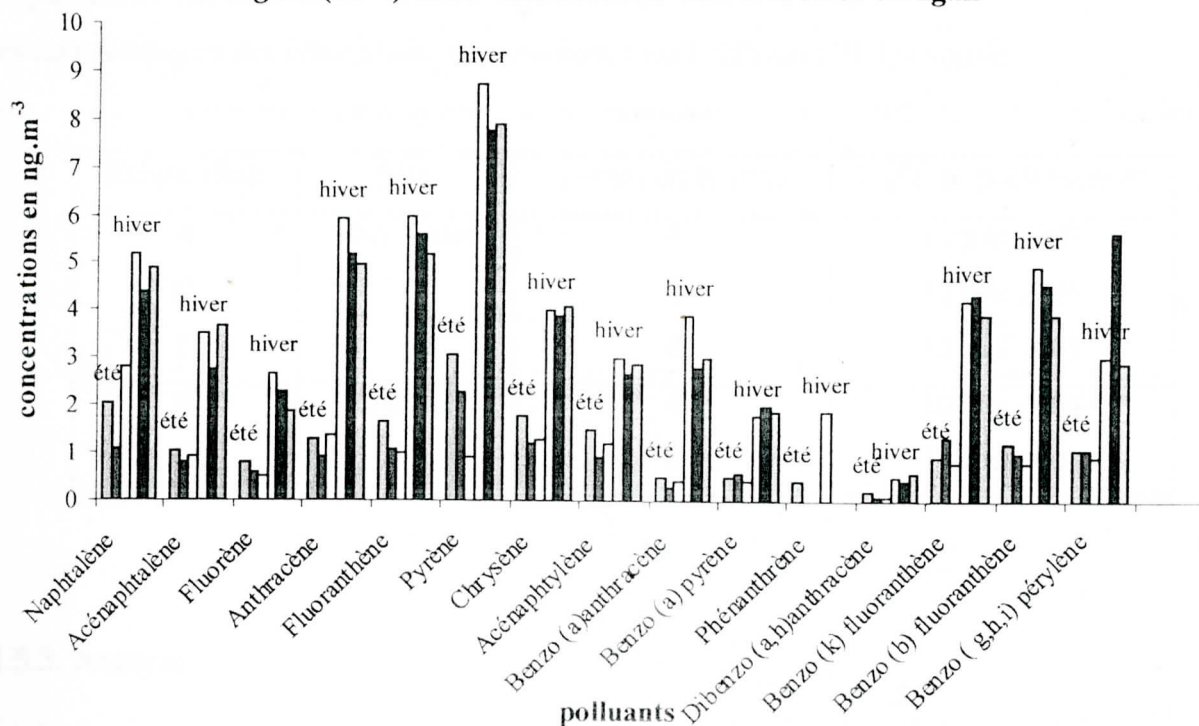


figure (III-7) teneur des HAP en hiver en ng.m^{-3}



la comparaison des teneurs hivernale et estivale est représentée sur la figure (III-8), les teneurs sont plus élevées en hiver qu'en été.

Figure (III-8) teneur des HAP en été et en hiver en ng.m^{-3}



II.5. Etude du prélèvement par le dispositif mis au point au laboratoire

II.5.1. Appareillage : voire figure (III-2)

Débit de la pompe : 26 L.min^{-1}

Type de la pompe : CX2.8910, euromotori

N° : APAV 2308

II.5.2 Choix des sites et des périodes de prélèvement

II.5.2.1. Description des milieux de prélèvement

Les échantillons d'aérosols ont été effectués à l'intérieur du tissu urbain d'Alger et à proximité des émissions automobiles.

Les sites étudiés sont :

- le tunnel des facultés, situé à 200m de la mer, à 1m de la route et à 2m au-dessus du sol, accuse une forte concentration automobile.
- La rue Audin située parallèlement au tunnel des facultés, à 3m au dessus du sol, est représentative de la pollution urbaine de fond.

II.5.2.2. Périodes et durée de prélèvement

La collecte des échantillons a été réalisée durant le trimestre : avril, Mai et juin 2003 avec un débit d'aspiration de $26\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et une durée d'exposition de 4 ou de 8 heures.

Les caractéristiques des échantillons se présentent dans le tableau (III-3) ci-après :

Echantillon	Site	Durée en heures	Date de prélèvement
A	Rue Audin	4	10 juin 2003
D		8	13 mai 2003
E		4	13 mai 2003
B	Tunnel	4	10 juin 2003
C		8	11 mai 2003

II.5.3. Analyse

Les analyses ont été réalisées par le laboratoire d'hygiène de la ville de Paris, au moyen de la HPLC/Fluorescence.

Le tableau (III-4) représente les teneurs des HAP exprimées en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ d'air prélevé.

- a) 4 heures de prélèvement
- b) 8 heures de prélèvement

Tableau (III-4) : Teneurs des HAP exprimées en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ dans les prélèvements issus du dispositif monté au laboratoire

Composés	seuil	A	B	C	D	E
Phénanthrène	a) 1.92 b) 0.96	a) 1.93 b) 0.97	<seuil	<seuil	<seuil	a)2.9 b)1.4
Anthracène	a) 0.03 b)0.005	<seuil	<seuil	<seuil	<seuil	<seuil
Fluoranthène	a) 1.92 b) 0.96	<seuil	<seuil	<seuil	<seuil	<seuil
Pyrène	a)1.92 b) 0.96	<seuil	<seuil	<seuil	<seuil	<seuil

Chrysène	a) 0.38 b) 0.19	a) 0.74 b) 0.37	a) 0.32 b) 0.16	a) 0.35 b) 0.18	a) 1.2 b) 0.6	a) 0.98 b) 0.49
Benzo(b)fluoranthène	a) 0.15 b) 0.08	a) 0.30 b) 0.15	a) 0.67 b) 0.34	a) 0.83 b) 0.42	a) 1.23 b) 0.62	a) 0.45 b) 0.22
Benzo(k)fluoranthène	a) 0.15 b) 0.08	<seuil	a) 0.27 b) 0.14	a) 0.34 b) 0.17	a) 0.50 b) 0.25	a) 0.19 b) 0.1
Benzo(a)pyrène	a) 0.15 b) 0.08	a) 0.35 b) 0.18	a) 0.88 b) 0.44	a) 0.98 b) 0.49	a) 1.59 b) 0.79	a) 0.37 b) 0.18
Dibenzo(a)anthracène	a) 0.15 b) 0.08	<seuil	a) 0.19 b) 0.1	<seuil	a) 0.32 b) 0.16	<seuil
Benzo(g,h,i)-pérylène	a) 0.15 b) 0.08	a) 1.23 b) 0.62	a) 2.69 b) 1.35	a) 3.06 b) 1.53	a) 4.9 b) 2.45	a) 1.54 b) 0.77
Indino(1,2,3c,d) pyrène	a) 0.15 b) 0.08	a) 0.51 b) 0.26	a) 1.07 b) 0.26	a) 1.23 b) 0.62	a) 1.97 b) 0.99	a) 0.66 b) 0.33

Les résultats obtenus par l'analyse réalisée au laboratoire d'hygiène de la ville de Paris sont illustrés sur les trois histogrammes suivants (figure III-9, figure III-10, figure III-11).

figure (III-9) Teneur en HAP des échantillons A et B

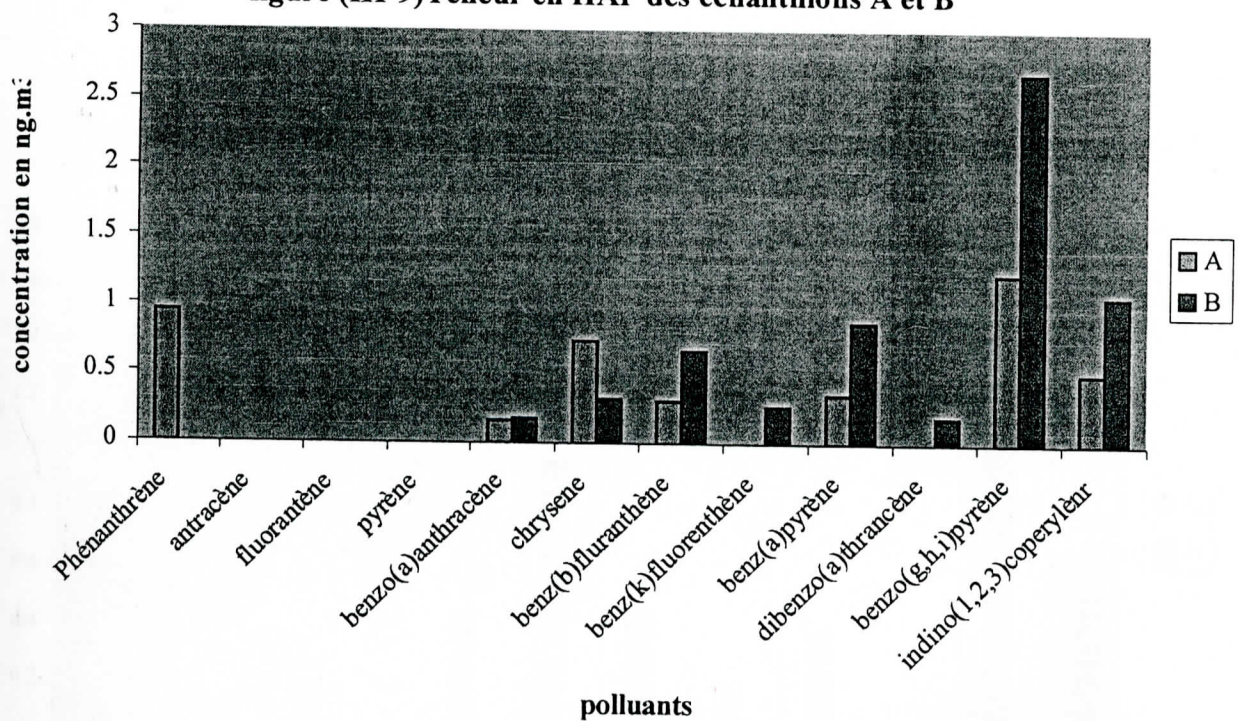


figure (III-10) Teneur en HAP des échantillons C et D

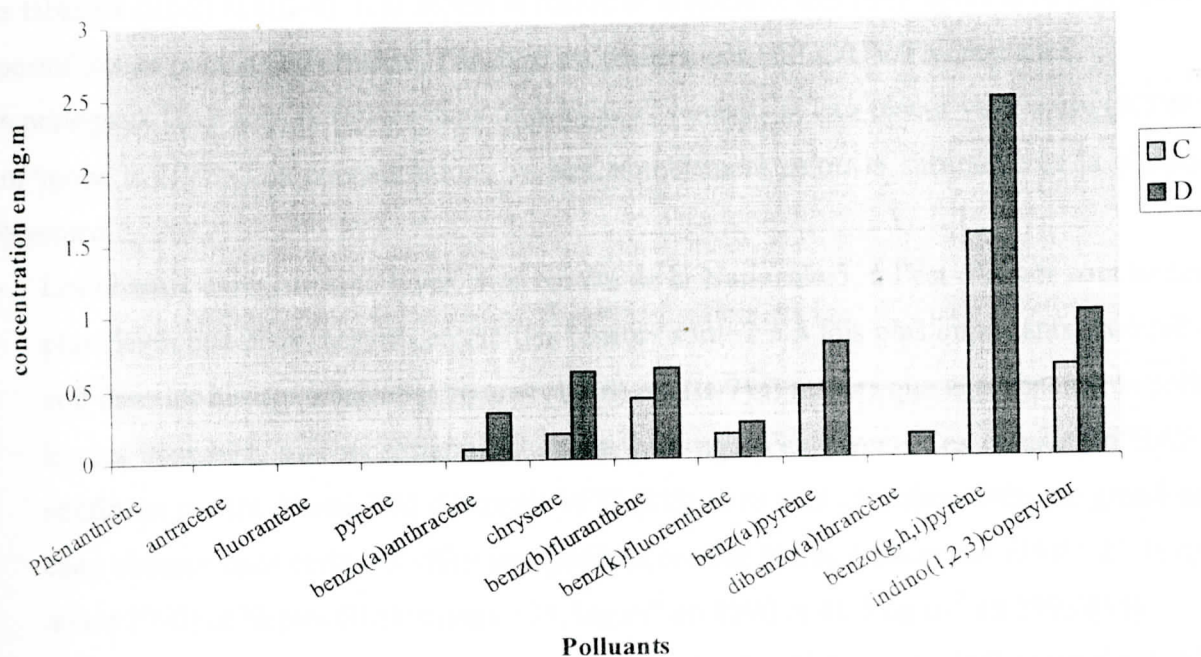
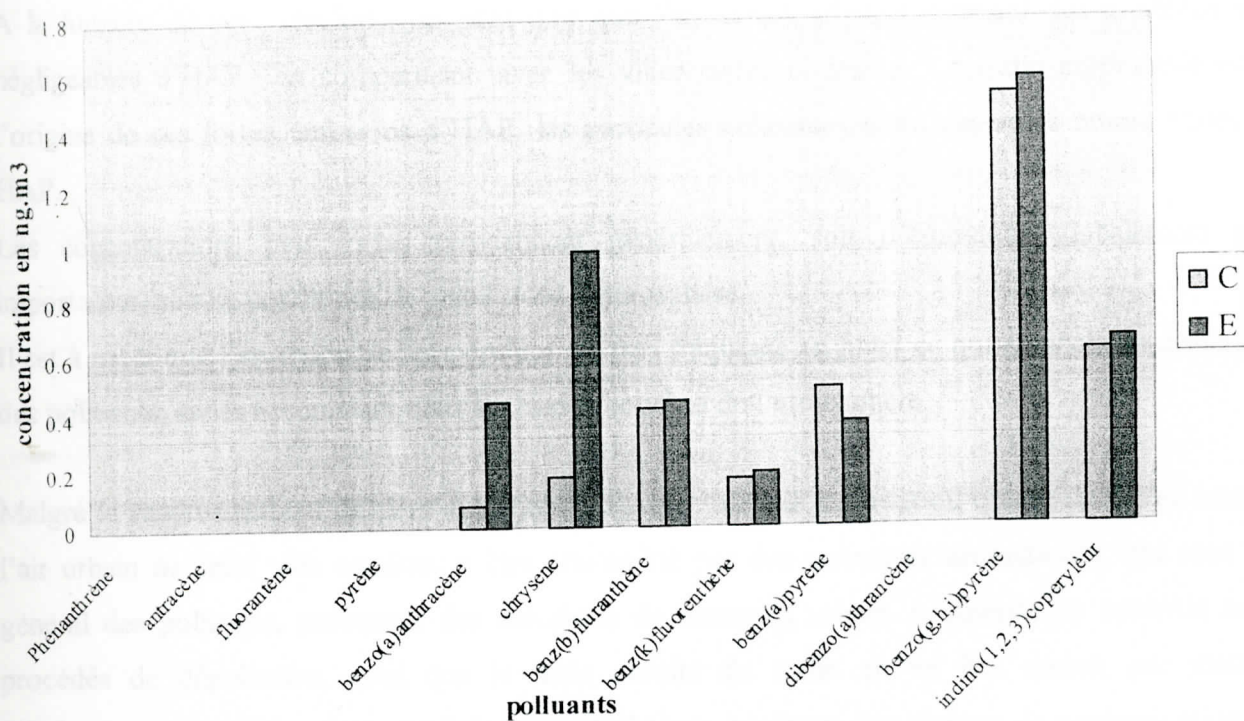


figure (III-11) Teneur en HAP des échantillons C et E



III. DISCUSSIONS

Les tableaux (III-2) et (III-4) regroupent la nature et la quantité des HAP collectés par le HVS et le dispositif mis au point au laboratoire, l'analyse est réalisée par HPLC/UV/Fluorescence.

Les principaux HAP sont retrouvés dans tous les prélèvements et leur teneur varie entre (0.1 et 8.76 ng.m⁻³) pour le HVS. Les concentrations varient notablement selon la substance et la période de prélèvement.

- Les niveaux enregistrés en hiver, à proximité de la Nationale 5, à l'est d'Alger sont nettement plus élevés que ceux mesurés en été (les teneurs sont 2 à 5 fois plus importants). Comme on le voit dans les histogrammes des figures (III-6) et (III-7). Il ressort que le pyrène est le polluant, le plus abondant, sa concentration étant de 8.76 ng.m⁻³ en hiver). Ces résultats d'HAP sont confirmés par (N. Yassa, [82] ; Simoneit 1977, [83]) et ils sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans certaines villes européennes, comme Rome (totaux des HAP : 21-19 ng.m⁻³, année 1990) et Naples (HAP totaux : 35.5 ng.m⁻³ en 1990 et 41.5 ng.m⁻³ en 1993) [84].
- Par ailleurs, les niveaux du benzo (a)pyrène, composé utilisé comme indicateur des HAP par l'OMS [85] en raison de son caractère cancérigène, varient de 0.4 à 1.9 ng.m⁻³. Ils sont comparables à ceux de Florence (Italie) : 0.25-3.5 ng.m⁻³, de Bangkok (Thaïlande) : 0.18-2.44 ng.m⁻³ et de Düsseldorf (Allemagne) : 0.66-3.15 ng.m⁻³. (Fernand 1999, [86])

A la lumière de ces résultats, on peut dire que l'air urbain d'Alger contient des quantités non négligeables d'HAP en comparaison avec les villes citées ci-dessus. Le trafic automobile est à l'origine de ces fortes émissions d'HAP, les particules collectées étant des suies noires riches en HAP.

Les concentrations plus fortes proviennent généralement, soit d'émissions globalement plus importantes, soit de conditions de stabilité de l'atmosphère.

Il est à noter que l'inversion de température est très fréquente en hiver ce qui empêche la dispersion des polluants, en les accumulant dans les basses couches de l'atmosphère.

Malgré le renouvellement du parc automobile d'Alger depuis les trois ou quatre dernières années, l'air urbain de cette ville continue à être contaminé par des composés aromatiques, qui sont en général des polluants, provenant des émissions de transport urbain. L'absence de contrôle et de procédés de dépollution, ainsi que la forte densité du trafic en un lieu donné, par manque d'infrastructure routière, font que l'air ambiant d'Alger, renferme des niveaux de contamination par les HAP, parfois plus élevés que celui de l'atmosphère parisienne selon les données de l'ADEM.

