République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

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

Génie des Procédés

Option : pollution chimique et gestion environnementale

Thème

ETUDE DE LA POLLUTION DE L'AIR PAR LES COMPOSES ORGANIQUES _ MEDEA

Réalisé par

Hamidia Fatiha

Bouyahia Hadjira

Proposé et dirigé par

Mr. Kerchich Yacine

Année universitaire : 2014/2015

Remerciements

Au terme de ce modeste travail, nous tenons à exprimer notre profonde

gratitude et nos vifs remerciements :

Je remercie, d'abord et avant tout, Allah le tout puissant de m'avoir permis de mener à bien ce modeste travail et qui m'a donné de la connaissance, de la volonté, du courage et surtout de la patience durant ce petit parcours de la vie.

A Monsieur **Y.KERCHICH**, *notre promoteur pour avoir voulu mettre à notre disposition son savoir, son expérience et sa collaboration fructueuse pour la réalisation de ce mémoire. Pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude pour la disponibilité, ces orientations et ces remarques.*

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

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

A tous ce qui ont contribué de prés ou de loin à la réalisation de ce travail, en particulier Mr M .HAMIDIA .

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

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents, qui m'ont montré le chemin à suivre ;

A mon marie ***Abdelkrim*** *;*

A mes sœurs et mon beau frère Rédha ;

Mes amis Moufida, Faiza, Hadjira, Hadjer, Hanan, Soumia, Ahlem, Amina, Habiba.

A mes collègues de la promotion 2014/2015.

J'exprime mon remerciement à tous ceux qui ont participé au bon déroulement de ce travail.

Fatiha

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents, qui m'ont montré le chemin à suivre ;

A mon marie HAMZA

A mes sœurs HAYATE KHADIDJA SABAHE WIAME.

Mes amis HADJIRE FAYZA MOFIDA ASMA

A mes collègues de la promotion 2014/2015.

J'exprime mon remerciement à tous ceux qui ont participé au bon déroulement de ce travail.

Hadjira

LISTE DES ABRIVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : LA POLLUTION DE L'AIR

I.1. Généralités 3

I .2. L'atmosphère 4

I.2.1. Caractéristiques générales de l'atmosphère 5

I.2.2 .Composition de l'atmosphère 6

I.3. Les principaux polluants atmosphériques 7

I.3.1. Les oxydes d'azote 7

I.3.2. Le dioxyde de soufre 8

I.3.3. Les particules 8

I .4.Paramètres influençant la pollution 9

I.4.1. Généralités 9

I.4.2. Conditions météorologiques et topographiques 9

I .4.2.1.Vent 9

I.4.2.2. Etat thermique 10

I.4.2.3. Inversions de température 11

I.4.2.4. Précipitations et humidité 12

I.4.2.5. Effet de cloche 13

I.4.2.6. Effet canyon 14

I.4.2.7. Effet de vallée 14

I.4.2.8. Rugosité et revêtement du sol 14

I .4.2.9.La topographie locale 14

CHAPITRE II : généralité sur les COVen particulier les BTEX et leurs impacts

II.1. Définition d'un composé organique volatil (COV) 16

II.1.1. Cas particulier du méthane 17

II.2. Principales sources d'émission 18

II .2.1 Les sources non-anthropiques ou naturelles 18

II .2.2.Les sources anthropiques 18
a) Les transports 19
b) Le secteur résidentiel et tertiaire 19
c) Les procédés industriels 19
II .3. Cas particulier des BTEX 19
II.3.1. Généralités sur BTEX 19
II .3.1.1.Structure et propriétés physico-chimiques des BTEX 19
II .3.1.1.1.Benzène 20
II .3.1.1.2.Toluène 23
II .3.1.1.3.Ethylbenzène 24
II .3.1.1.4.Xylène 26
II. 4. Durée de vie des BTEX 29
II .5.Problématique analytique liée aux BTEX 30
II. 6.Impact des COV sur l'homme et l'environnement 30
II.6.1.L'impact des COV 30
II.6.1.1.Sur la santé 32
II.6.1.2. Sur l'environnement 33
II.6.1.2.1. Pollution photochimique 34
II.6.1.2.2.L'ozone : origine et formation 34
II.6.1.2.2.1. Ozone et ozone, il ne faut pas confondre 34
II.6.1.2.2.2.Le processus de formation 34
II.6.1.2.3.Effet de serre 36