Les résultats obtenus par l'analyse réalisée au laboratoire d'hygiène de la ville de Paris permettent d'apporter les interprétations ci-après :

En effet d'après le tableau (III-4) et les histogrammes des figures (III-9,III-10,III-11), la teneur des polluants augmente avec la durée d'exposition et en général, celle-ci est quatre fois plus élevée.

Les prélèvements réalisés sur deux périodes différentes (mai, juin 2003), conduisent globalement à des concentrations assez proches.

Dans les deux sites, le benzo (ghi) pérylène est le composé le plus abondant, sa teneur varie respectivement de 1.23 à 2.69 ng.m⁻³ pour une durée de 4 heures et de 1.53 à 2.45 ng.m⁻³ pour une durée de 8 heures dans les deux sites étudiés, vient ensuite le indino(1, 2, 3-cd) pyrène puis, soit le benzo (a) pyrène, soit le chrysène, alors que l'anthracène est le moins présent (inférieur au seuil 0.03).

La concentration du benzo(a)pyrène varie de 0.35 pour une durée de 4 heures à 1.59 ng.m⁻³ pour une durée de 8 heures dans la Place Audin et de 2.69 pour une durée de 4 heure à 1.53 ng.m⁻³ pour une durée de 8 heures dans le tunnel.

Après 8 heures d'exposition, les teneurs des HAP sont plus importantes dans la Place Audin, alors, que pour une durée d'aspiration de 4 heures, c'est le tunnel qui présente des niveaux de pollution plus élevés, à l'exception du chrysène.

Le phénanthrène disparaît au bout de 8 heures d'exposition (teneur en dessous du seuil de détection), au niveau de la Place Audin, et sa présence n'est pas décelée dans le tunnel des facultés.

D'après les travaux de Brasseur (1999,[87]) ce polluant se dégrade dans les particules après d'une durée de présence de 5 heures.

Selon ce même auteur, le fluoranthène et le pyrène subissent une destruction photochimique plus rapide que celle du phénanthrène, d'où une absence (teneur inférieure au seuil de détection) de ces composés dans les prélèvements étudiés.

IV. CONCLUSION

A la lumière des résultats obtenus, on peut dire que l'air urbain d'Alger contient des quantités non négligeables d'HAP en comparaison avec d'autres villes de même envergure. Le trafic automobile est à l'origine de ces fortes émissions d'HAP.

La collecte des particules par le HVS présente des niveaux de pollution légèrement plus élevés, pour certains HAP, que ceux du montage mis au point au laboratoire.

Ce résultat n'est pas concluant car les teneurs varient toujours d'un prélèvement à l'autre. Cependant l'influence des variations saisonnières (été, hiver) est significative. Celle-ci a été précisée au moyen du HVS et la pollution par les HAP, est plus importante en hiver.

Un dispositif similaire, utilisé par Brasseur [87], à proximité des gaz d'échappement automobile, a conduit à des résultats semblables aux nôtres particulièrement pour le fluoranthène, le pyrène, le phénanthrène, l'anthracène et même le benzo(a)pyrène.

L'étude menée au moyen du dispositif réalisé au laboratoire, en comparaison avec celle de la littérature, a permis de montrer que l'utilisation d'une pompe performante délivrant des hauts débits (26 L.mn^{-1}), amène à des résultats aussi concluants que ceux du HVS.

CHAPITRE IV

CONTRIBUTION A LA DETERMINATION

DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS

LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES PAR

GC/MS

CHAPITRE IV

I. Présentation succincte de la matière organique présente dans les particules atmosphériques

I.1. Généralités

Les composés organiques constituent en atmosphère urbaine, d'après Mc Murry et al. (Mc Murry et Crosjean 1985,[88]),une part importante de la matière particulaire fine(diamètre aérodynamique $<1 \mu\text{m}$) en suspension dans l'atmosphère, fraction particulaire respirable pour l'homme. En milieu urbain, la contribution des véhicules automobiles prend une part prépondérante dans la formation des particules atmosphériques fines.

La pollution d'origine automobile dans notre pays est très peu étudiée, malgré un accroissement considérable du trafic, dû notamment à l'importation massive de véhicules neufs (chapitre I). Cette pollution est surtout préoccupante dans les villes où les émissions automobiles diffusent au voisinage immédiat de la population, en général, à hauteur des voies respiratoires des individus qui peuvent se trouver dans cette atmosphère.

L'utilisation du Diesel est une des principales sources d'émission de particules fines en milieu urbain, comparée à celle des autres carburants.

Ces particules se caractérisent par leur petite taille, le diamètre moyen pondéré étant de l'ordre $0,2 \mu\text{m}$ et elles sont constitués d'un noyau carboné recouvert d'une phase organique (chapitre I).

Les composés organiques présents dans les fines particules peuvent être classés en trois grandes familles chimiques : les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures polaires.

La concentration, ainsi que la proportion relative de ces espèces dans les particules, dépendent de la nature des émissions, de l'activité photochimique et de la météorologie.

I.2.Moyens de détermination (GC/MS)

Vu la diversité des composés chimiques constituant la matière organique particulaire (POM), les méthodes analytiques sont nombreuses et il en n'existe aucune qui répond à tous les besoins. Dans tous les cas, la complexité de la matrice organique, nécessite une séparation chromatographique préalable.

La GC/MS est une méthode couramment employée pour l'analyse de la fraction organique car elle permet une identification sans ambiguïté de la plupart des composés organiques. L'identification est facilitée à l'aide de la bibliothèque de spectres de masse habituellement fournie avec l'appareil (Masclat et Cachier1998,[89]).Cependant ces bibliothèques ne sont pas complètes, et l'on doit souvent avoir recours à l'emploi de standard. Encore faut-il connaître au préalable, la famille chimique, à laquelle appartient le composé supposé. Le spectromètre de masse est le plus souvent du type quadripolaire. La sensibilité de la GC/MS est de l'ordre du ng.m^{-3} , elle est donc suffisante pour l'analyse des aérosols urbains ou ruraux. Elle est souvent limitée pour l'analyse des aérosols de fond.

Dans ce présent chapitre, nous nous sommes proposés, d'évaluer la nature de la composante organique, présente dans l'aérosol urbain et d'évaluer l'impact du trafic automobile (principale source d'émission des polluants organiques) sur la qualité de l'air d'Alger.

Une campagne de mesures des aérosols atmosphériques, a été menée dans la zone urbaine d'Alger, par GC/MS.

II. Partie expérimentale

II.1. Choix des sites et des périodes de prélèvement

Les sites, les périodes et les durées de prélèvement sont déjà décrits dans le chapitre III et à titre de rappel, il s'agit de :

Deux milieux urbains :

- Tunnel des facultés d'Alger
- Place Audin d'Alger

Deux voitures diesels

- Voiture neuve : 2002

- Voiture vieille : 1995

Périodes :

- Mai, juin.

Durées d'exposition : 4 et 8 heures.

II.1.1. Capacité du trafic routier sur la RN1 (Place Audin) [90]: à partir du 01/ 01/2003

Tableau (IV-1) :répartition du trafic routier selon le genre de véhicules (place Audin).

<i>Type de trafic</i>	<i>Nombre de véhicules</i>	<i>%</i>
<i>Trafic général moyens annuel</i>	<i>23446</i>	<i>100%</i>
<i>Véhicules légers</i>	<i>17348</i>	<i>88,35%</i>
<i>Véhicules utilitaires</i>	<i>1235</i>	<i>6,29%</i>
<i>Transports communs</i>	<i>942</i>	<i>4,80%</i>
<i>Poids lourds</i>	<i>110</i>	<i>0,56%</i>

II.2. Méthode de prélèvement et conditionnement

II.2.1. Méthodologie

Le dispositif de prélèvement utilisé est celui monté au laboratoire et présenté dans le chapitre III.

Les conditions de ce prélèvement, du matériel utilisé et du stockage sont les mêmes que ceux du chapitre précédent.

II.3. Blancs

Il existe différents types de blancs

- le blanc de verrerie vérifie la qualité du lavage de la verrerie utilisée
- le blanc de solvants permet de contrôler la pureté des solvants et de suivre les contaminations possibles dues aux seringues, à la colonne et à l'injecteur.

- le blanc de filtre ou blanc de terrain est un filtre vierge ayant subi l'ensemble de la procédure (lieu de prélèvement, transport, stockage..), est préparé et analysé dans les mêmes conditions que celui des particules.

Les chromatogrammes obtenus pour chaque type de blanc sont illustrés dans les Figures (IV-1), (IV-2), (IV-3).

II.4. Extraction et analyse

II.4.1. Extraction par soxhlet

L'extraction par Soxhlet utilisée est rapportée dans le chapitre III, car c'est la méthode pour laquelle nous avons opté pour notre étude. Elle est universellement considérée comme la méthode de référence, bien qu'elle ne soit pas aussi performante que le Soxwave. Cependant, cette technique n'a pas été choisie en raison de son coût très onéreux.

II.4.2. Analyse chimique totale par GC/MS

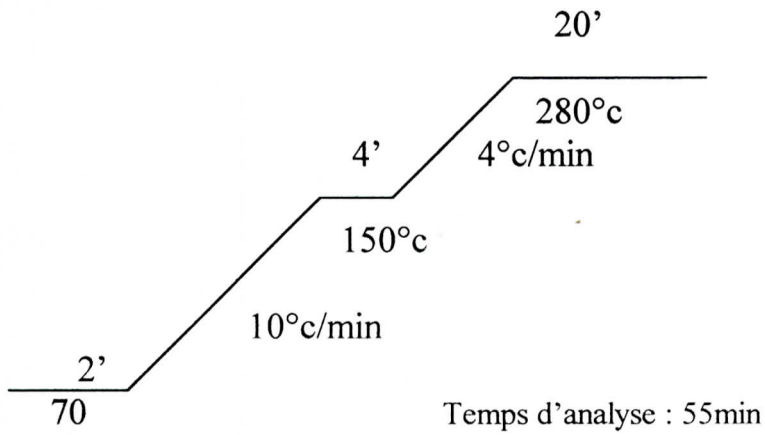
Des travaux antérieurs ont montré que l'analyse par GC/MS appliquée aux extraits de particules Diesel, ne nécessite pas d'étape de purification de l'échantillon, (May et al 1984, Wise et al 1990, [91]).

L'analyse des extraits préparés est réalisée au laboratoire de chimie analytique de l'Institut Algérien du pétrole(IAP), par GC/MS en mode impact électronique avec un appareil de type SCHIMADZU modèle 5000.

Les conditions opératoires se résument selon le modèle suivant :

- Température de l'injecteur : 280°C
- Injecteur : Split
- Température de l'interface GC – MS : 280° c
- Gaz vecteur : Hélium
- Type de colonne : colonne capillaire (apolaire) HP1, longueur de la colonne : 50 m
diamètre : 0,25 µm, pression (Kpa) 150, débit de la colonne : 1 ml / min
- Débit total : 50 ml/min
- Volume injecté : 1 µl
- Détecteur : quadri polaire EI (impact électronique).

- Programmation de températures : Pour les deux voitures
70°C pendant 1min gradient de 10°C/ min jusqu'à 150°C- gradient de 4°C/ min jusqu'à - 280°C- 14min



Pour les sites tunnel des facultés et place Audin.

70°C pendant 1min- gradient de 10°C/min jusqu'à 150°C- gradient de 4°C/min jusqu'à 300°C -25min.

Temps d'analyse : 71,50min

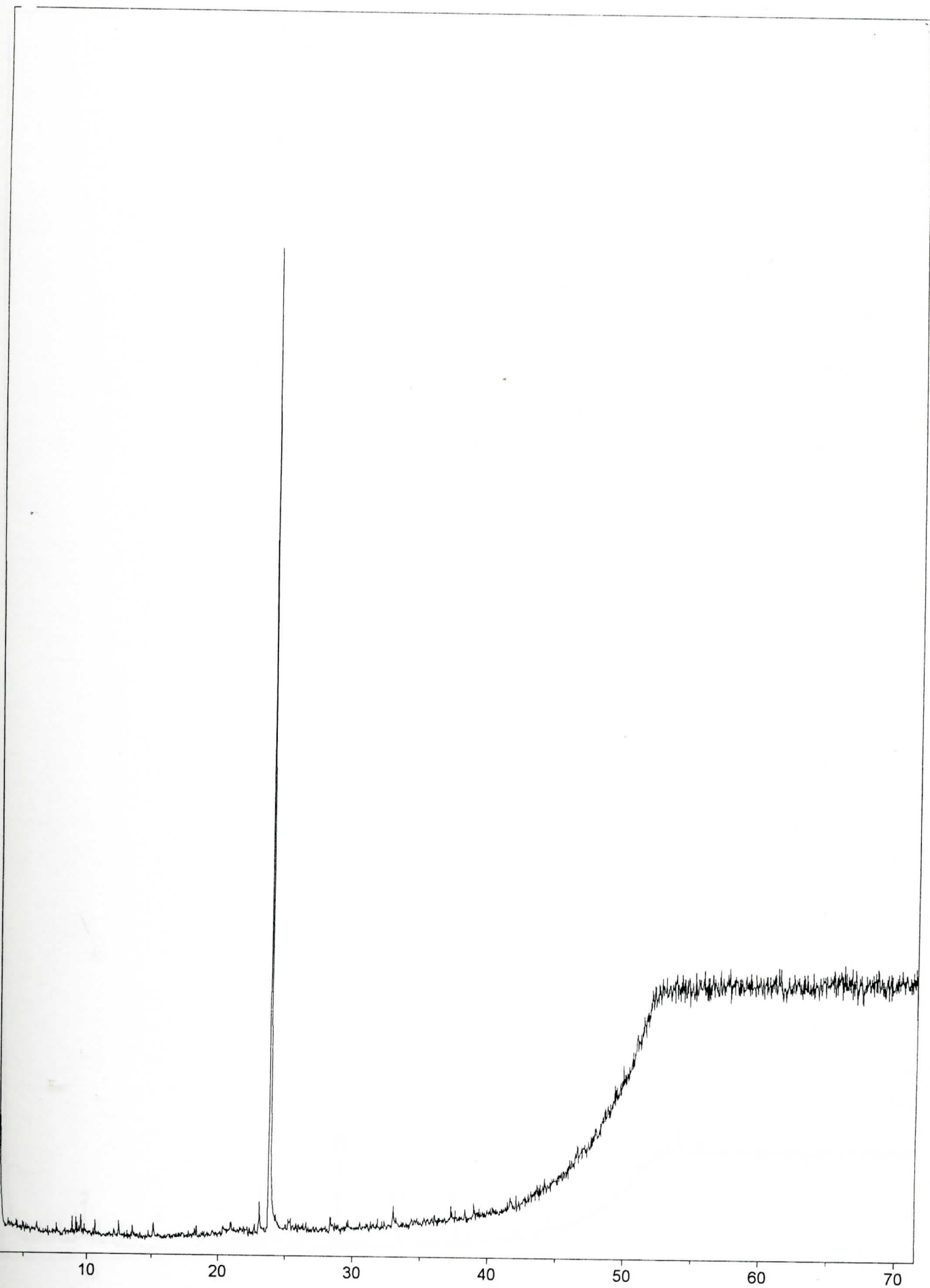


Figure (IV-1) chromatogramme du blanc de solvant

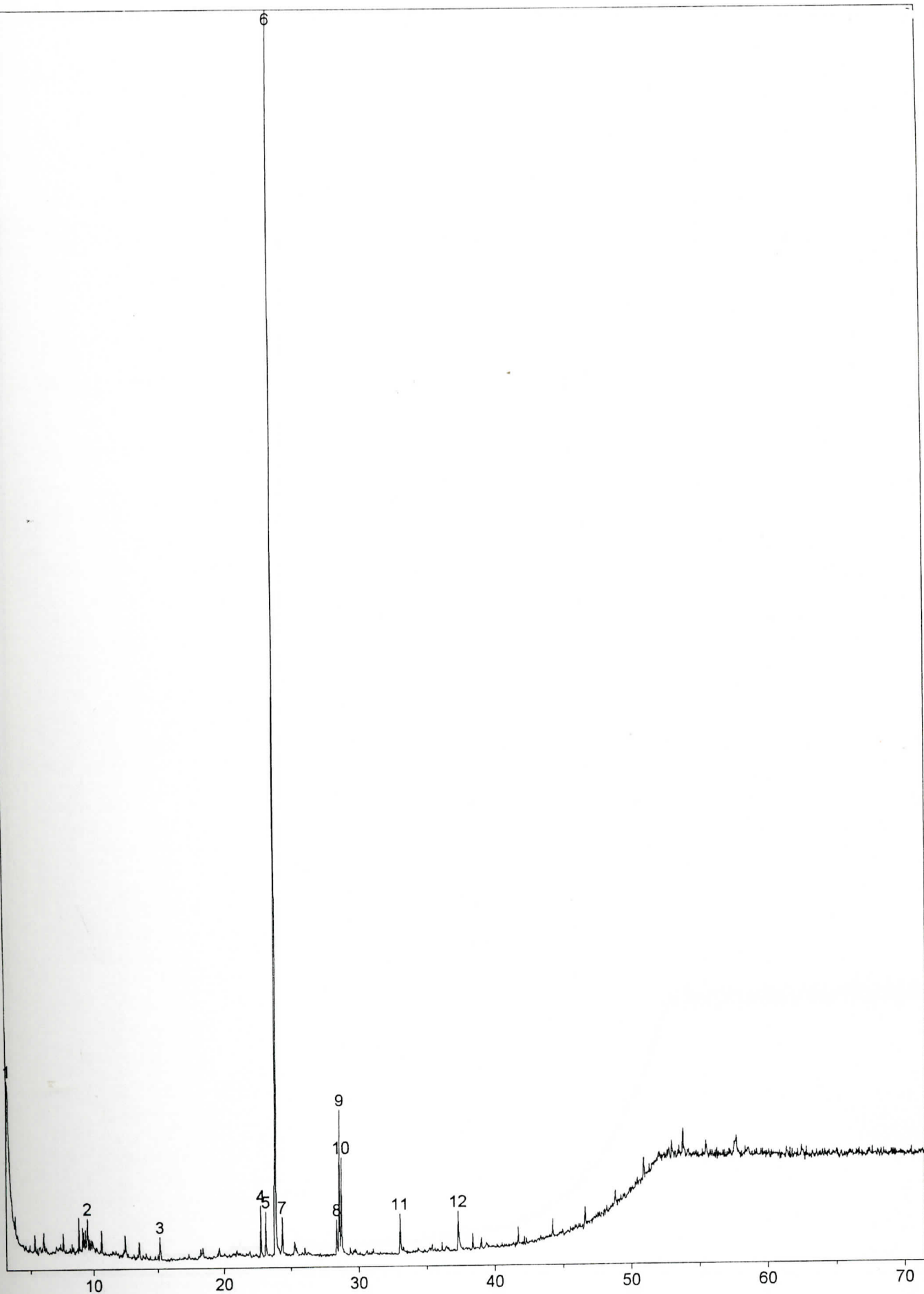


Figure (IV-2) chromatogramme du blanc du filtre

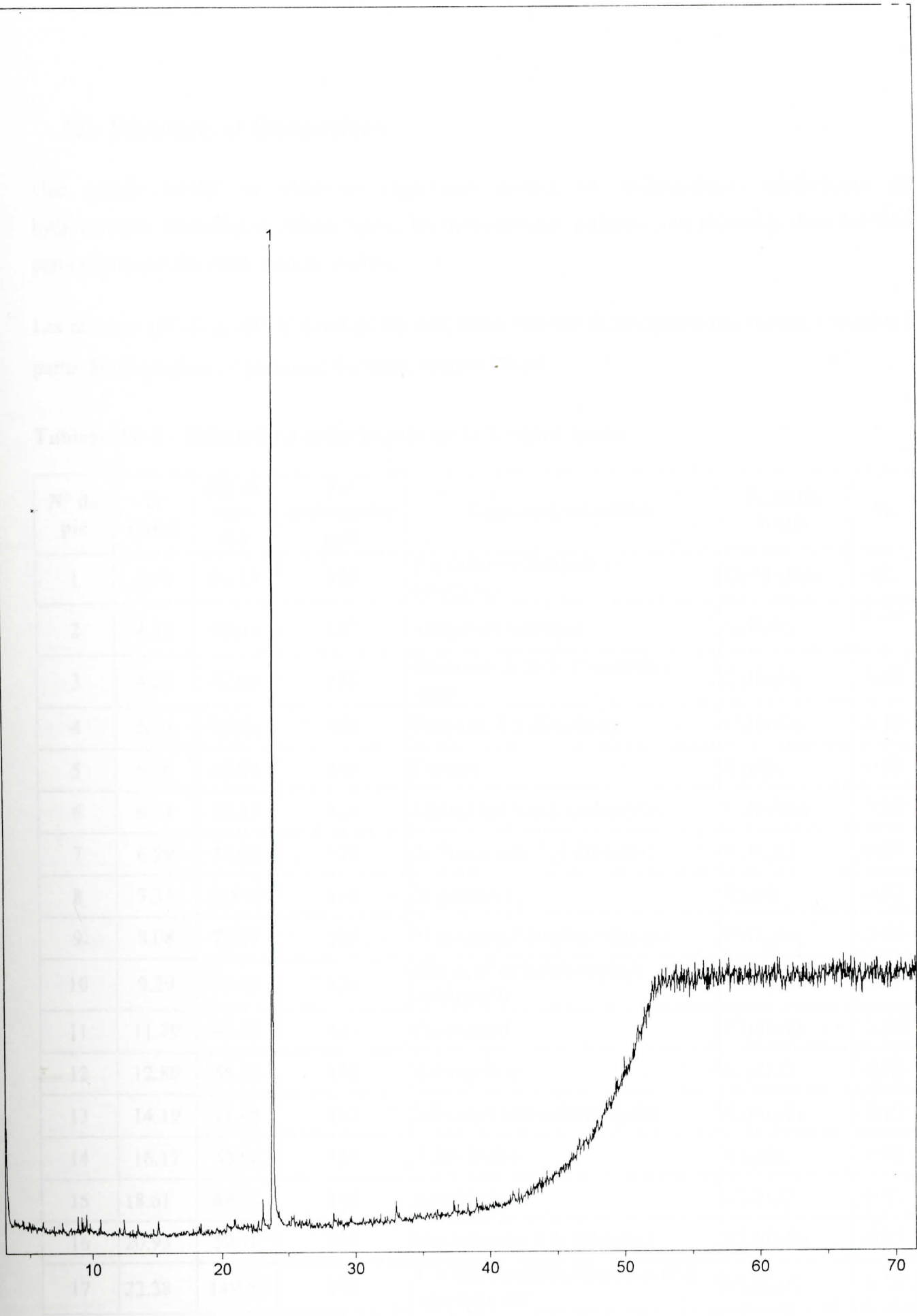


Figure (IV-3) chromatogramme du blanc de la verrerie

III. Résultats et Discussions

Une grande variété de composés organiques comme les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les hydrocarbures polaires sont retrouvés dans les fines particules issues des prélèvements étudiés.

Les tableaux (IV-2) et (IV-3) illustrent les différentes familles de composés organiques, identifiés à partir des filtres placés à proximité des deux voitures Diesel.

Tableau IV-2 : Echantillon collecté près de la Voiture neuve

N° de pic	Tr (min)	Pic de base m/z	Pic moléculaire m/z	Composés identifiés	Formule brute	%
1	3,90	91,15	220	2,4-Difluoro benzene 1-benzyloxy	C ₁₅ H ₁₃ FO ₃	0,53
2	4,11	43,05	102	Anhydride acetique	C ₄ H ₆ O ₃	1,33
3	4,28	43,05	130	Pentanoic acid 4- oxo-methyl ester	C ₆ H ₁₀ O ₃	1.69
4	5.05	75.05	104	Propane, 1.1 dimethoxy	C ₅ H ₁₂ O ₂	8.22
5	5.30	43.05	142	Decane	C ₁₀ H ₂₂	0.59
6	6.74	94.10	125	Methyl pyrrole-2-carboxylate	C ₆ H ₇ NO ₂	7.57
7	6.99	43.05	114	3- Pentanone, 2,4-Dimethyl	C ₇ H ₁₄ O	0.87
8	7.33	125.15	128	Naphtalene	C ₁₀ H ₈	0.92
9	8.08	72.05	102	N-Isopropyl ethylene diamine	C ₅ H ₁₄ N ₂	3.66
10	9.29	73.05	128	Silane,trimethyl (1-methyl 1propenyl)	C ₇ H ₁₆ S	1.33
11	11.79	43.05	186	Dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	2.56
12	12.80	55.05	168	2-Dodecène	C ₁₀ H ₂ O	0.72
13	14.19	71.05	102	2-Furanmethanol,tetrahydro	C ₅ H ₁₀ O ₂	2.59
14	16.17	55.00	168	5-Dodecène	C ₁₂ H ₂₄	1.46
15	18.61	43.05	198	tétradécane	C ₁₉ H ₄ O	0.83
16	20.93	57.10	268	Heptadecane 2.6- Dimethyl	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0.66
17	22.38	149.10	390	1.2- Benzenedicarboxylic acid di-isooctyl ester	C ₁₇ H ₁₆ O	1.57

18	22.5	57.10	156	Undécane	C ₁₁ H ₂₄	0.70
19	23.24	57.05		Dodecane 2,6	C ₁₅ H ₃₂	0.80
20	25.19	43.10	242	1- Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	7.57
21	26.38	73.10	284	1.3-Dioxolane 2 pentadecyl	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.83
22	29.65	43.05	256	1- Eicosanol	C ₂₀ H ₄₂ O	6.86
23	32.59	73.05	236	Mercaptoacetic acid ,bis (trimethyl silyl)	C ₈ H ₂₀ O ₂ Si ₂	1.34
24	33.87	43.05	214	Tetradecanol	C ₁₄ H ₃₀ O	4.84
25	34.96	149.10	390	Bis(2 etyl hexyl) phtalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	3.66
26	40.26	69.10	222	3,7,11 tridecatrienitrile,4,8,12- trimethyl	C ₁₆ H ₂₅ N	6.02
27	40.67	73.05	234	Ethane dioic acid,bis (trimethylsilyl) ester	C ₈ H ₁₈ O ₄ Si ₂	2.32
28	43.16	73.05	311	2.6-Dimethyl-3.4-bis (trimethylsilyl) oxymethyl pyridine	C ₁₅ H ₂₉ NO ₂ Si ₂	1.78
29	46.18	73.05	310	Tetrasiloxane decamethyl	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	1.59

Tableau IV-3 : Echantillon collecté près de la voiture vieille

N° de pic	Tr (min)	Pic de base m/z	Pic moléculaire m/z	Composés identifiés	Formule brute	%
1	7.33	125.15	128	naphtalène	C ₁₀ H ₈	0.60
2	9.30	73.10	88	Silane tétramethyl	C ₄ H ₁₂ Si	1.00
3	9.40	43.10	114	Hexanal,3-methyl-	C ₇ H ₁₄ O	0.30
4	11.43	99.15	128	2(3H)-Furanone5 ethylidihydro 5 methyl	C ₇ H ₁₂ O ₂	0.31
5	11.78	41.10	186	Dodécanol	C ₁₂ H ₂₆ O	1.68
6	12.27	43.10	158	2,4-Dimethyl3 pentanol acetate	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.49
7	12.99	43	81	2,5 hexanedione	C ₆ H ₁₀ O ₂	0.58
8	14.18	71	102	Furanmethanol,tetrahydro	C ₅ H ₁₀ O ₂	3.47
9	14.72	43.15	144	Octanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.38
10	16.17	55.10	168	Cyclopentane1-hexyl-3- methyl	C ₁₂ H ₂₄	1.97

11	16.32	57.15	268	Heptadecane 2,6 dimethyl	C ₁₉ H ₄₀	1.04
12	16.45	57.15	226	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	0.73
13	18.59	57.15	212	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	1.10
14	18.82	57.15	198	Tétradecane	C ₁₄ H ₃₀	1.15
15	19.32	73.15	146	Hexamethyl disilane	C ₆ H ₁₈ Si ₂	0.62
16	19.62	43	198	Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	0.33
17	20.19	149.15	278	Di-butyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	5.06
18	20.48	43.10	284	Nonadecanol	C ₁₉ H ₄₀ O	0.98
19	20.91	57.15	226	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	1.06
20	22.37	149.15	334	1.2 Benzene dicarboxylic acid, butyl octyl ester	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	1.42
21	22.91	73.10	132	Butane, 2,3 dimethoxy-2 methyl	C ₇ H ₁₆ O ₂	1.05
22	23.23	43.15	240	Heptadecane	C ₂₁ H ₄₄	1.02
23	25.19	43.15	242	1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	10.72
24	25.51	57.15	198	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	0.86
25	26.35	73.10	132	Butane, 2,3 dimethoxy-2 methyl	C ₇ H ₁₆ O ₂	1.14
26	27.74	57.15	282	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	0.99
27	29.58	73.10	150	Trimethyl (3,3 difluoro-2 propenyl) silane	C ₆ H ₁₂ F ₂ Si	1.09
28	29.66	43.15	270	1-Hoctadecanol	C ₁₈ H ₃₈ O	12.60
29	31.03	99.1	198	2H-Pyrene-2-one, 6-Heptyl tetrahydro	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	1.10
30	32.58	73.10	238	Silane, 9H-fluoro-9ytrimethyl	C ₁₆ H ₁₈ Si	1.37
31	33.89	43.10	284	Nonadecanol	C ₁₉ H ₄₀ O	15.31
32	34.02	43.10	128	4-Heptanone, 3-methyl	C ₈ H ₁₆ O	1.1
33	34.24	73.10	311	2,6-Dimethyl-3,4-Bis (triméthyl-silyloxyméthyl) pyridine	C ₁₅ H ₂₉ NO ₂ Si	0.56
34	34.70	57.15	186	1-Octanol, 2-butyl	C ₁₂ H ₂₆ O	1.25
35	34.97	149.15	390	Di-n-Octyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	4.58
36	35.44	73.10	296	Benzene acetic acid, 3-(triméthylsilyl)oxy-, triméthylsilyl ester	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ Si	1.87
37	35.89	44.10	114	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	0.29

38	35.98	43.10	282	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	0.29
39	37.06	73.10	311	2,6-Dimethyl-3,4-Bis(trimethyl siloxymethyl)	C ₁₅ H ₂₉ NO ₂ Si ₂	1.06
40	37.87	43.10	394	octaosane	C ₂₈ H ₅₈	0.67
41	38.14	73.10	296	Benzene acetic acid,3-(trimethylsilyl)oxy-trimethylsilyl ester	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ Si	1.87
42	38.57	57.15	146	1-Fluorononane	C ₉ H ₁₉ F	0.93
43	39.72	73.10	116	3-Pentanol,2,4-dimethyl	C ₇ H ₁₆ O	0.68
44	40.27	69.15	231	3,7,11-Tridécatrienitrile, 4,8,12-Trimethyl	C ₁₆ H ₂₅ N	2.46
45	40.67	73.10	310	Tetrasiloxane,decamethyl	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	1.88
46	46.15	73.10	236	Mercaptoacetic acid, bis (trimethylsilyl)	C ₈ H ₂₀ O ₂ S Si ₂	1.17
47	50.04	73.10	126	3,4-Dimethyl-5-Hexen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	1.20

L'analyse des rejets de pot d'échappement d'automobile Diesel (vieille et neuve) par GC/MS, en mode EI, sur une colonne apolaire (HP1) a permis de prédire l'existence d'une variété de composés organiques. L'identification est établie en combinant les ions moléculaires ($m/z=M$), les ions fragments ($m/z=M-1$) et les ions isotopiques ($m/z=M+1$).

Nous sommes parvenus à identifier 29 composés dans le pot d'échappement d'automobile Diesel (neuve) et plus de 47 composés dans le pot d'échappement de la voiture vieille (figures IV-4, et IV-5). Ce résultat montre bien qu'une voiture plus récente dégage nettement moins de polluants organiques qu'un véhicule plus âgé.

Les alcanes sont identifiés à partir de leurs ions fragments caractéristiques (figure IV-9, IV-14) : M-1 et leur pic de base à m/z 43 ou 57 ; ceux qui comportent plus de huit atomes de carbones présentent des spectres assez similaires [De Hoffmann 1994, [92] ; Silverstein 1996, [93] ; Fitson 1996, [94]].

Les alcanes qui composent, en général, le gazole (du n tridécano au heptadécane) sont retrouvés dans la plupart des rejets échantillonnés (voiture neuve et vieille). Ce résultat est conforté par la littérature qui montre que la composition des carburants gazole s'étend du n-nonane au n-héxacosane.