CHAPITRE III : TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE DES BTEX

III.1.Méthodes classiques d'analyse des BTEX 37
III.1.1.Échantillonnage 37
III.1.1.1.Prélèvement actif 37
III.1.1.2.Prélèvement passif 40
a) Les tubes axiaux 40
b) Les tubes radiaux 41
III.1.1.3.Prélèvement dans un canister 43
III.1.1.4.Prélèvement automatique 44

III.1.2.Analyse 44
III.1.2.1.Désorption et préconcentration 44
III.1.2.2.Séparation chromatographique et détection 45
III.1.2.3.Analyseurs GC portables et GC on-line 46

CHAPITRE IV : METHODOLOGIE

IV.1.Choix des sites et campagnes de mesure 48
IV. 2.Méthode d'échantillonnage utilisée 50
IV.3.Mode de prélèvement 50
IV.4.Désorption et analyse des échantillons 51
IV. 4. 1. Analyse par CPG –FID 51

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.1.Etude des BTEX dans l'air ambiant de la localité de Médéa 54
V.1.1.Chromatogramme GC des BTEX 54
V.1.2.Evolution des BTEX au niveau de la localité de Médéa 55
V.1.3 Niveaux de pollution 59
V.1.4. Rapports entre différents composés BTEX 60
V.1.5. Composition des BTEX dans l'atmosphère de Médéa 61
V.1.6. Comparaison des teneurs mesurées a Médéa avec d'autres résultats 62
V.1.7 .Évaluation des risques 63
V.1.8. Évaluation des risques 64
V.1.9. Calcul du potentiel de formation de l'ozone par les BTEX 64
V.1.10. Gestion des BTEX dans la ville de Médéa 65

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène.

CFC : Chlorofluorocarbures.

COVM : Composé organique volatil non métallique.

COV : Composés organique volatil.

ETBE: Ethyl Tertio Buthyl Ether.

FID : Détecteur à Ionisation de Flamme.

GC : Chromatographe en phase gazeuse.

IED : Industrial Emission Directive.

MS : Spectromètre de Masse.

MTBE : Méthyle Tertio Buthyl Ether.

OMS : Organisation Mondial de la Santé.

PM : Particules Mater.

ppm : partie par million.

TNT : Trimitrotoluène.

UMEG : Organisme Allemand pour le contrôle de l'environnement.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA L'AIR

Figure I.1 : Répartition par secteurs d'activités des émissions de certains polluants en France pour l'année 2013. (COVNM = COV non métalliques, PM 2.5 = Particules de diamètre inférieur à 2.5 µm)……...…..4

Figure I.2 : Schéma structurel de l'atmosphère terrestre……...6

Figure I.3 : Relation émissions et immissions……...……....9

Figure I.4 : Dispersion de la pollution par le vent ……10

Figure I.5 : Stabilité thermique……....11

Figure I.6 : Inversion de température ……..……...12

Figure I.7 : Panaches de fumée……....12

Figure I.8 : Effet de cloche.....….13

Figure I. 9 : Phénomènes de brise côtières - Brise de mer le jour, brise de terre la nuit.....15

Figure I.10 : Phénomènes de brises de vallée - Brise montante le jour, brise descendante la nuit……...15

CHAPITRE II : GENERALITE SUR LES COV EN PAETICULIER LES BTEX ET L'IMPACT DES COV

Figure II .1: Structure des BTEX.....….20

Figure II.2 : Perturbation du cycle de Chapman et production d'Ozone due aux radicaux générés par des COV ……..…….34