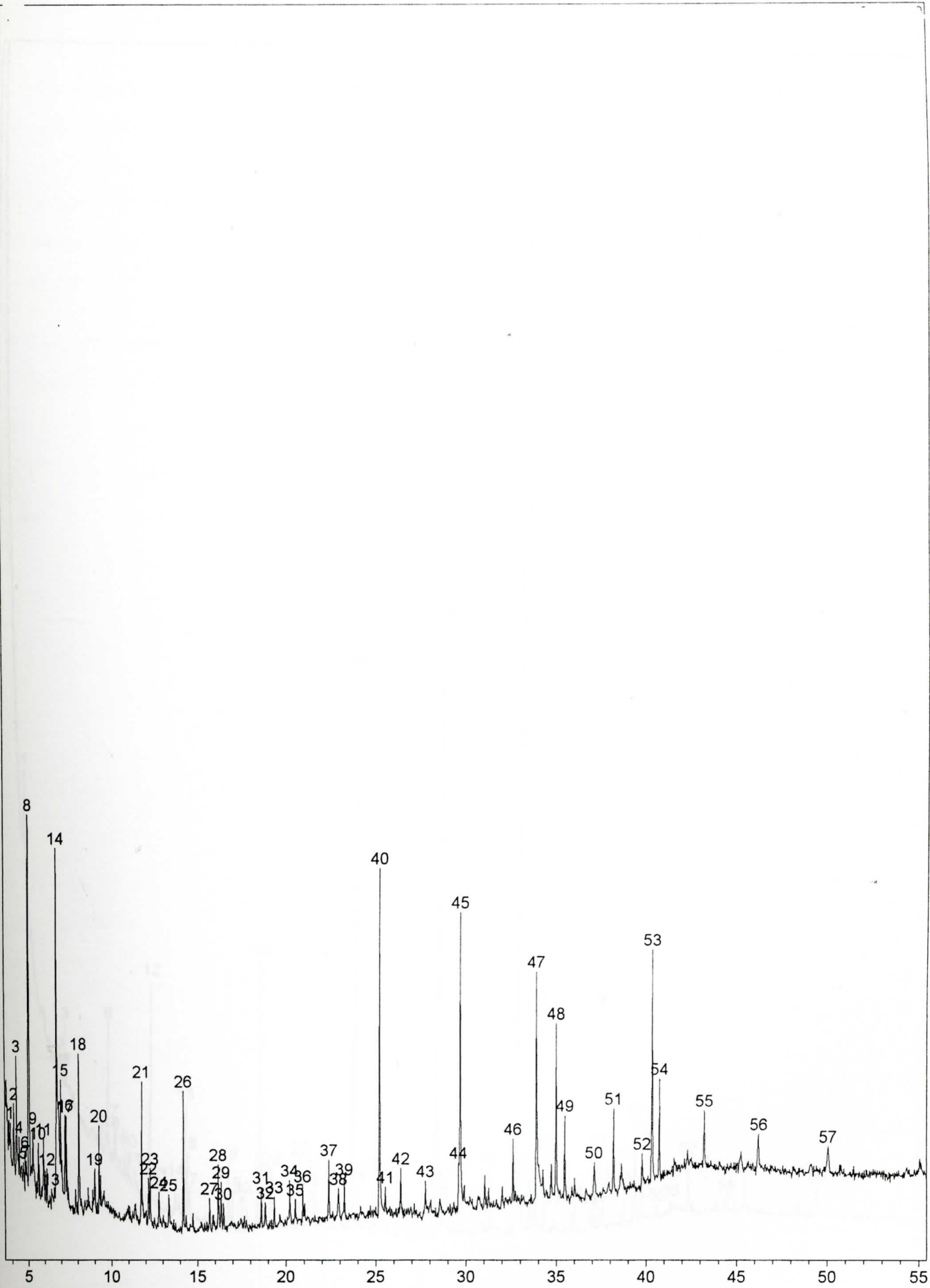


Figure (IV-4) chromatogramme de l'échantillon collecté près de la voiture neuve

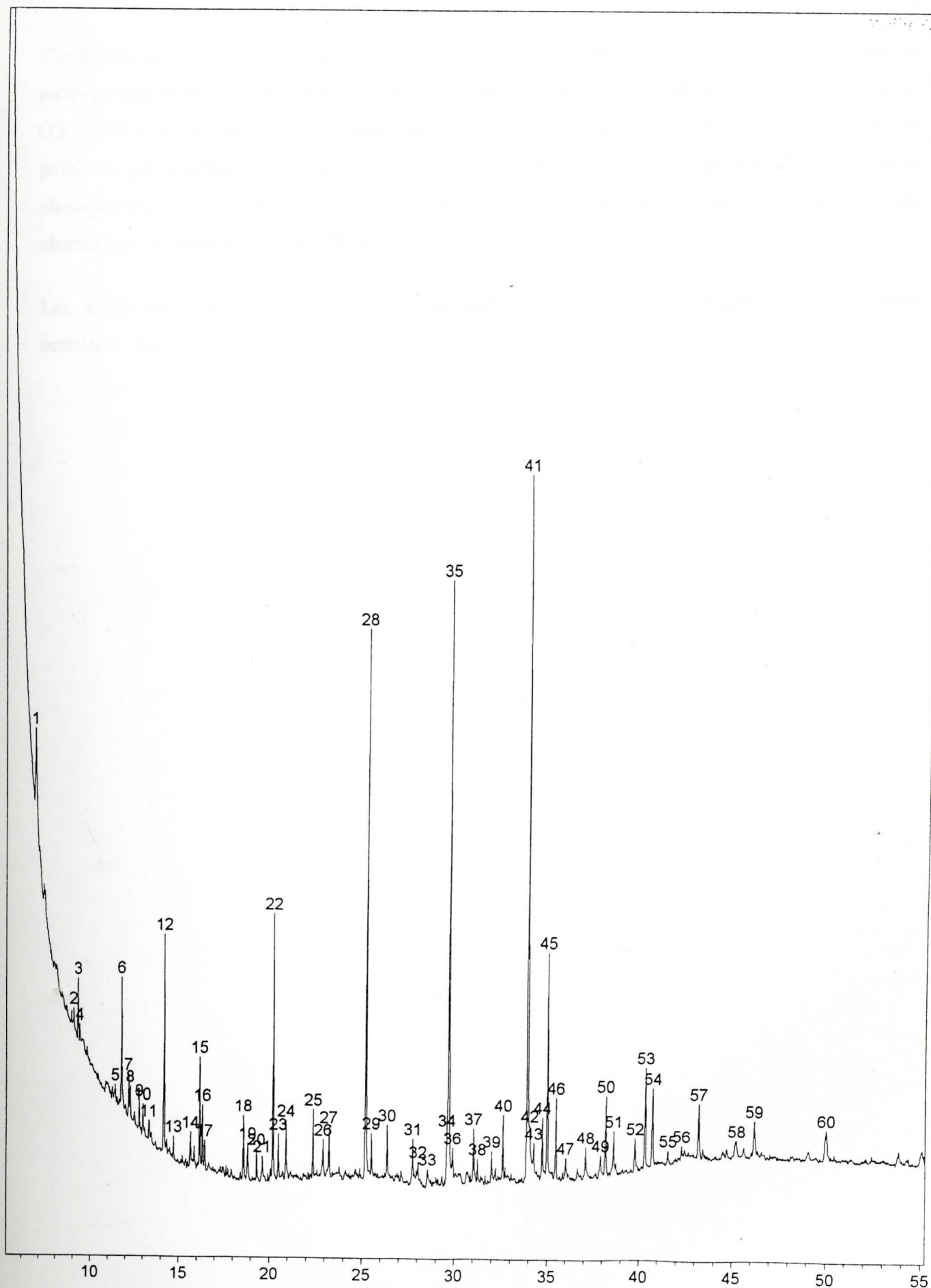


Figure (IV-5) chromatogramme de l'échantillon collecté près de la voiture
vieille

Conformément à la littérature (Yassa et Cecineto 1999, [95] ; [96]) , les résultats obtenus dans les prélèvements étudiés, montrent la présence de composés tels que les alcools (62.16%), les acides (13.70 %) et les cétones (4.53%), (tableaux IV-1, IV-2), (figures, IV-7, IV-8 , IV-10, IV-11, IV-13). Ces polluants qui constituent une fraction non négligeable des émissions et qui est très active photochimiquement (Schmitz 2000, [97] ; Doskey 1999, [98]) sont issus de la combustion partielle des alcanes (cas de véhicules de type Diesel).

Les composés aromatiques tels que le naphthalène (figure IV-9), l'acénaphthylène, le 2,4-difluorobenzène, , ont été identifiés à partir de leurs pics caractéristiques.

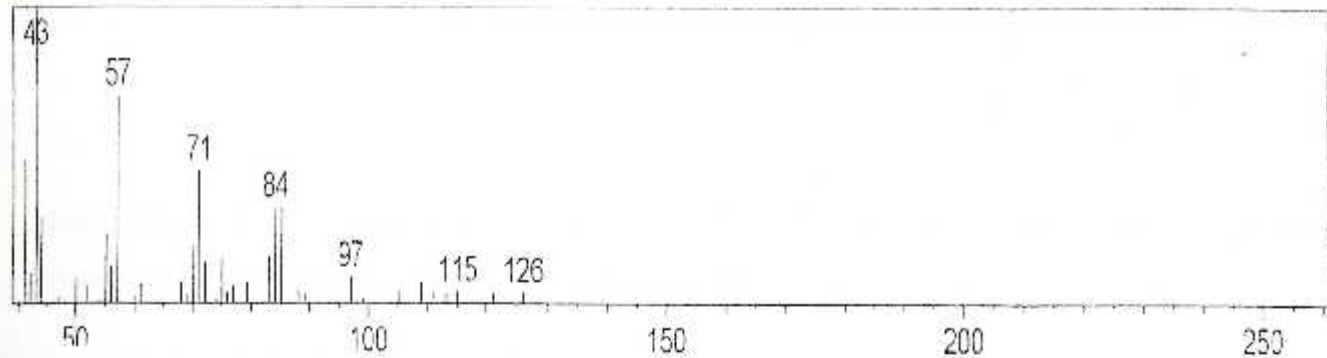


Figure (IV-9) spectre de masse du decane

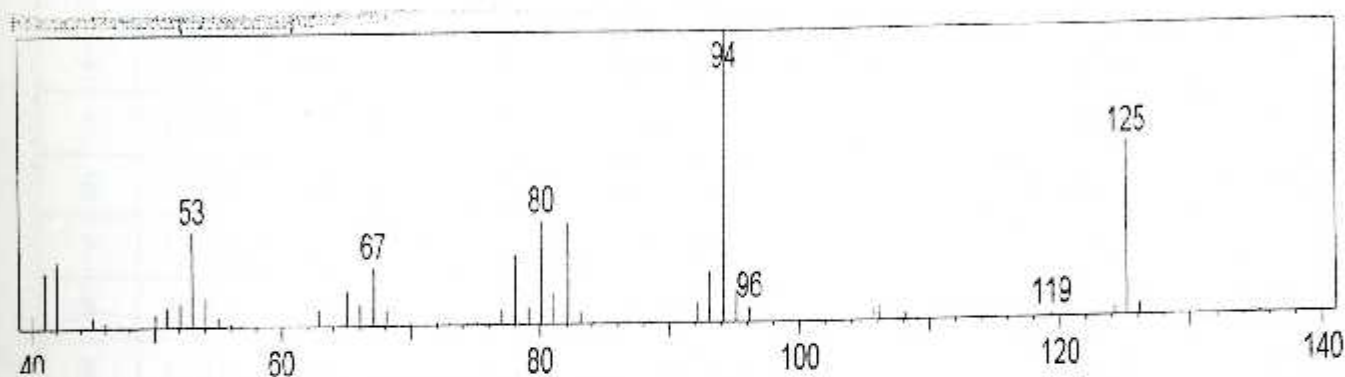


Figure (IV-10) spectre de masse du methyl pyrrole-2 carboxylate

Les tableaux (IV-4),(IV-5) illustrent respectivement les différentes familles de composés organiques identifiées dans les deux sites (tunnel des facultés et place Audin d'Alger).

Tableau (IV-4) : Echantillon collecté près du tunnel des facultés d'Alger

N° de pic	Tr (min)	Pic de base m/z	Pic moléculaire m/z	Composés identifiés	Formule brute	%
1	6,04	43	100	Hexane 3-methyl	C ₉ H ₂₀	0,78
2	8,84	43	198	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	0,89
3	9,13	43	156	Undecane	C ₁₁ H ₂₄	0,76
4	9,24	43	168	1-Nonene,4,6,8-Trimethyl	C ₁₂ H ₂₄	0,52
5	10,61	43	142	Decane	C ₁₀ H ₂₂	0,81
6	12,45	43	184	Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	0,79
7	13,53	43	170	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	0,95
8	14,74	77	76	Benzene	C ₆ H ₆	0,75
8	15,11	71	150	Butane,2Bromo-2-methyl	C ₅ H ₁₁ Br	2,07
9	18,38	43	226	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	0,86
10	19,62	43	156	Octane, 5-ethyl-2-methyl	C ₁₁ H ₂₄	0,61
11	20,41	43	128	Hexane,2,4-dimethyl	C ₈ H ₁₈	1,70
12	22,7	149	278	Di-butyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1,59
13	23,77	58	129	1-Dimethylaminohexane	C ₈ H ₁₉ N	13,11
14	25,25	57	242	1-Octanol,2 butyl	C ₁₂ H ₂₆ O	1,70
15	26,23	91	106	Ethyl benzene	C ₈ H ₁₀	0,99
16	28,30	57	268	Heptadecane,2,6-dimethyl	C ₁₉ H ₄₀	7,61
17	32,96	43	94	1-Octadecanol	C ₁₈ H ₃₈ O	11,17
18	34,30	43	114	2(3H)-Furanone,dihydro-4,4-dimethyl-	C ₆ H ₁₀ O ₂	0,98
19	36,05	73	296	Benzene acetic acid,3-(trimethylsilyl)-oxy	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ Si ₂	0,99
20	37,23	43	284	Nonadecanol	C ₁₉ H ₄₀ O	12,33
21	38,30	149	390	Di-n-Octyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	2,30

22	38,93	73	284	1,3-Dioxolane,2-pentadecyl	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1,38
23	41,19	207	207	Hexahydropyridine,1-methyl-4-4,5-dihydroxyphenyl-	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	1,80
24	42,60	119	134	Tert,butyl-benzène	C ₁₀ H ₁₄	0,80
25	43,61	105	120	1,2,3 trimethyl benzène	C ₉ H ₁₂	1,20
26	44,16	73	234	Ethanedioic acid,bis(trimethylsilyl) ester	C ₈ H ₁₈ O ₄	1,90
27	45,50	40	40	1- propyne	C ₃ H ₄	2,21
28	46,52	152	152	acenaphtylène		1,84
29	48,75	73	236	Trisiloxane,octamethyl	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	1,65
30	50,36	73	310	Benzene dicarboxylic acid,bis(trimethylsilyl)ester	C ₁₄ H ₂₂ O	0,33
31	50,8	73	310	Tetrasiloxane,decamethyl	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	1,55
32	51,95	43	252	9-cycloheptadecen-1-ol	C ₁₇ H ₃₂ O	1,14
33	52,32	253	270	1-Octanamine,N-nitroso-n-octyl	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ O	1,22
34	53,39	174	174	Benzene,1,2,3,4-tetramethyl-4-(1-methylethenyl)	C ₁₃ H ₁₈	0,93
35	53,68	57	126	5-Hepten-3-one,5-methyl-	C ₈ H ₁₄ O	7,25
36	57,38	57	210	Naphto1,2-bfuran,2,3-dihydro-2-(1-methylethenyl)-.	C ₁₅ H ₁₄ O	0,15
37	57,51	57	316	Benzene,hexadecymethyl-	C ₂₃ H ₄₀	3,62

Tableau (IV-5) : Echantillon collecté près de la place Audin

N° de pic	Tr (min)	Pic de base m/z	Pic moléculaire m/z	Composés identifiés	Formule brute	%
1	4,05	59,10	102	3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone	C ₅ H ₁₀ O ₂	2,07
2	4,70	41,05	166	2-Octene 1,1,2-trifluoro	C ₈ H ₁₃ F ₃	3,39
3	9,57	43,05	356	Hexadecanoic acid(2-phenyl-1,3-dioxolan-4-yl) methyl ester	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	0,40
4	10,1	73,15	130	Butane,2-methoxy-2-methyl-	C ₆ H ₁₄ O	0,40
5	15,14	71,15	102	2-Furanmethanol, tetrahydro	C ₅ H ₁₀ O ₂	0,83
6	22,31	43,10	254	1,1-Heptanediole diacetale	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	0,32
7	22,72	149,20	278	Dibutyl phtalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	2,54

8	23.80	58.10	129	N,N-Dimethyl-nhexylamine	C ₈ H ₁₉ N	17.10
9	25.27	57.10	156	Octane2,3,6-trimethyl	C ₁₁ H ₂₄	0.82
10	28.34	43.10	242	1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	11.72
11	31.04	57.10	282	Eiocosane	C ₂₀ H ₄₂	0.62
12	33.02	43.10	224	1-Hexadecene	C ₁₆ H ₃₂	16.98
13	33.26	57.15	212	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	0.28
14	34.35	99.15	114	2(3H)-Furanone,dihydro-4,4-dimethyl	C ₆ H ₁₀ O ₂	0.36
15	36.1	73.15	236	Trisiloxane,octamethyl	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	0.51
16	37.29	43.10	270	1-Octadecanol	C ₁₈ H ₃₈ O	20.33
17	38.11	57.10	146	1-Fluorenone	C ₉ H ₁₉ F	0.79
18	38.35	149.20	211	1,2-Benzendicarboxylic acid,3-nitro	C ₈ H ₅ NO ₆	2.13
19	42	43	312	Acetic acid,Octadecyl ester	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.77
20	43.67	69.15	231	3,7,11Tridecatricenenitrile,4,8,12-trimethyl	C ₁₆ H ₂₅ N	2.24
21	44.22	73.15	236	Mercaptoacetic acid,bis(trimethylsilyl)	C ₈ H ₂₀ O ₂ SSi ₂	0.87
22	50.88	73.15	311	2,6-Dimethyl-3,4bis(trimethylsilyloxymethyl)pyridine	C ₁₅ H ₂₉ NO ₂ Si ₂	0.90
23	52.02	43.10	364	2(1H)-naphtalenone	C ₁₂ H ₁₈ O	0.64
24	52.69	119	134	1.2.4.5-tetramethyl benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.80
25	53.47	174.2	286	Decanoic acid,2,2,3,3-tetrafluoropropyl ester	C ₁₃ H ₂₂ F ₄ O ₂	1.02

L'étude de l'atmosphère du tunnel des facultés et de la place Audin a conduit à des résultats représentatifs de la composition moyenne des émissions véhiculaires.

Au total 65 composés organiques allant du C₅ à C₂₄ sont identifiés dans les deux sites urbain d'Alger précités. Les hydrocarbures aromatiques et les aliphatiques saturés proviennent essentiellement des gaz d'échappements des différents véhicules[95].

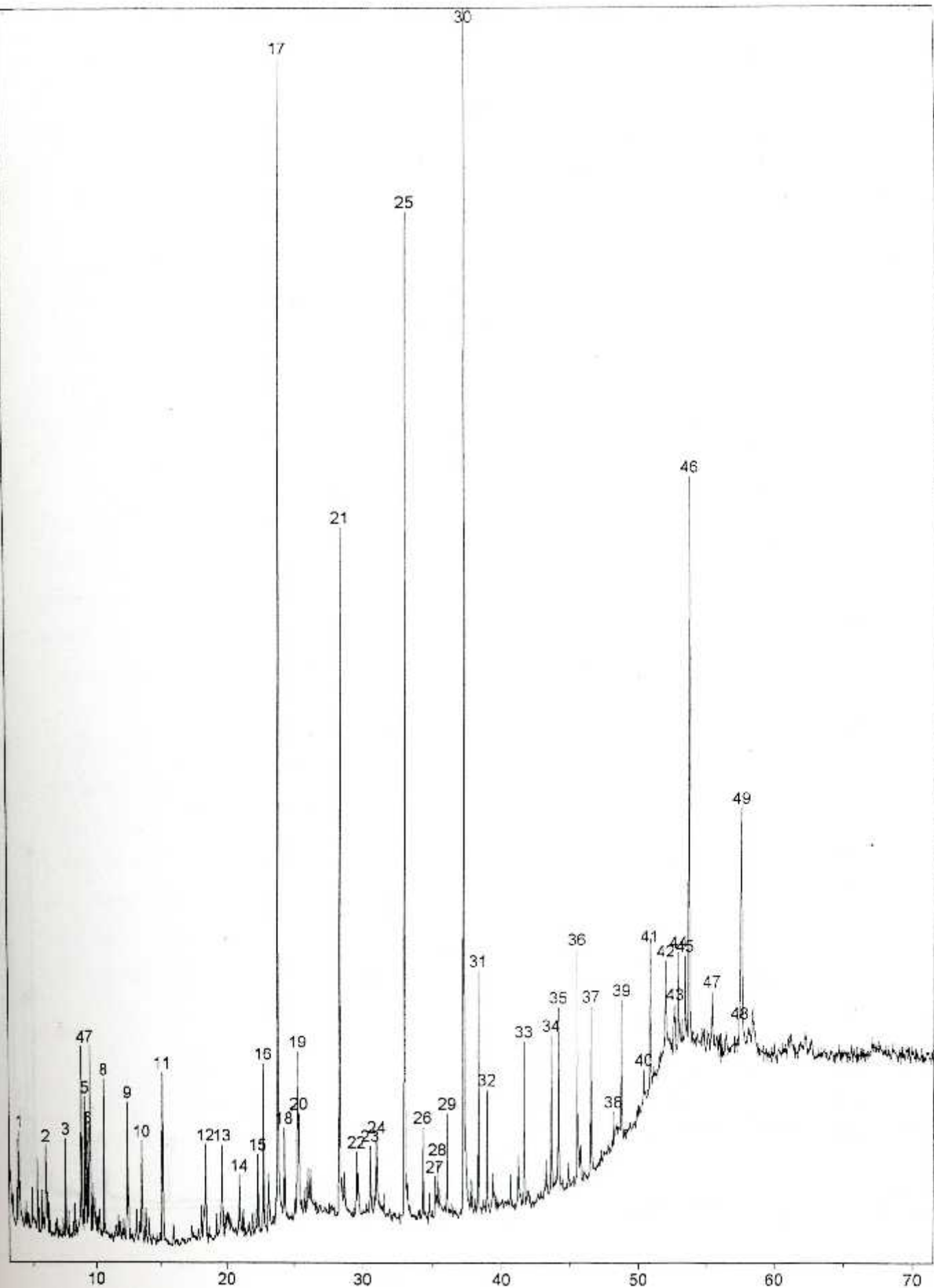


Figure (IV-15) chromatogramme de l'échantillon collecté près du site tunnel des facultés d'Alger