CHAPITRE III TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE DES BTEX

Figure III.1 : Principe du tube actif……...….38

Figure III.2: Exemple de support d'adsorbant……...……...38

Figure III.3 : Préleveur actif UMEG GPS T15 …..…….…….39

Figure III.4: Principe du tube passif axial……..……...….41

Figure III.5 : Principe du tube passif radial [65]……...41

Figure III.6: Exemple de badge utilisé en hygiène professionnelle……...42

Figure III.7 : Principe du canister…….....44

Figure III.8 : Principe de l'analyse d'un canister par GC/FID……..…….…...45

Figure III.9 : Analyseur de BTEX GC portable PetroPRO de Photovac……..46

Figure III.10 : Analyseur de BTEX GC on-line Airmo BTX de Airmotec……..47

CHAPITRE IV : METHODOLOGIE

Figure IV.1 : La localisation de site de prélèvement sur la carte satellite de Médéa……....49

Figure IV.2: Photo illustrant le Poste de prélèvement au niveau du Halle de technologie de l'université de Médéa……49

Figure IV.3. Schéma de prélèvement……...……50

Figure IV.4: Le chromatographe CPG utilisé pour l'analyse des échantillons…….....52

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure V.1: Chromatogramme GC d'un échantillon prélevé dans l'air de Médéa……...54

Figure V .2 (a) : Variation des teneurs atmosphériques en benzène……..…56

Figure V .2 (b) : Variation des teneurs atmosphériques en toluène……..…...57

Figure V .2 (c) : Variation des teneurs atmosphériques en ethylbenzène……...……..57

Figure V .2 (d) : Variation des teneurs atmosphériques en m+p-xylène……..……....58

Figure V .2 (e) : Variation des teneurs atmosphériques en o-xylène…….……..58

Figure V.3 : Compositions des BTEX en % dans la ville de Médéa……...61

Figure V.4 : L'évolution des teneurs en BTEX journalières en fonction de la température et la vitesse des vents……....62

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L'AIR

Tableau I.1 : Composition de l'atmosphère……..7

CHAPITRE II : GENERALITE SUR LES COV EN PAETICULIER LES BTEX ET L'IMPACT DES COV

Tableau II.1 : Exemples de COV classés par famille et leurs caractéristiques…….**....**16

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques des BTEX …….29

Tableau II.3 : Constantes de vitesse des réactions des BTEX avec $OH^{\bullet}$, $NO3^{\bullet}$et leur durée de vie (les radicaux (T=298°K) et sous l'action de la photolyse……**...**30

Tableau II.4 : Les valeurs réglementaires en ambiance de travail pour certains composés considérés comme toxiques…….**.....**32

CHAPITRE IV : METHODOLOGIE

Tableau IV.1 : Les Durées de prélèvement……**....**51

Tableau IV.2 : Les conditions opératoires d'analyse…….52

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau V.1: Temps de rétention (TR) du mélange étalon……....54

Tableau V.2 : Conditions météorologiques pendant la période d'échantillonnage……55

Tableau V.3 : Résument les teneurs des différents composés étudiés ……**.....**56

Tableau V.5 : Teneurs moyennes des BTEX mesurées dans la ville de Médéa en $\mu g/m^3$…59

Tableau V.6 : Rapports entre les teneurs atmosphériques des composés BTEX……..60

Tableau V.6: Compositions des BTEX en % mesurées dans la ville de Médéa……...61

Tableau V.7: Teneurs en benzène relevées dans les différentes métropoles en $\mu g/m^3$……63

Tableau V.8 : Potentiel de formation de l'ozone et réactions avec $OH^{\bullet}$ ……65

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Kerbachi R., Boughedaoui M., Bounoua L., and Keddam M., Ambiant air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers. Atmospheric Environment, 40, 2006, pp 3995-4003.

[2] Martins E.M., Arbilla G., Bauerfeldt G.F. and De Paula M., Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janiero urban area. Chemosphere, 67, 2007, pp 2096-2103

[3] Skov H., Hansen A.B., Lorenzen G., Andersen H.V., Løfstrøm P. and Christensen C.S. Benzene exposure and the effect of traffic pollution in Copenhagen, Denmark. Atmospheric Environment, 35, 2001, pp 2463-2471

[4] Schnatter A.R., Rosamilia K. and Wojcik N.C. Review of the literature on benzene exposure and leukemia subtypes, Chemico-Biological Interactions, 153-154, 2005, pp 9-21