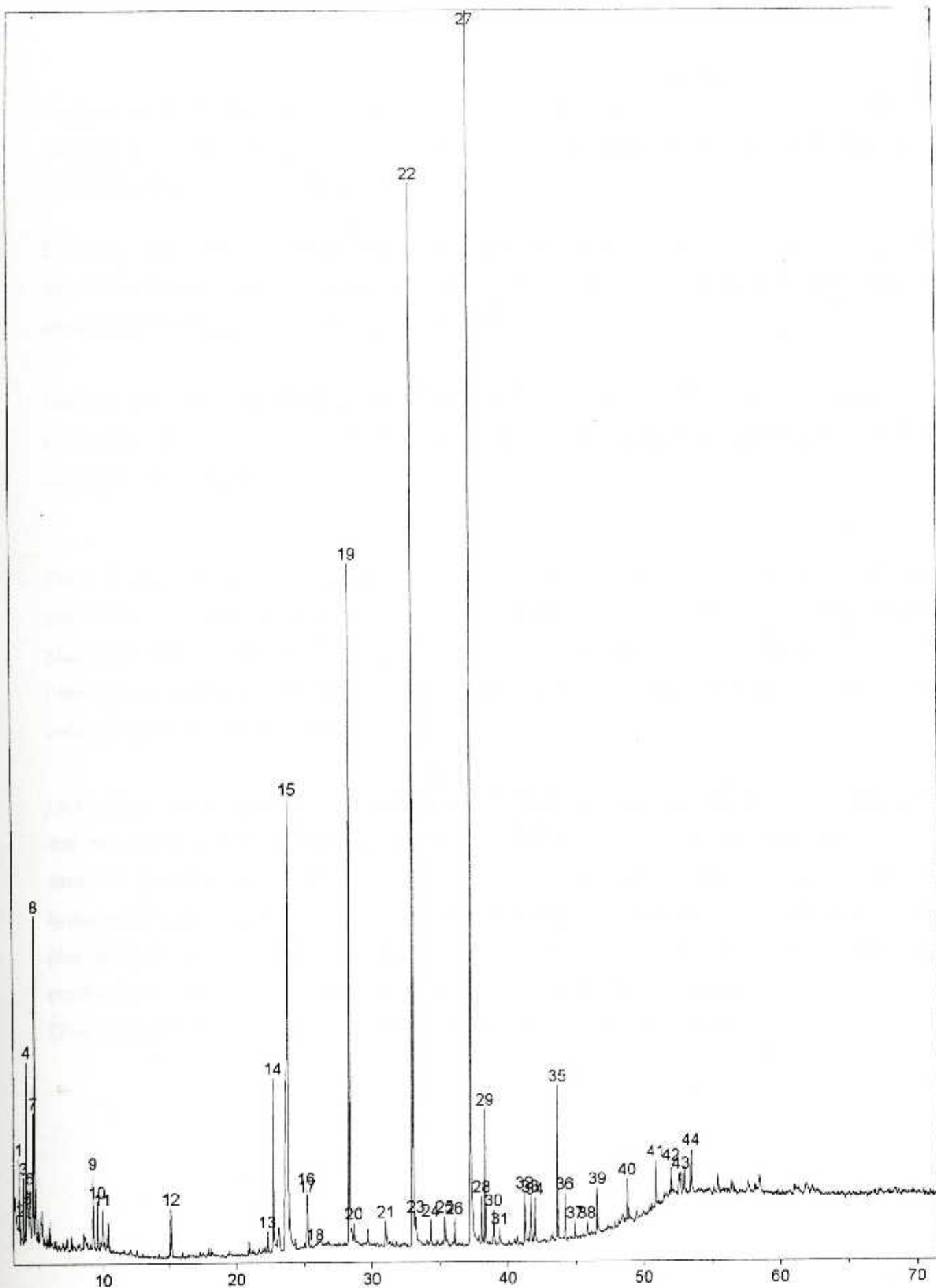


Figure (IV-16) chromatogramme de l'échantillon collecté près du site place¹¹²
 Audin

Le profil de n alcanes observé à Alger est similaire à celui caractéristique du trafic automobile, ce qui conduit à identifier ce dernier comme étant l'origine principale de la présence des hydrocarbures particuliers dans l'atmosphère algéroise.

Les alcanes sont identifiés à partir de leurs ions fragments caractéristiques : M-1 et le pic de base à m/z 43 ou 57 et ceux qui comportent plus de huit atomes de carbones présentent des spectres assez similaires [DeHoffmann [92] ; Silverstein [93] ; Pitson [94]].

Les ions moléculaires des alkyl benzènes sont situés à m/z : 92, 106, 120, 134 et leurs ions fragments sont à m/z : 50, 51, 52, 63, 65, 76, 77, 91, 105, 119 ; ils sont caractéristiques de cette famille de composés [92], [93],[94].

Dans le site de la place Audin, les composés oxygénés aliphatiques[95] et aromatiques proviendraient probablement de la combustion incomplète des carburants ou seraient de source photochimique(Yassa,Meklati2001,[99]) lors de la dégradation des émissions primaires (véhiculaires) par le radical (OH), par oxydation avec l'oxygène de l'air ou par ozonolyse, en présence d'ozone troposphérique.

La révélation des composés poly aromatiques nitrés, dans l'aérosol atmosphérique du site Audin, est due aux activités anthropogéniques(Paputa-Peck 1983,[100]).Ces composés n'étant pas présents dans les émissions directes, mais sont aussi issus des réactions atmosphériques entre les hydrocarbures aromatiques et les polluants photochimiques. Ces composés de dégradation s'avèrent plus toxiques et plus dangereux que les molécules mères([15],[19])et résultent des processus de combustion(Gibson1982,[101];Harris1984,[102]) et industriels (Oechme1982,[103]).

D'où des recherches sont menées pour évaluer leurs effets sur la santé humaine.

Le profil de n alcanes observé à Alger est similaire à celui caractéristique du trafic automobile, ce qui conduit à identifier ce dernier comme étant l'origine principale de la présence des hydrocarbures particuliers dans l'atmosphère algéroise.

Les alcanes sont identifiés à partir de leurs ions fragments caractéristiques : M-1 et le pic de base à m/z 43 ou 57 et ceux qui comportent plus de huit atomes de carbones présentent des spectres assez similaires [DeHoffmann [92] ; Silverstein [93] ; Fitson [94]).

Les ions moléculaires des alkyl benzènes sont situés à m/z : 92, 106, 120, 134 et leurs ions fragments sont à m/z : 50, 51, 52, 63, 65, 76, 77, 91, 105, 119 ; ils sont caractéristiques de cette famille de composés [92], [93],[94].

Dans le site de la place Audin, les composés oxygénés aliphatiques[95] et aromatiques proviendraient probablement de la combustion incomplète des carburants ou seraient de source photochimique(Yassa,Meklati2001,[99]) lors de la dégradation des émissions primaires (véhiculaires) par le radical (OH), par oxydation avec l'oxygène de l'air ou par ozonolyse, en présence d'ozone troposphérique.

La révélation des composés poly aromatiques nitrés, dans l'aérosol atmosphérique du site Audin, est due aux activités anthropogéniques(Paputa-Peck 1983,[100]).Ces composés n'étant pas présents dans les émissions directes, mais sont aussi issus des réactions atmosphériques entre les hydrocarbures aromatiques et les polluants photochimiques. Ces composés de dégradation s'avèrent plus toxiques et plus dangereux que les molécules mères([15],[19])et résultent des processus de combustion(Gibson1982,[101];Harris1984,[102]) et industriels (Oechme1982,[103]).

D'ou des recherches sont menées pour évaluer leurs effets sur la santé humaine.

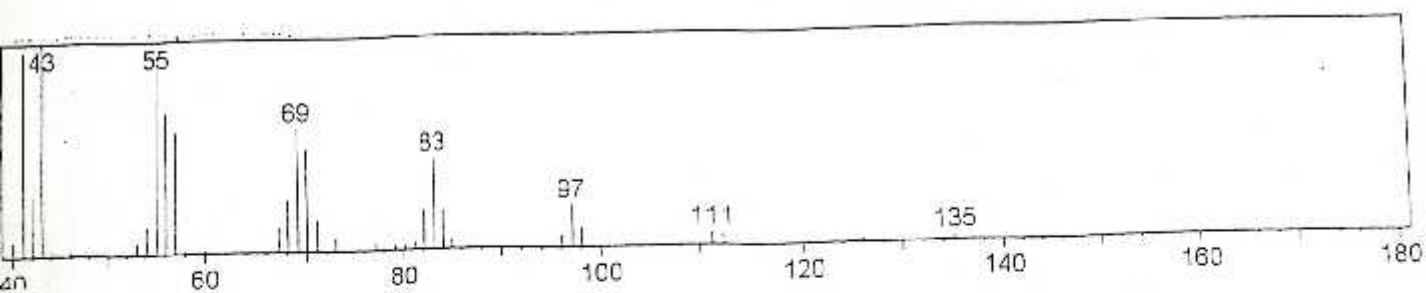


Figure (IV-11) spectre de masse du dodecanol

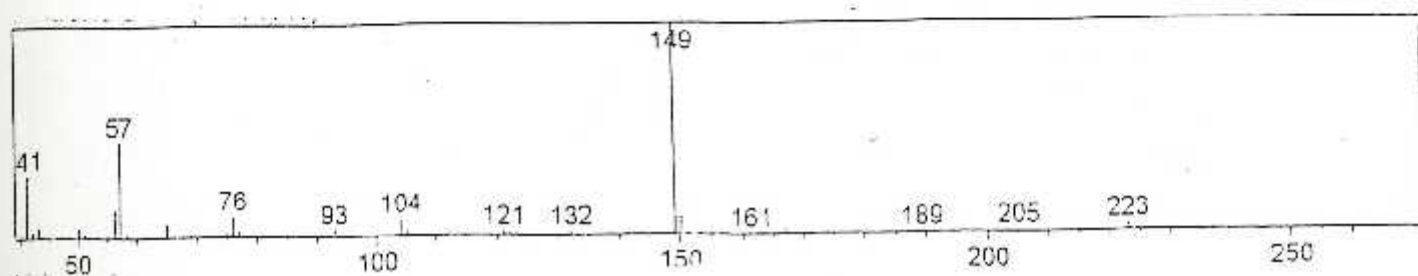


Figure (IV-12) spectre de masse du dibutyl phthalate

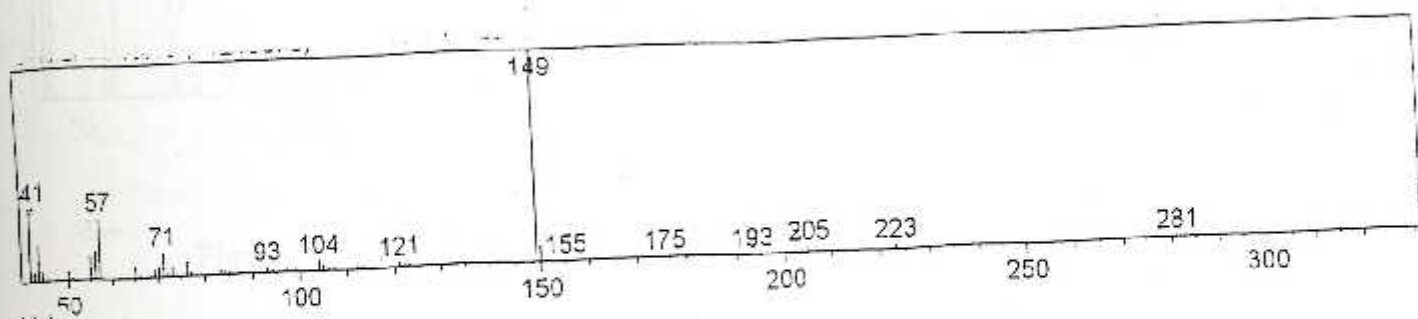


Figure (IV-13) spectre de masse du 1,2 benzene dicarboxylic acid butyl octyl ester

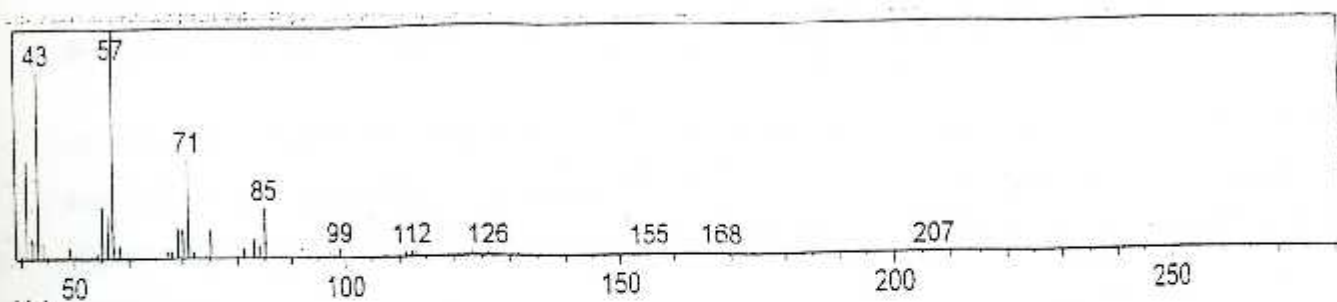


Figure IV-14 spectre de masse du heptadecane 2,6 dimethyl

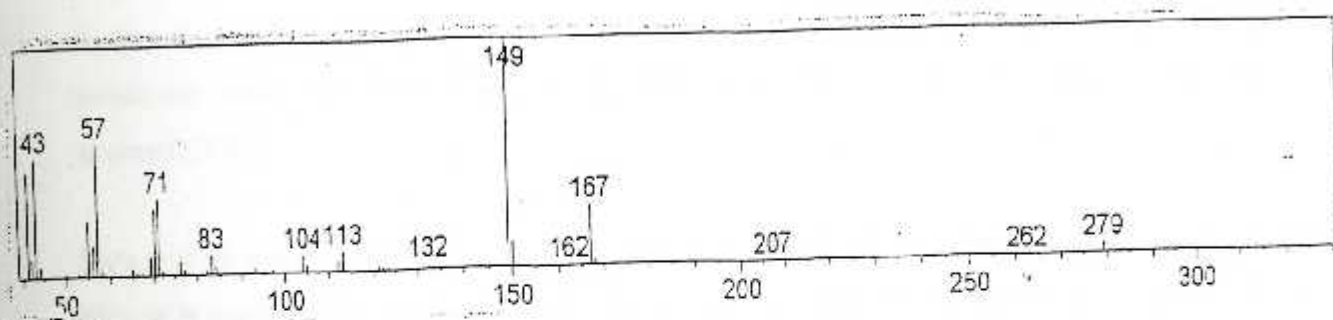


Figure (IV-17) spectre de masse du Di-n-octyl phthalate

Si nous examinons les histogrammes obtenus par GC/MS et qui représentent les pourcentages des familles des composés organiques, nous pouvons apporter les remarques ci-après :

Le site de la voiture neuve (figureIV-18), montre que les alcools prédominent (30,05%), viennent ensuite les esters qui marquent une quantité de 9,26 %. Les acides présentent aussi une quantité non négligeable (7,56%) tandis que les cétones, les alcènes et les aromatiques se trouvent en petite proportion.

Le site de la voiture vieille (figureIV-19) révèle aussi une plus grande présence des alcools (32,11%), suivie des aromatiques, des alcanes et des esters.

Les proportions des alcanes (11,09 %), des aromatiques (10,78%) et des esters (9,8%) sont assez élevées par rapport à celles du site de la voiture neuve. Les cétones et les alcènes sont aussi les familles de composés organiques les moins présentes dans cet échantillon.

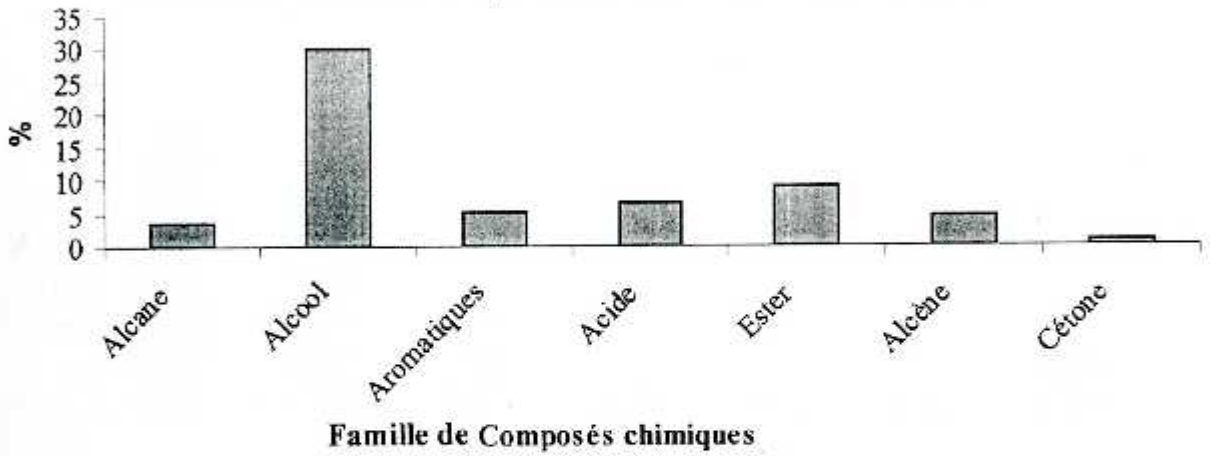
Le site du tunnel des facultés d'Alger (figureIV-20) présente une pollution diversifiée, la majorité des familles de composés organiques étant présente.

Les alcanes (35,66 %) constituent la fraction majoritaire, suivie des alcools (25,2 %), puis des aromatiques (11,71 %). Les alcènes et les esters se trouvent en faible quantité dans le site étudié.

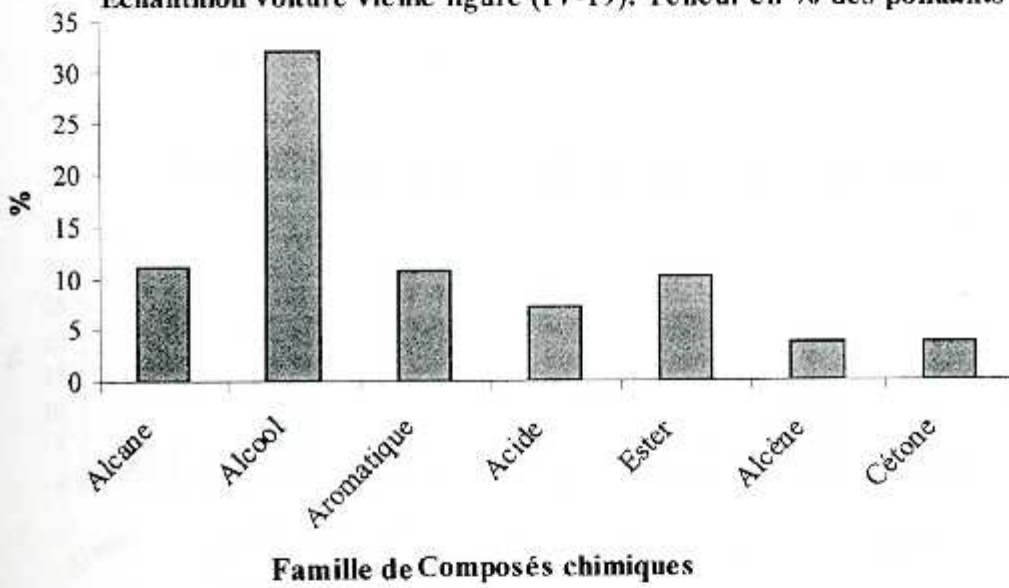
Dans le site de la rue Audin (figureIV-21), les alcools présentent la quantité la plus élevée des familles de composés organiques existants dans cet échantillon (32,37%) ; les composés oléfiniques constituent aussi une fraction non négligeable (22,61%) suivis des aromatiques (6,21%) et des alcanes (5,25%).

Dans tous les sites étudiés, on révèle une grande présence des alcools. Ces derniers peuvent être issus de la transformation photochimique de leurs précurseurs possibles (alcanes, alcènes) et de la combustion incomplète des carburants dans les moteurs des véhicules [99].

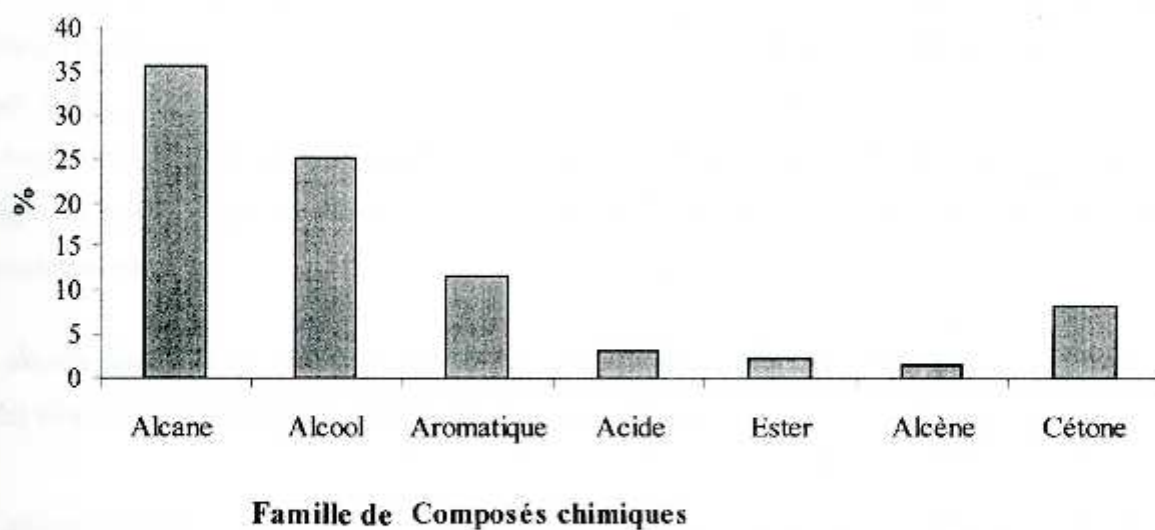
Echantillon voiture neuve figure (IV-18) : Teneur en % des polluants



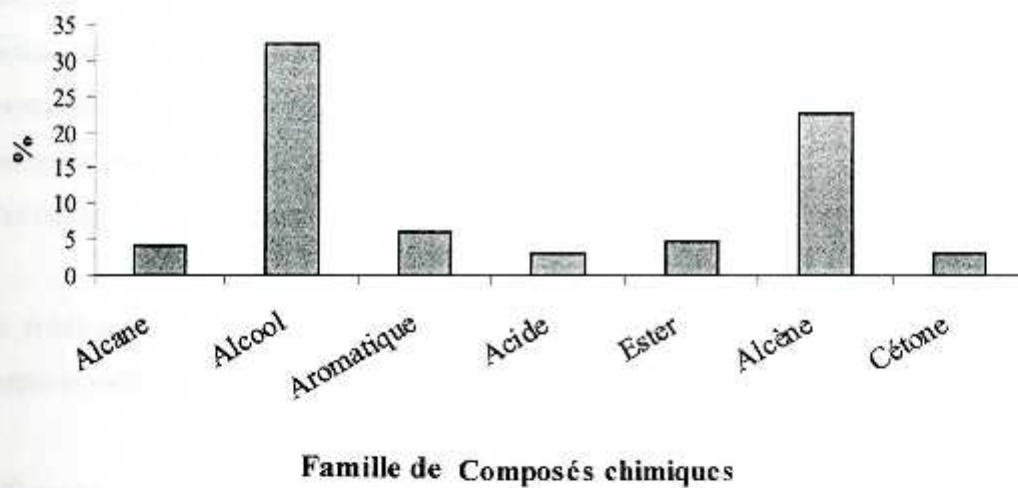
Echantillon voiture vieille figure (IV-19): Teneur en % des polluants



Site tunnel des facs (figure IV-20): Teneur en % des polluants



Site place Audin (figure IV-21): Teneur en % des polluants



IV. Conclusion

Une variété de composés organiques sont identifiés par GC/MS dans les rejets des pots d'échappement de deux voitures Diesel, récente (année 2002) et plus âgée (année 1995).

Les composés identifiés sont retrouvés pour la plupart, dans le tunnel des facultés et la place Audin d'Alger, ce qui confirme que le trafic automobile est la source essentielle des polluants organiques atmosphériques.

Les alcools dominant en grande partie les compositions en hydrocarbures. Il sont suivis des alcanes ou des alcènes, des aromatiques et des composés oxygénés.

Les milieux urbains étudiés, accuse une pollution très diversifiée en matière de composés organiques polaires et apolaires, compris entre C_6 et C_{24} et certains semblent dérivés, de ceux émis à proximité des véhicules.

Délibérément, dans cette fraction organique, nous n'avons pas cherché à étudier les HAP, car étant présents en très petite quantité et possédant des propriétés chimiques très réactives dans l'atmosphère, leurs pics correspondants sont très faibles et inexploitable. Il est très probable qu'on les retrouve sous forme de dérivés oxygénés et nitrés, cette voie de dégradation est très bien décrite par les modèles photochimiques [99].

Cette étude a fait l'objet du chapitre précédent en utilisant la technique de HPLC/UV et fluorescence qui reste le méthode de choix pour déterminer ces polluants à l'état de traces.

V. Microscope optique à réflexion

Cette étude est complétée par la microscopie optique à réflexion qui permet d'avoir, un ordre de grandeur, du diamètre moyen de cet aérosol urbain.

Nous avons effectué des mesures de prélèvement sur les deux sites étudiés : la place Audin et le tunnel des facultés.

V.1 Appareillage

V.1.1 Description du microscope optique

Le microscope optique est l'élément de base pour l'étude et l'observation des traces révélées. La lecture s'effectue par réflexion avec éclairage en lumière visible. Les pores apparaissent brillants dans un fond foncé.

Le microscope optique permet de localiser les pores avec une plus grande précision, de suivre leur forme, de mesurer leurs dimensions et de déterminer leur densité .

Lecture par analyseur d'image vidéo

Le système de lecture par analyse d'image vidéo, dont on dispose au laboratoire est composé de :

- un microscope optique
- une caméra CCD munie d'un tube de haute sensibilité
- un micro-ordinateur couplé à un moniteur vidéo, un lecteur de disquette
- une carte de traitement de l'image jouant le rôle d'interface entre la caméra et le micro-ordinateur.

L'ensemble connecté constitue le système de lecture avec ses périphériques de stockage des données et d'impression des résultats.

V.1.2 sites de prélèvement

Les prélèvements ont été réalisés sur les sites cités ci dessus

Place Audin : 4 heures d'exposition (figure IV-22)

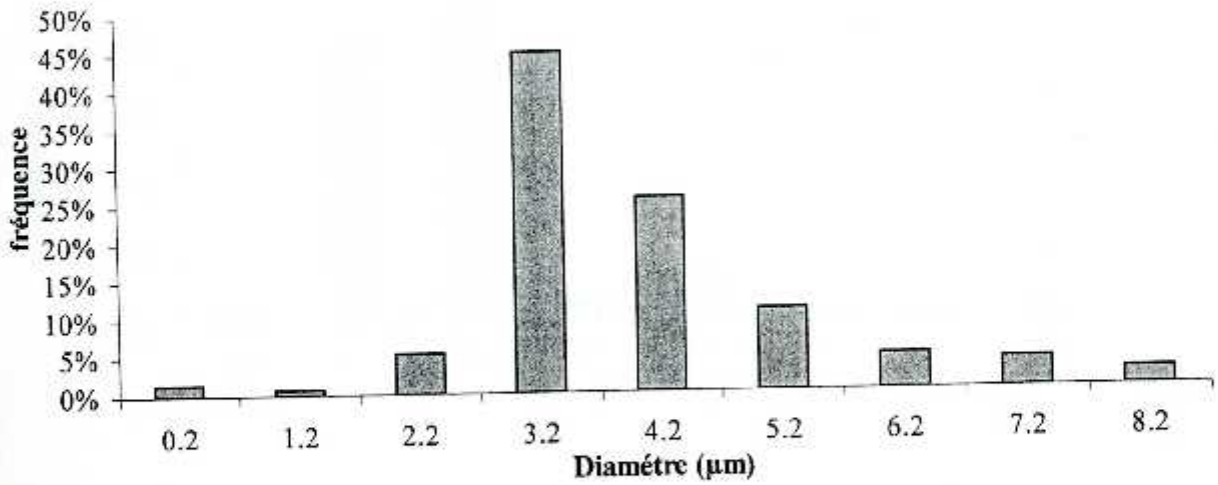
Tunnel des facultés d'Alger : 4 heures d'aspiration (figure IV-23)

1 heure d'aspiration (figure IV-24)

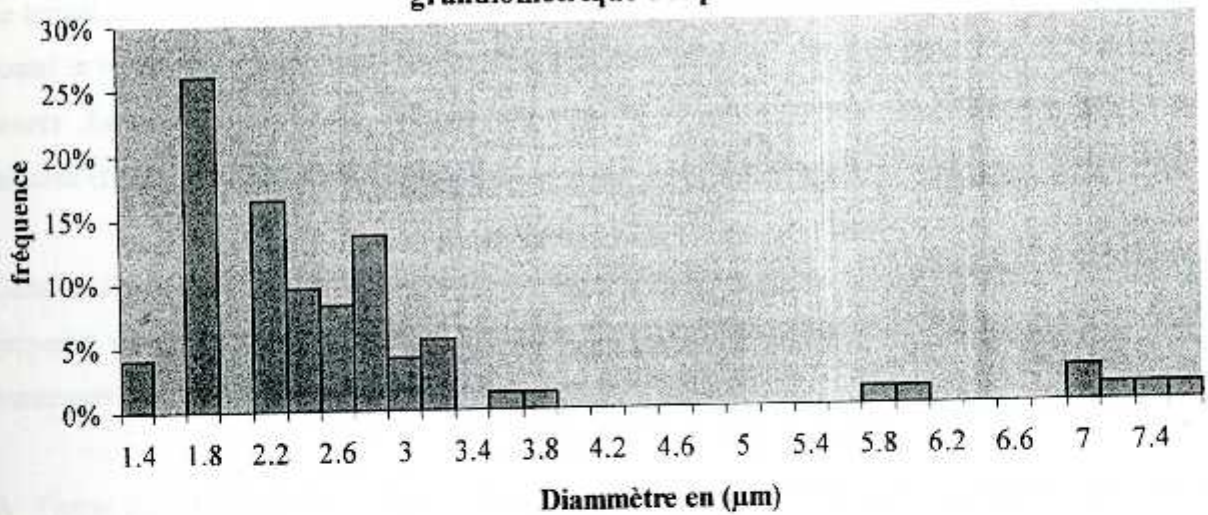
V.2 Résultats et discussions

Les histogrammes ci après (figures IV-22 ,IV-23,IV-24), illustrent la répartition granulométrique des particules, dans les trois sites cités ci-dessus.

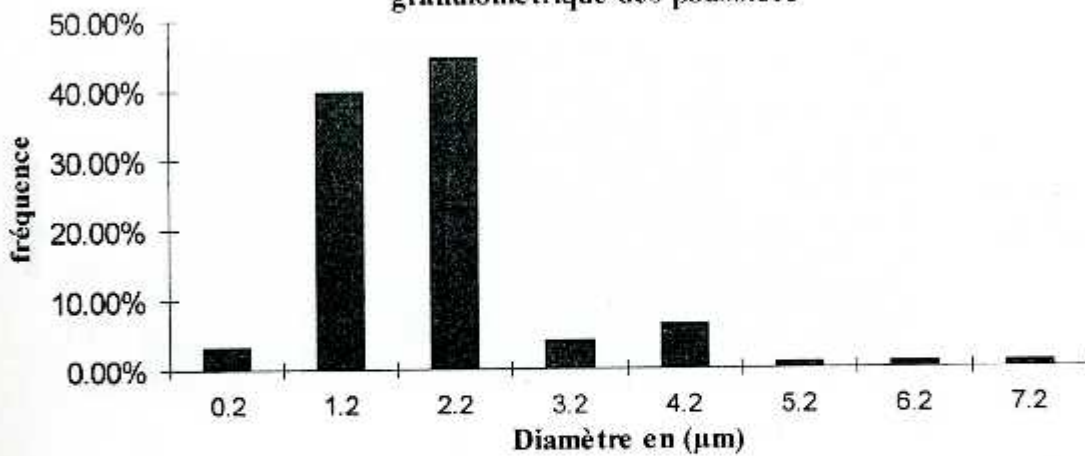
Site place Audin figure (IV-22) : Répartition granulométrique des poussières



Site tunnel des fcs (4 heures de prélèvement): figure (IV-23) répartition granulométrique des poussières



Site tunnel des facs (1 heure de prélèvement):figure (IV-24) Répartition granulométrique des poussières



Dans la place Audin, la majorité des poussières ont un diamètre moyen de 3,2 et de 4,2 microns. La courbe de Gauss correspondante (figure IV-25) donne un diamètre moyen centré sur 3,5 du fait de la présence de particules de 3 et de 4 microns.

Le tunnel de facultés subit une pollution particulière de diamètre moyen de 1 à 2 microns environ, quand le temps d'aspiration est de une heure et, de 1,4 à 3,2 microns pour une exposition de huit heures. La courbe de Gauss indique toujours un diamètre moyen de particules centré sur 3,5 microns (figure IV-26).

Cette analyse montre une agglomération des poussières après leur émission et une dimension moyenne de deux microns pour le tunnel et de trois microns pour la Place Audin. Il faut aussi remarquer que les particules émises sont de forme irrégulière.

A l'issue de ces résultats, il serait intéressant d'approfondir cette étude avec un appareillage qui permet de mesurer les $PM_{2,5}$, plutôt que les PM_{10} .