[5] Lee C.W., Dai Y.T., Chien C.H and Hsu D.J. Characteristics and health impacts of volatile organic compounds in photocopy centers, Environmental Research, 100, 2006, pp 139-149

[6] Swaen G.M.H., Scheffers T., De Cock J., Slangen J. and Drooge H. Leukemia risk in Caprolactam works exposed to benzene. Ann Epidemiol, 15, 2005, pp 21-28

[7] Toro M.V., Cremades L.V. and Calbo J. Relationship between VOC and NOx emissions and chemical production of tropospheric ozone in the Aburra Valley (Colombia). Chemosphere, 65, 2006, pp 881-888

[9] Journal le Phare, n°82, Février 2006, Mensuel, Algérie

[10] Huu T.P., Contribution à l'étude de la dépollution de l'air chargé en composés organiques volatils par un procédé associant un plasma de décharge à barrière diélectrique impulsionnelle et des catalyseurs .Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2014

[11] Protocole de KYOTO à la convention-cadre des nations unies sur les changements climatiques, Nations Unies 1998

[12]ADEME :http//multimedia.ademe.fr/catalogues/chiffres-cles-climat-air-energie 2013/appli. html, consulté le 28 Avril 2014

[13] Journal Officiel de la République Algérienne n°43, Décret n°03-10 du 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable

[14] Sportisse B., Pollution atmosphérique : des processus à la modélisation, Springer, 2008

[15] Delmas R., Mégie G et Peuch V.H., Physique et chimie de l'atmosphère, Belin, 2005

[16] Agence de l'environnement et de la maitrise de l'énergie (ADEME), pollution olfactive, origine, législation, analyse du nord. ADEME, Paris, 2008

[17] Eric J., modeling of power plant plume contribution to wet and dry acid deposition, EDF série A, N°1, 1990

[18] http://www.aria.fr, consulté le 17 Mai 2015

[19] Agence de l'environnement et de la maitrise de l'énergie (ADEME). Réduction des émissions de COV dans l'industrie, ADEME, Paris, 2013

[20] Rouviere A., impact des combustions du bois de chauffage sur les atmosphères extérieures et intérieures étude de la dégradation d'un traceur spécifique en enceinte de simulation : le créosol. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2006

[21] Moukhtar S., impact des émissions naturelles sur les épisodes de pollution photochimique, Application a la région du fosse rhénan. Thèse de doctorat, institut national polytechnique, Toulouse, 2005

[22] Guenther A., Geron C., Pierce T., Lamb B., Harley P., Fall R., Natural emissions of non methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. Atmospheric Environment, Vol. 34, 2000, pp. 2205-2230

[23] Fukui Y., Paul V., Identification of non methane organic compound emissions from grassland vegetation. Atmospheric Environment., Vol. 34, 2000, pp. 2947-2956

[24] Bouziane M., biodégradation du méthanol en réacteur batch et étude de l'influence des paramètres physico- chimique sur la cinétique. Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, 2009

[25] André S.H., Prévôt J., et Dommen M., Influence of road traffic on volatile organic compound concentrations in and above a deep Alpine valley. Atmospheric Environment, Vol. 34, 2000, pp. 4719-4726

[26] Vega E., Mugica V., Carmona R., and Edgar V., Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model. Atmospheric Environment., Vol. 34, 2000, pp. 4121-4129

[27] Walter O., Robert H., Heiko M., Bernd W., and Luers-Jongen B., Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle, Atmospheric Environment., Vol. 33, (1999), pp. 797-805

[28] Rafael B., Evaluation de la durée optimale des tubes passifs pour la mesure des BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène) dans l'air ambiant. Compagne de mesures par échantillonnage, Rapport n° ET/TP/07/02 ,2006

[29] Koffi B., développement de méthodes d'analyse directe de polluants organiques volatils à l'état de traces dans l'air et les biogaz. Thèse de Doctorat, Université de Montréal, 2009

[30] INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), Bases de données, Fiches toxicologiques, Benzène : FT49, 2007, France

[31] http://environnement.wallonie.be , portail environnement de Wallonie (portail de la région wallonne)