Une étude récente réalisée au laboratoire de pollution atmosphérique de l'université Paris VII et XII, a montré que les HAP lourds se fixent sur les petites particules et inversement les légers sont véhiculés par des poussières plus grosses.

figure(IV-25):Courbe de gausse du prélèvement au site place Audin

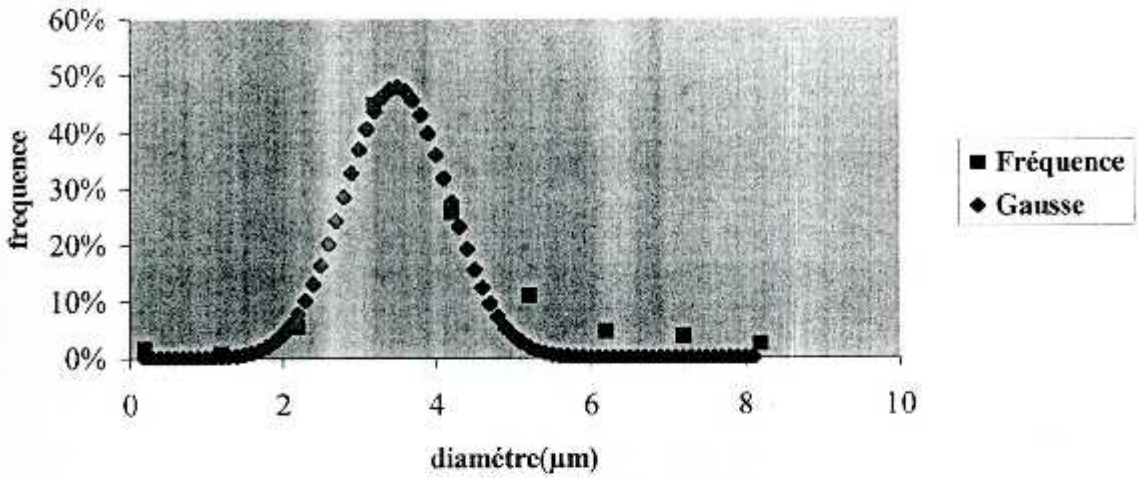
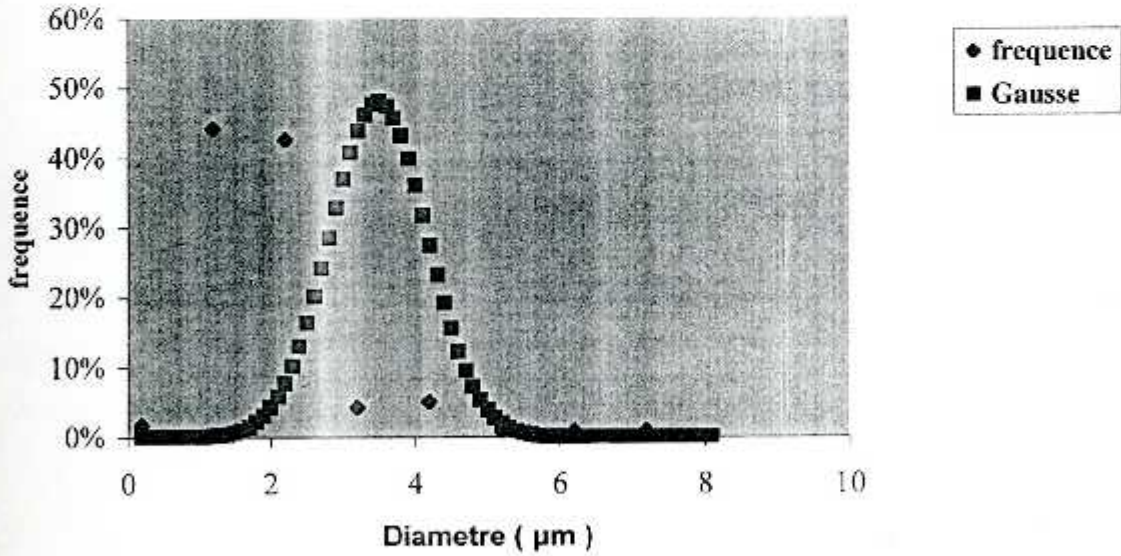


figure (IV-26):Courbe de gausse du prélèvement au site tunnel des facultés (1 heure d'exposition)



CONCLUSION
GENERALE

La pollution par les poussières est de plus en plus étudiée, en raison de leur caractère complexe (constituée de matière minérale et organique), et de leur granulométrie qui rend les particules respirables par l'homme et pouvant stagner dans les alvéoles pulmonaires. De plus, elles interagissent avec le rayonnement solaire et ont des répercussions sur la production d'ozone.

Ces particules véhiculent des polluants organiques dangereux pour la santé tels que les HAP que nous avons tenté d'étudier dans ce travail. Ces substances sont des fluorophores, donc facilement détectées à très basse concentration par la technique de fluorescence.

Les caractéristiques de la fluorescence synchrone rendent la détermination, des HAP dans un mélange, plus aisée. En effet la simplification du spectre, le rétrécissement des bandes spectrales, la contraction du domaine spectral et la réduction des perturbations Rayleigh font que cette technique fiable soit très sensible. Appliquée à la préparation d'échantillon d'HAP, issu de filtre communément employé dans les prélèvements atmosphériques, elle a permis de faire une étude comparative d'extraction.

La collecte des particules par le HVS présente des niveaux de pollution légèrement plus élevés, pour certains HAP, que ceux du montage mis au point au laboratoire.

Ce résultat n'est pas concluant car les teneurs varient toujours d'un prélèvement à l'autre. Cependant l'influence des variations saisonnières (été, hiver) est significative. Celle-ci a été précisée au moyen du HVS et la pollution par les HAP, est plus importante en hiver.

Un dispositif similaire, utilisé par A.BRASSEUR [87], à proximité des gaz d'échappement automobile, a conduit à des résultats semblables aux nôtres particulièrement pour le fluoranthène, le pyrène, le phénanthrène, l'anthracène et même le benzo(a)pyrène.

L'étude menée au moyen du dispositif réalisé au laboratoire, en comparaison avec celle de la littérature, a permis de montrer que l'utilisation d'une pompe performante délivrant des hauts débits ($26 \text{ L}\cdot\text{mn}^{-1}$), amène à des résultats aussi concluants que ceux du HVS. De plus, il a l'avantage d'être transporté sur tous les sites étudiés.

Une variété de composés organiques sont identifiés par GC/MS dans les rejets des pots d'échappement de deux voitures Diesel, récente (année 2002) et plus âgée (année 1995).

Les composés identifiés sont retrouvés pour la plupart, dans le tunnel des facultés et la place Audin d'Alger, ce qui confirme que le trafic automobile est la source essentielle des polluants organiques atmosphériques.

Les alcanes et les aromatiques dominent en grande partie les compositions en hydrocarbures. Il sont suivis des oléfines et des composés oxygénés. Les HAP, étant des constituants très réactifs dans l'atmosphère, leurs pics correspondants sont faibles. Il est très probable qu'on les retrouve sous forme de dérivés oxygénés et nitrés, cette voie de dégradation est très bien décrite par les modèles photochimiques [99].

Les milieux urbains étudiés, accuse une pollution très diversifiée en matière de composés organiques polaires et apolaires, compris entre C_6 et C_{24} et certains semblent dérivés, de ceux émis à proximité des véhicules.

A la lumière des résultats obtenus, on peut dire que l'air urbain d'Alger accuse une pollution très diversifiée par les particules. On retrouve toutes sortes de composés organiques, avec toutefois une dominance des alcanes, des aromatiques et des composés oxygénés, principalement les alcools. Les teneurs des principaux HAP (pyrène : 8.76 ng.m^{-3} ; benzo(a)pyrène : 1.9 ng.m^{-3} ; chrysène : 4.1 ng.m^{-3}) rencontrées dans l'air urbain d'Alger sont comparables à celles des villes européennes de même envergure et proviennent essentiellement du trafic automobile.

Ces polluants se dégradent dans l'atmosphère en donnant des composés oxygénés ou nitrés, d'où l'abondance de ce type de substances dans les particules.

Leur analyse obtenue par HPLC (munie d'un système de détection sensible qu'à ce type de composés) a permis de montrer que leurs concentrations sont plus importantes en hiver et que des substances cancérigènes comme le chrysène ou le benzo (a) pyrène sont présentes dans l'aérosol urbain.

Il serait intéressant d'analyser les HAP par HPLC couplée à la fluorescence synchrone pour atteindre des concentrations plus basses. A force d'être localisées dans les alvéoles pulmonaires, même à très faibles concentrations, ces substances sont hautement dangereuses lorsqu'elles sont respirées par l'homme. Ceci devrait inciter les autorités à multiplier les efforts en matière de lutte contre la pollution atmosphérique due à ce type de polluants .Pour cela ,des mesures réglementaires doivent être prises afin de réduire au maximum les niveaux de polluants toxiques et cancérigènes tels que les HAP.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Suess M.J. (1985). " Ambient air pollutants from industrial sources ". A Référence Hand book. Elsevier Sci. Publ. Amsterdam, 843 pages.
- [2] Nikolaou, K., Masclat, and Mouvier, G. (1984). " Source and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere – Critical review " The science of the total Environment, vol. 32, 103 – 132.
- [3] Masclat, and Mouvier, G. (1988) " La chimie atmosphérique des hydrocarbures aromatiques polycycliques. " Pollution atmosphérique, Janvier - Mars 1988, 25 - 31.
- [4] Storey, J.M.E., and Pankow, J. F. (1982) " gas particle partitioning of semi volatile organic compounds to model atmospheric particulate materials – I. Sorption to graphite, sodium chloride, alumina and silica particles under low humidity conditions." Atmospheric Environment, vol 26 A, 3, 435- 443.
- [5] Suarez, J. (1998) " Etude de l'aérosol urbain ", thèse université de Savoie, Chambéry.
- [6] Bjorseth, A (1983) Hand book of polycyclic Aromatic hydrocarbons, Marcel Dekker, INC, New York and Basel.
- [7] Aoudia. M.T, pollut atmos., 1991, 202 – 210
- [8] Aoudia. M.T., pollut atmos., 1994, 102 – 116
- [9] Yassa. N (2001), Caractérisation et quantification des composés organiques volatils et particulaires d'origine biogéniques et anthropogéniques dans l'atmosphère. Qualité de l'air de différents sites algériens. Thèse de doctorat de l'USTHB.
- [10] Rapport sur l'état de l'environnement, A:/ Environment – fichiers. Free, htm, 1997. 25-28
- [11] rapport du ministère de l'environnement (2002)
- [12] Ballaman R.(1994) . Moteurs diesels et santé 3eme Colloque international « transport et pollution de l'air » à Avignon, 6 - 10 juin 1994 . Actes INRETS n° 37 .
- [13] Schwartz, 1994a, Quenel, 1996, Dockery, 1994. Pollut. Atmos. d'origine automobile et la santé publique, 1996.
- [14] Butler, J.D and Crossley (1981) " Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons absorbed on soot particulates " Atmospheric Environment, vol 15, 1, 91 – 94.
- [15] Hayano, S., Jang- Ho, L., Furuya, K., Kikuchi, T. Someya, T., Oikawa, C, Iida, Y., (1985) " Formation of hazardous substances and mutagenicity of PAH produced during the combustion process in a diesel engine " Atmospheric Environment, vol, 19, 6, 1009-1015.
- [16] Arey, J., Zielinska, B. Atkinson, R. Winer, A.M., Ramdahl, T., and Pitts, N. (1986) " The formation of nitro PAH from the gas – phase reactions of fluranthene and pyrene with the OH radical in the presence of Nox " Atmospheric Environment, vol. 20, 12, 2339 - 2345.
- [17] Pitts, J.N., Atkinson, R., Sweetman, J.A., and Zielinska, B. (1985a) " The gas- phase reaction of naphthalene with N₂O₅ to form nitronaphtalenes " Atmospheric Environment, vol. 19, 5, 701 - 705.
- [18] Pitts, J.N, Zielinska, B., Sweetman, J.A., Atkinson, R., And Winer, A.M. (1985 b). "Reactions of absorbed pyrene and perylene with gaseous N₂O₅ under simulated atmospheric conditions " Atmospheric Environment, vol. 19, 6, 911 - 915.
- [19] Pitts J.N., (1987) " Nitration of gaseous polycyclic aromatics hydrocarbons in simulated and ambient urban atmospheres: a source of mutagenic nitroarenes." Atmospheric Environment, vol. 21, 12, 2531 - 2547.

- Hydrocarbons", *Environmental science and technology*, Vol. 14, 71 – 79.
- [39] Bettes, W.E., Floysand, S.A., and Kvinge, F. (1992). "The influence of diesel fuel properties on particulates emissions in European cars" SAE 922 190, 1144 – 1164
- [40] Rantanen, L., Mikkonen, S., Nyland, L., Kociba, J., Jappi, M., and Nyuland, N.O. (1993). "Effect of fuel on the regulated, unregulated and mutagenic emissions of diesel engines". SAE 932 686, 1074 – 1090.
- [41] Kerminen, V., Makela, T.E., Ojanen, C.H. (1997). "Characterization of the particulate phase in the exhaust from a diesel car". *Environmental Science and Technology* Vol. 31, 1883 – 1889.
- [42] Steiner, D., Burtsher, H., and Gross, H. (1992). "Structure and disposition of particles from a spark-ignition engine." *Atmospheric Environment*, Vol.26A 6, 997 – 1003.
- [43] Leonardi, A., Burtsher, H., and Siegmann, C. (1993) "Size dependant measurement of aerosol photoemission from particles in diesel exhaust." *Atmospheric Environment*, Vol. 27A , 8, 1251 – 1254.
- [44] Fitz,D.R., Lokensgarde, D. M., and Doyle. G.J. (1984). "Investigation of filtration artifacts when sampling ambient particulate mater for mutagen assay". *Atmospheric Environment*, Vol 18,1, 205 – 213.
- [45] Beckmann, C., Israel, G., And Mollenhauwer, K. (1989) "Artifact formation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons during diesel soot sampling on teflon coated glass fiber filters ." *Journal of aerosol science*, Vol. 20, 8, 1385 – 1388.
- [46] Ramdahl, T. (1983), "Polycyclic aromatic ketons in environmental samples". *Environmental Science and Technology* Vol 17 , 666 – 670.
- [47] Korfmacher, W.A., Wehry, E.L., Mamantov, G., and Natusch, D.F.S. (1980). "Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapor adsorbed on coal fly ash ". *Environmental Science and Technology* Vol 14 ,9, 1094-1099.
- [48] Kamens, R. M., Guo, Z., Fulcher, J.N., and Bell, D.A. (1988). "Influence of humidity, sunlight and temperature on the day time decay of polycyclic Aromatic Hydrocarbons on atmospheric soot particles". *Environmental Science and Technology* Vol 22 , 103–108.
- [49] MC. Dow, S.R., Vartianen, M.M., Sun, Q., Hong Y., Yao, Y and Kamens ,R.M. (1995). "Combustion aerosol water content and its effects on polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity". *Environmental Science and Technology* 29 ,7, 791 – 797.
- [50] Kennaway, E.L., and Heiger, I (1930). "Carcinogenic substances and their fluorescence spectra ". *Br. Med. J.* 1044.
- [51] Leogarziandia, E. (1998). "Caractérisation chimique de la matière organique gazeuse et particulaire due aux moteurs diesels, à l'émission et dans l'air ambiant". Université de Paris VII.
- [52] Appel, B. R., Tokywa, Y., and Kothny, E.L. (1983) "sampling of carbonaceous particles in the atmosphere" *Atmospheric Environment*, volume 17,9,1787-1796.
- [53] Mc Dow, S.R., and Huntzicker, J.J., (1990). "vapor absorption artifact in the sampling of organic aerosol: face velocity effect". *Atmospheric Environment*, Vol 24 A ,10, 2563 – 2571.
- [54] Chan, T.L., and Lawsan, D.R., (1981). "Characteristics of cascade impactors in size determination of diesel particles". *Atmospheric Environment*, volume 15,5, 1273 –1279.

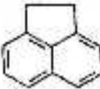
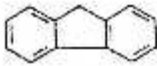
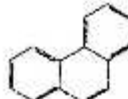
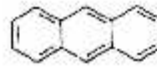
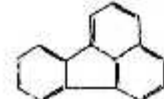

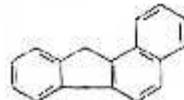
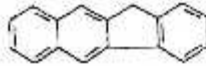
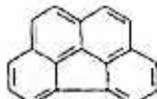
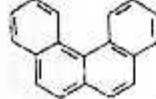
- [55] Hering, S., Gundel, L., and Daisey, J.M., (1997). "A microslot impactor for organic aerosol sampling". *Journal of aerosol science* vol. 28, 7, 1283- 1290.
- [56] Chatot, G., Castegnaro, M., Roche, J.L., and Fontanges, R. (1971). "Etude comparée des ultra sons et du soxhlet dans l'extraction des hydrocarbures polycycliques atmosphériques". *Analytica Chimica Acta*, vol. 53, 259 – 265.
- [57] Nowicki, H. G., Keida, C. A., Devine R. F., Current, V. (1979) "Identification of organic compounds solvent extracted from paper and glass soxhlet thimbles."
- [58] Masclet, Nikolaou, K., and Mouvier, G. (1982). "Optimisation d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse des hydrocarbures poly aromatiques dans l'air sur des prélèvements d'une heure". *Pollution Atmosphérique*, Juil – Sept 1982. 175 – 184.
- [59] Letellier, M., Budzinski, H., Garrigues, and Wise, S. (1996/1997). "Focussed microwave – assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in open cell from reference materials (sediment, soil, air particulates) ". *Spectroscopy* vol. 13, 71 – 80.
- [60] Letellier, M., Budzinski, H. (1999). "Microwave – assisted extraction of organic compounds" *Analisis*, vol. 27; 259 – 271.
- [61] D'silva, A., Laughlin, S.K., Weeks, S.J., and Buttermore, W.H. (1990). "Destruction of polycyclic aromatic hydrocarbons with ultra sound ". *Polycyclic Aromatic Compounds*, vol. 1, 3, 125.
- [62] Cautreels, W., and Vancanwenberghe, K. (1976). "Determination of organic compounds in airborne particulate mater by gas chromatography mass spectrometry". *Atmospheric Environment*, Vol 10, 447 – 457.
- [63] Leogarziandia, E. (1995). "Prélèvement et analyse de la matière organique en phase particulaire à l'air ambiant ". DEA. Université de Paris VII.
- [64] Pointet, K., Renou Gonnord, M.F., Millet, A., and Jaudon. (1997). "Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in diesel engine combustion by GC/MS". *Bulletin de la société de chimie française*. 134. 133- 140.
- [65] Major, R.E., (1991). *IC / GC*, 9/1, 16 – 20.
- [66] Person, A., Lopez, B and Masclet (1987). Méthode de mesure dans l'environnement des polluants non réglementés d'origine automobile. *Pollution Atmosphérique*. 225 – 235.
- [67] Chiu, C. P., Lin, Y.S., and Chen, B.H., (1997). "Comparaison of GC-MS and HPLC for overcoming matrix interferences in the analysis of PAHS in smoked food". *Chromatographia*, vol. 44 9/10 497- 504.
- [68] Wise, S.A., Hilpert L.R., Byrd G.D., and May W.E. (1990) "comparaison of liquid chromatography with fluorescence detection and gas chromatography/mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples" *Polycyclic aromatic Compounds*, Vol, 1-2, 81-98.
- [69] Santana, J.J., Rodriguez and Padronsonz, C. (2000) "Fluorescence techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Marine environment: An overview *Analisis*, N° 8, 710 - 717.
- [70] Vandermenten, J.H., Buckley, D.E., Levy, E.M., Long, B.F.N., McLaren, P., Wells, P.G. *Mars. Poll bulletin* 1979 10 / 8 / 222.
- [71] .Santana, J.J., Sosa, Z. A. Fonso, A., Gonzalez, V. *Fresenius, J. Anal. chemistry* 1990 337. 96.
- [72] Rubio, S., A. Gomez-Hens and Valcarcel. *Anal.chem.* 57(1985), p1101

- [73] AndradeEvoa, A., Vasques Blanco E., Lopez Mahia, P., Munategin Horenzo, S. and Prada Rodriguez (1998). "Simultaneous determination of 11 polycyclic aromatic Hydrocarbons (PAHs) by second- derivative synchronous spectrofluorimetry considering the possibility of quenching by some PAHs in the mixture ". Analyst
- [74] Miller, J.S., (1999) "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by spectrofluorimetry ". Analytica Chemica Acta. Vol 388, 27 – 34.
- [75] La fluorescence et ses applications analytiques en pharmacie (Ouvrage Ch B Airando A. Gayate –Sorbier)
- [76] Paul (1995) "la fluorescence synchrone" thèse de doctorat en pharmacie ,Paris VI.
- [77] G.Guilbaut (1993), "practical fluorescence" ouvrage ,new york
- [78] Loyd, J.B.F. analyst 1980. 105, 97.
- [79] Vo –Dinh. T, and Martinez. P.R. 1981, Analytica Chimi Acta. Vol 215, 13.
- [80] Baudot, P.H., Viriot, M.L., André J.C., J.Y. Jesequel, M. Lafontaine. ,(1991). " Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons by synchronous fluorescence spectrometry. Application to occupationnel health". Analisis19, 85- 87.
- [81] Klingenberg.H., " Automobile exhaust emission testing measurement of regulated and unregulated exhaust gas components, Exhaust emission test". 1996.
- [82] Yassa. N., "Caractérisation et quantification des composés organiques volatils et particulaires d'origine biogéniques et anthropogéniques dans l'atmosphère : qualité de l'air de différents sites algériens ". Thèse de doctorat, Université U.S.T.H.B Alger 2001.
- [83] B.R.T. Simonet, Mar. Chem, 1977, 5 , 443 – 464.
- [84] Bayona.J.M.,Casellas.M.,Fernandez.P,Solnas.A.M.et Alaiges.J.,(1994) ,chemosphere 29,441-450.
- [85] WHO, Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH). Dans: Air Quality Guidelines for Europe, WHO Regional Publications, European Series N° 23. World Health Organisation, Geneva, 1987, 105 – 117.
- [86] Fernandes. M. B., Brickus. L.S.R., Moreira. J.C et Cardeso. J.N., Rev. Environ. Health, 1999, 14 , 145- 157.
- [87] Brasseur.A.(1999)"Développement d'une méthodologie pour l'étude de l'évolution chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques associés aux particules issues de combustion-gas particulier des particules diesel " thèse de doctorat ,université de Paris VII.
- [88] Mc Murry, H. , and Crojean,D.(1985) " Photochemical formation of organic aerosol growth laws and mechanisms " Atmospheric Environment, Vol. 19, 9, 1445 – 1451.
- [89]P.Malet et H.Cahier. " L'aérosol atmosphérique caractéristiques physico chimiques". Analisis Magazine 1998, 26, N° 9.

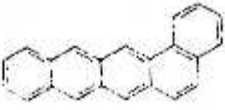
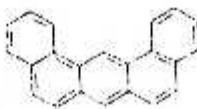
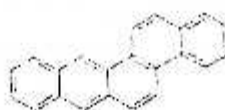
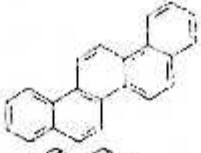
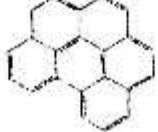
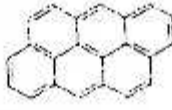

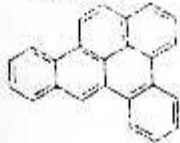
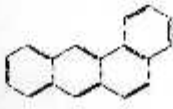

- [90] rapport de l'organisation national de contrôle technique des travaux publics sur la RN1.
- [91] Wise, S.A., Sander, S.C., and May, W.E. (1993) "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography". *Journal of chromatography*, vol 642, 329-349.
- [92] De Hoffman, E. Charrette, J. Roobant, V.S. (1994), *Spectrometrie de masse*, Masson Ed.
- [93] Silverstein B.M., G.C. Bassler, T.C. Morell "Spectrometric identification of organic compounds" 5th edition, Wiley et sous Ed. 1996.
- [94] Fiston, B.S., Larsen, C.N. McEwen, "Gas chromatography and Mass spectrometry a practical guide" Academic Press lind, Ed. U. K., 1996.
- [95] Yassa. N., Meklati. B.Y., Cecinato A. ,pollution atmosphérique, 1999, octobre-décembre(164), 93-102.
- [96] K. Na. Y. P. Kim , J.KOSE, 2000, 16 (E2), 69 – 77.
- [97] Shmitz, T.D. Hassel, Weber. F.J. *Atmosph; Environm.* 2000, 34, 4639 – 4647.
- [98] Doskey. P.V., Fukui, Y., Sultan. M., Al-maghraby, A., Taher, A. J. *Air et waste Manage Associa.* 1999, 49, 814 - 822.
- [99] Yassa, N., Meklati. B.Y., Cecinato A., Brancaleoni.E, Frattoni.P. *Atmospheric Environment*, 2001, Vol.35, 787 – 801.
- [100] M.C.Paputa-Peck, R.S.Marano, D.schetzle, T.L. Riley, C.V. Hampton, T.J. Prater, L.M.Skewes, T.E Jensen, P.H. Ruchle, L.C. Bosch et W.P.Duncan, *Anal.chem.*, 1983, 55, 1946-1954.
- [101] Gibson, T.L., *Atmosph. Environ.* 1982, 16 , 2037 – 2040.
- [102] Harris, W.R., Chess, E.K., Okamoto.D., Rensen. J. F. Et Later.D.W, *Environ. Mutagen.*, 1984, 6, 131 – 144.
- [103] Oechme M., Mano.S, et Stray , H. J. *high resol. Chromatogr.communi* 1982, 5, 412 – 423.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Liste de quelques Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques - Leur structure, leur masse moléculaire et leur point d'ébullition.

Structure	IUPAC nomenclature (synonyms)	Molecular weight	Melting point (°C)	Boiling point (°C) ⁷⁶⁰
	Acenaphthene Naphthyleneethylene	154.21	96	279
	Fluorene 2,3-Benzindene Diphenylenemethane	166.23	117	295
	Phenanthrene o-Diphenyleneethylene	178.24	100	340
	Anthracene	178.24	218	342
	Fluoranthene Idryl 1,2-Benzacenaphthene Benzo[jk] fluorene Benz[a]acenaphthylene	202.26	111	375
	Pyrene Benzo[def] phenanthrene	202.26	156	404
	Benzo[a] fluorene 11H-Benzo[a] fluorene 1,2-Benzofluorene Chrysofluorene	216.29	180	413
	Benzo[b] fluorene 11H-Benzo[b] fluorene 2,3-Benzofluorene Isanaphthofluorene	216.29	209	402
	Benzo[ghi] fluoranthene	226.28	149	432
	Benzo[c] phenanthrene 3,4-Benzophenanthrene	228.30	66	

Structure	IUPAC nomenclature (synonyms)	Molecular weight	Melting point (°C)	Boiling point (°C) ⁷⁶⁰
	Chrysene 1,2-Benzophenanthrene Benzo[a]phenanthrene	228.30	256	448
	Benzo[b]fluoranthene 2,3-Benzofluoranthene 3,4-Benzofluoranthene Benz[e]acphenanthrylene	252.32	168	481
	Benzo[j]fluoranthene 7,8-Benzofluoranthene 10,11-Benzofluoranthene	252.32	165	480
	Benzo[k]fluoranthene 8,9-Benzofluoranthene 11,12-Benzofluoranthene	252.32	216	480
	Benzo[e]pyrene 4,5-Benzopyrene 1,2-Benzopyrene	252.32	179	493
	Benzo[a]pyrene 1,2-Benzopyrene 3,4-Benzopyrene Benzo[def]chrysene	252.32	178	496
	Perylene peri-Dinaphthalene	252.32	274	
	Indeno[1,2,3-cd]pyrene o-Phenylene-pyrene	276.34	164	
	Dibenz[a,c]anthracene 1,2:3,4-Dibenzanthracene Naphtho-2',3',:9,10-phenanthrene	278.36	206	
	Dibenz[a,h]anthracene 1,2:5,6-Dibenzanthracene	278.36	267	
	Acenaphthylene	152.21	93	270 d

Structure	IUPAC nomenclature (synonyms)	Molecular weight	Melting point (°C)	Boiling point (°C) ⁷⁶⁰
	Dibenz[a,i]anthracene 1,2:6,7-Dibenzanthracene 1,2-Benzonaphthacene isopentaphene	278.36	264	
	Dibenz[a,j]anthracene 1,2:7,8-Dibenzanthracene α,α'-Dibenzanthracene Dinaphthanthracene	278.36	197	
	Benzo[b]chrysene 1,2:6,7-Dibenzophenanthrene 3,4-Benzotetraphene Naphtho-2',1':1,2-anthracene	278.36	294	
	Picene Dibenzo[α,γ]phenanthrene 3,4-Benzochrysene 1,2:7,8-Dibenzophenanthrene	278.36	368	519
	Benzo[ghi]perylene 1,12-Benzoperylene	276.34	278	
	Anthanthrene Dibenzo[def,mno]chrysene	276.34	264	
	Coronene Hexabenzobenzene	300.36	439	525
	Dibenzo[a,e]pyrene Dibenzo[a,e]pyrene	302.38	233	
	Benz[a]anthracene 1,2-Benzanthracene Tetraphene 2,3-Benzophenanthrene Naphthanthracene	226.30	167	435 sub
	Triphenylene 9,10-Benzophenanthrene isochrysene	228.30	199	425

Key: d = decomposes ; sub = sublimes

LISTE DES ABREVIATIONS

Al : Aluminium

Ca : calcium

CO : monoxyde de carbone

COV : composé organique volatil

FID : détecteur à ionisation de flamme

GC/MS : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques

H C : hydrocarbure

HPLC : chromatographie en phase liquide à haute performance

HVS : High volume sample (préleveur grand volume)

ITD : détecteur à ion trappe

K : Potassium

L. min : litre par minute

Mn : Manganèse

mole. l⁻¹ : mole par litre

NO₂ : dioxyde d'azote

OH : hydroxyles

PM₁₀ : Matière particulaire de diamètre moyen <10µ m

PM_{2,5} : Matière particulaire de diamètre moyen < 2.5µ m

POM : Matière organique particulaire.

Pb : plomb

Si : silicium

SM : spectrométrie de masse

SO₂ : dioxyde de soufre.

TSP : Particules totales en suspension

UV : spectroscopie ultraviolette.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 :Evolution des consommations en carburants et des charges de pollution automobiles (tonnes) entre 1995 et 2001 sur l'ensemble du pays.....	9
Tableau I-2: Valeurs recommandées pour les particules en suspension.	10
Tableau I-3: Emission aux U.S.A de HAP par différentes sources anthropiques	15
Tableau I-4: Pouvoir cancérogène des HAP.	22
Tableau I-5: Polluants prioritaires désignés par l'agence EPA (Environment Protection Agency).....	23
Tableau I-6: Temps de rétention des 16 HAP désignés prioritaires par l'EPA obtenu par HPLC / Fluorescence et par GC/MS.....	34
Tableau II-1: Principales caractéristiques des HAP.....	56
Tableau II-2 : valeurs de $\Delta\lambda$	57
Tableau II-3: Valeurs des paramètres spectroscopiques des HAP.....	65
Tableau III-1: Identification des HAP par GC / MS.....	77
Tableau III-2: Rétention et teneurs des HAP en ng. m ⁻³ d'air dans les prélèvements par HVS.....	81
Tableau III-3: Caractéristiques des échantillons collectés.....	84
Tableau III-4: Teneur des HAP exprimée en ng. m ⁻³ d'air dans les prélèvements issu du dispositif monté au laboratoire.....	84
Tableau IV-1 :répartition du trafic routier selon le genre de véhicules (place Audin).....	93
Tableau IV-2: Composés organiques identifiés à proximité des rejets d'une voiture diesel (neuve).....	99
Tableau IV-3: Composés organiques identifiés à proximité des rejets d'une voiture diesel (vieille).....	100
Tableau IV-4: Composés organiques identifiés dans le site Tunnel des facs - Alger	108
Tableau IV-5: Composés organiques identifiés dans le site Place Audin - Alger.....	109

LISTE DES FIGURES

	page
Figure I- 1: Modèle d'une particule de combustion.....	17
Figure I- 2: HAP émis suivant les conditions de conduite.....	19
Figure I- 3: Influence du taux massique en aromatiques sur les émissions particulières.....	19
Figure I- 4: Erreurs relatives des différentes étapes lors d'un protocole d'analyse de composés organiques.....	28
Figure II- 1: Diagramme de Jablonski.....	39
Figure II- 2: Spectre d'excitation et d'émission.....	41
Figure II- 3: Comparaison des spectres d'émission et d'excitation.....	42
Figure II- 4: Relation entre l'intensité de fluorescence, rendement de fluorescence et concentration.....	44
Figure II- 5: Comparaison schématique entre la fluorimétrie conventionnelle et la fluorimétrie synchrone.....	51
Figure II- 6: Effet de simplification spectrale.....	53
Figure II- 7: Spectre d'excitation , d'émission, synchrone du naphthalène.....	58
Figure II- 8: Spectre d'excitation , d'émission ,synchrone de l'acénaphène.....	59
Figure II- 9: Spectre d'excitation , d'émission ,synchrone du fluorène.....	60
Figure II-10: Spectre d'excitation, d'émission ,synchrone du pérylène.....	61
Figure II-11: Spectre d'excitation, d'émission, synchrone de l'anthracène.....	62
Figure II-12: Spectre du mélange synthétique des HAP pour $\Delta\lambda$ rapproché.....	63
Figure II-13: Spectre du mélange synthétique des HAP pour $\Delta\lambda$ éloigné.....	64
Figure II-14: Droite d'étalonnage du naphthalène.....	67
Figure II-15: Droite d'étalonnage du de l'acénaphène.....	67
Figure II-16: Droite d'étalonnage du fluorène.....	68
Figure II-17: Droite d'étalonnage du pérylène.....	68
Figure II-18: Droite d'étalonnage de l'anthracène.....	68
Figure II-19: Rendement d'extraction des HAP par soxhlet.....	69
Figure II-20: Rendement d'extraction des HAP par micro ondes focalisées.....	69
Figure III-1: Dispositif de prélèvement monté au laboratoire.....	74
Figure III-2: Dispositif de prélèvement ,high volume sample (HVS).....	74
Figure III-3: Chromatogramme de la solution étalon obtenu par GC / MS.....	78
Figure III-4: Chromatogramme de la solution étalon obtenu par HPLC.....	79

Figure III-5: Chromatogramme de l'échantillon obtenu par HPLC.....	79
Figure III-6: Teneurs des HAP obtenues en été et exprimées en $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$	82
Figure III-7: Teneurs des HAP obtenues en hiver et exprimées en $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$	82
Figure III-8: Comparaison des teneurs des HAP en été et en hiver.	83
Figure III-9: Teneurs des HAP exprimées en $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ d'air dans les prélèvements issus du dispositif monté au laboratoire. (Échantillons A et B).	85
Figure III-10: Teneurs des HAP exprimées en $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ d'air dans les prélèvements issus du dispositif monté au laboratoire. (Échantillons C et D).	86
Figure III-11: Teneurs des HAP exprimées en $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ d'air dans les prélèvements issus du dispositif monté au laboratoire. (Échantillons E et C).	86
Figure IV-1: Chromatogramme obtenu pour un blanc de solvant.....	96
Figure IV-2: Chromatogramme obtenu pour un blanc de verrerie.	97
Figure IV-3: Chromatogramme obtenu pour un blanc de filtre.....	98
Figure IV-4: Chromatogramme de l'échantillon d'air collecté à proximité des rejets d'une voiture neuve.....	103
Figure IV-5: Chromatogramme de l'échantillon d'air collecté à proximité des rejets d'une voiture vieille.....	104
Figure IV-6: Spectre de masse du naphthalène.....	106
Figure IV-7: Spectre de masse du 1,2 benzène dicarboxylic acid.....	106
Figure IV-8: Spectre de masse du dodécène.....	106
Figure IV-9: Spectre de masse du decane.....	107
Figure IV-10: Spectre de masse du methyl pyrrole-2 carboxylate.....	107
Figure IV-11: Spectre de masse du dodécanol.....	114
Figure IV-12: Spectre de masse du dibutyl phtalate.....	114
Figure IV -13: Spectre de masse du 1,2 benzène dicarboxylic acid butyl octyl ester.....	114
Figure IV-14 : Spectre de masse du heptadecane 2,6 dimethyl.	115
Figure IV-15: Chromatogramme de l'échantillon d'air collecté au tunnel des Facs d'Alger.	111
Figure IV-16: Chromatogramme de l'échantillon d'air collecté à la place Audin, Alger.....	112
Figure IV-17 : Spectre de masse du Di-n-octyl phtalate.....	115
Figure IV-18 :Teneur en % des composés organiques dans l'échantillon collecté de la voiture Neuve.....	117

Figure IV-19 : Teneur en % des composés organiques dans l'échantillon de la voiture vieille.....	117
.Figure IV-20 : Teneur en % des composés organiques dans l'échantillon du tunnel des facultés d'Alger.....	118
Figure IV-21 : Teneur en % des composés organiques dans l'échantillon place Audin d'Alger.....	118
Figure IV-22 : Répartition granulométrique des poussières dans le site Audin.....	121
Figure IV-23 : Répartition granulométrique des poussières dans le site tunnel des facultés d'Alger (4 h de prélèvement)	121
Figure IV-24 : Répartition granulométrique des poussières dans le site tunnel des facultés d'Alger (1 h de prélèvement).....	122
Figure IV-25 : Courbe de gauss du prélèvement au site place Audin.....	123
Figure IV-26 : Courbe de gauss du prélèvement au site Tunnel des faces (1 heure d'exposition)	123

Handwritten text in pink ink, possibly a signature or note, located below the table of contents.



رقم الجرد 2634

رقم الوثيقة 1

التاريخ 01/06/04

الأصل: إيداع / قطع الكيمياء الصناعية