[32] Atkinson R., Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds, 1995

[33] INERIS., Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. Fiche Toluène, 2006

[34] ECB (European Chemicals Bureau)., European Union Risk assessment Report, toluene, 2003

[35] ECB (European Chemicals Bureau)., IUCLID Dataset, toluene, 2000, 119p

[36] INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), Bases de données, Fiches toxicologiques, Ethylbenzène : FT266, France, 2007

[37] VIGNES J.L., André G., Kapala F., et al, 1998. Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux, éthylbenzène et styrène, Société française de chimie, 7ème édition, 1996-2005

[38] Sengel J.L., Ethylbenzène, Styrène, Techniques de l'ingénieur, 2005

[39] Donati J., Teneur en hydrocarbures aromatiques monocycliques dans l'air ambiant à Paris, Pollution atmosphérique. pp.43-51, janvier-mars 1995

[40] OECD SIDS., Ethylbenzène., UNEP Publication, 2002

[41] Ogata M., Tomokuni K., and Takastuka Y., Urinary excretion of hippuric acid and m-or pmethylhippuric acid in the urine of persons exposed to vapours of toluene and m- or p-xylene as a test of exposure. Br. J. Ind. Med., n°27, 1970, pp.43-50

[42] INERIS., Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Ethylbenzène, 2005

[43] INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), Bases de données, Fiches toxicologiques, Xylènes : FT77, France, 2007

[44] INERIS., Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Xylènes, 2005

[45] Fishbein L., An overview of environmental and toxicological aspects of aromatics hydrocarbons III. Xylene, Sc. Tot. Environ. N°43, pp.165-183, 1985

[46] Verschueren K., Xylènes. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. NewYork, Van Nostrand Reinhold Co, 1996, pp. 2189-2195, 3rd Ed

[47] Aksoy M., Doncol K., Akgun T., Erdem S., Dincol G., Haematological effects of chronic benzene poisoning in 217 workers, Br. J. Ind. Med, 28, 3, 1971, pp.296-302

[48] Rinsky R.A., Young R.J., and Smith A.B., Leukemia in benzene workers, Am. J. ind. Med. , 2, 1981, pp. 217-245.

[49] Aksoy M., Dincol K., Akgun T., Erdem S., and Dincol G., Details of blood changes in patients with pancytopenia associated with long-term exposure to benzene. Br.J. Ind. Med, 29, 1, 1972, pp. 56-64

[50] Baslo A., Aksoy M., Neurological abnormalities in chronic benzene poisoning. A study of six patients with aplastic anemia and two with preleukemia, Environ. Res., 27, 2, 1982, pp.457-465

[51] WHO, Air Quality Guidelines for Europe 2ed Ed., WHO Regional Publication Copenhagen, European Series, n°91, 1999

[52] Low L.K., Meeks J., and Mackerer C., Health effects of the alkylbenzenes. I. Toluene, Toxicol. Ind. Health, n°4, p. 49-75, 1988

[53] Sato A., Toxicokinetics of benzene, toluene and xylenes, IARC Sci. Publ. France, vol. 85, ch.3, p.47-64, 1988

[54] Ogata M., Tomokuni K. et Takastuka Y., Urinary excretion of hippuric acid and m-or pmethylhippuric acid in the urine of persons exposed to vapours of toluene and m- or p-xylene as a test of exposure, Br. J. Ind. Med., n°27, 1970, pp.43-50

[55] Schnatter R., Rosamilia K., and Wojcik N., Review of the literature on benzene exposure and leukemia subtypes. Chemico-Biological Interactions., Vol. 153-154, 2005, pp. 9-21

[56] Rouviere A., impact des combustions du bois de chauffage sur les atmosphères extérieures et intérieures étude de la dégradation d'un traceur spécifique en enceinte de simulation : le créosol. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2006

[57] http:/ / www.methanex.com, consulté le 01juin 2015

[58] http://www.inrs.fr, consulté le 01juin 2015

[59] Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), Les impacts des COV, 20/12/2005

[60] Pierre C, COV (composés organiques volatils) . Techniques de l'Ingénieur,
Doc. G 1 835, pp. 1-10

[61] Bougharouat A., Elaboration d'un capteur pour la détection des composés organique volatils à base d'une microbalance à quartz. Thèse doctorat, université de constantine1, 2003

[62] Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie(ADEME), Schéma de maîtrise des émissions de composés organiques volatils, édition 2005, pp. 3-14

[63] Keddam M., Contribution à l'étude de la pollution de l'air par les hydrocarbures aromatiques monocycliques à Alger. Mémoire de magistère, ENP, 2002

[64] Delmas R., Mégie G et Peuch V.H., Physique et chimie de l'atmosphère, Belin, 2005

[65] Bliefert C., Perraud R., Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets, De Boeck Université, 2001

[66]Chauret P., Aide mémoire de géostatique linéaire, Mine Paris, Paris tech Les presses, 2008

[67] Delhomme J.P., Application de la théorie de la variable régionalisée dans la science de l'eau, Thèse de doctorat, ENSAM de Paris, 1976

[68] Voltz M., Variabilité spatiale des propriétés physique en milieu alluvial : essai de [69]cartographie quantitative des paramètres hydrodynamiques, Thèse de Doctorat, *ENSAM*, 1986

[70] Keddam M., Contribution à l'étude de la pollution de l'air par les hydrocarbures aromatiques monocycliques à Alger, Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2002

[71] Skov H., Hansen A.B., Lorenzen G., Andersen H.V., Løfstrøm P. and Christensen C.S. Benzene exposure and the effect of traffic pollution in Copenhagen, Denmark. Atmospheric Environment, 35, 2001, pp 2463-2471

[72] Lee C.W., Dai Y.T., Chien C.H and Hsu D.J. Characteristics and health impacts of volatile organic compounds in photocopy centers, Environmental Research, 100, 2006, pp 139-149

[73] Dertie J.P., la pollution atmosphérique, Dunod, 1989

[74] Bundes-Immissions schutz gesetz- BImSchG (Federal Clean Air Act), Artikel 40, Section 2, Berlin, 1998

[75] Del Gratta C., Della Penna S., Tartaro A., Ferretti A., Torquati K., Bonomo L., et al. 2000., Topographic organization of the human primary and secondary somatosensory areas: an fMRI study. Neuroreport 11 (9): 2035-43

[76] Chen T.Y., Simpson I.J., Blake D.R., Rowland F.S., Impact of the leakage of liquefied petroleum gas (LPG) on Santiago air quality. Geophysical Research Letters. 28, 2193–2196 2001

[77] Meybeck M., Simon E., Grasset J.P., et Della massa L., Etude de la distribution atmosphérique de composés organiques volatils aromatiques : benzène, toluène, xylènes (BTX) et du dioxyde d'azote sur l'agglomération toulousaine. Pollution Atmosphérique. octobre-décembre 2000 - janvier 2001. COTE : 837.10/POL. 168: 569-582

[78] Bundes - Immissions schutz gesetz- BImSchG (Federal Clean Air Act), Artikel 40, Section 2, Berlin, 1998

[79] Hanane K., Etude de la pollution par les BTEX dans l'agglomération d'Alger. PFE, Université de Médéa, 2011

[80] Dib H., Etude de la pollution de l'air par des composés organiques volatils issus du trafic routier à Medea. PFE, Université de Médéa, 2013

[81] Drif S., étude de la pollution de l'air par les BTEX à ALGER. Mémoire magister, 2012

[82] IARC., Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. International Agency for Research on Cancer (IARC). 2000, Volume 77 p. 227

[83] WHO (World Health Organization). Guidelines for air quality, Geneva. Available at: http://www.airimpacts.org/documents/local/ AQGUIDE.pdf accessed March 21, 2011

[84] BENAMARA L., Contribution à l'étude de la pollution atmosphérique par les BTEX à Alger, ENP, 2007

ملخص:

الدراسة تتمثل في تقييم التلوث الجوي بواسطة الملوثات العضوية الطيارة (COV) و خاصة عن طريق BTEX بولاية المدية.

أظهرت النتائج أن البنزين و التولوين هي المركبات الأكبر مع متوسط 11.87 و 22.64 غ/م^{3}على التوالي، كما أن تركيز البنزين (11.87) كان أعلى من التركيز النظامي.

و من هذا نستنتج أن المصدر الرئيسي للتلوث الجوي بالمكونات العضوية BTEXهي حركة المرور.

الكلمات المفتاحية : التلوث الجوي،المكونات العضوية الطيارة،BTEX،حركة المرور.

Résumé :

L'étude porte sur l'évaluation de la pollution atmosphérique par les composés organique volatiles (COV) et spécialement par les BTEX dans la wilaya de Médéa.

Cette étude a été réalisée dans un site situé à proximité du trafic routier. Les résultats montrent que le Benzène et le Toluène sont les composés majoritaires avec des teneurs moyennes de 11.87 et 22.64 µg/m^3 respectivement ; Les valeurs limites réglementant le benzène sont souvent dépassées (11.87). La principale source de pollution par les BTEX à Médéa c'est le trafic routier.

Mots clés : pollution atmosphérique, les composés organiques volatils, BTEX, trafic routier.

Abstract:

The study Focuses to the assessment of atmospheric pollution by the organic polluting volatile mainly by the BTEX at Medea.

This study has been carried at the roadside site. The results show that the Benzene and Toluene are the majority compounds with average contents of 11.87 and 22.64 µg/m^3 respectively. The limiting values regulating benzene are often exceeded (11.87).

The main source of BTEX is traffic.

Keyword: atmospheric pollution, organic compose volatiles, BTEX, traffic road.

INTRODUCTION :

Plusieurs études effectuées dans divers régions du monde ont montré que le trafic routier constitue l'une des principales causes de la pollution de l'air ambiant [1, 2].
Les gaz d'échappement dus à la combustion incomplète ainsi que l'évaporation des carburants essence et diesel issue des véhicules et des stations services, sont la source d'une forte émission de composés organiques volatils (COV) qui ont un impact sur l'homme et l'environnement [3].

Les COV renferment une forte proportion en hydrocarbures aromatiques monocycliques parmi lesquels on trouve le benzène et ces homologues supérieurs toluène, éthylbenzène et xylène, désignés le plus souvent par le terme BTEX.
De nombreuses études épidémiologiques et toxicologiques ont prouvé la nature dangereuse du benzène [4, 5,6]. Il est considéré comme étant un composé cancérigène. De part leur réactivité dans l'atmosphère, les BTEX jouent aussi un rôle de précurseur de l'ozone photochimique [7].

Le développement socio-économique qu'a connu le pays ces dernières années et l'amélioration du mode de vie de la population, ont induit une forte croissance du parc automobile qui a dépassé les trois millions de véhicules

Ce parc automobile est malheureusement très âgé. Plus de 60% des véhicules ont plus de 20 ans [8]. Cette situation engendre une certaine dégradation de la qualité de l'air par des émissions de plus en plus importantes de composés aromatiques toxiques.

L'air est indispensable à tous les êtres vivants et quand on considère que l'homme (adulte) en inhale de 12 à 15 m^3 par jour, on conçoit que le maintien de sa qualité naturelle figure au premier plan de nos préoccupations [9].

La connaissance de l'impact de cette pollution nécessite dans un premier temps une évaluation de son ampleur et sa répartition spatiale.

L'analyse de la qualité de l'air, devient une préoccupation importante des pouvoirs publics.

L’objectif de notre travail a été d’étudier la répartition des BTEX sur la wilaya de Médéa ; en utilisant la technique de prélèvement actif sur tube adsorbant en milieu urbain. Le but de ce travail est de déterminer les niveaux de la pollution par les BTEX en site de proximité automobile à forte circulation à Médéa.

Les concentrations enregistrées dans la ville de Médéa ont permis d’évaluer les niveaux de pollution par les BTEX. A cet effet, plusieurs campagnes de mesures ont été réalisées au bord de la route du Hall de technologie de Médéa.

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L'AIR

I.1. Généralités :

La pollution atmosphérique est un phénomène connu de tout temps. La pollution de l'air constitue à la fois une atteinte à la qualité de vie et à la santé, mais elle est aussi néfaste pour l'environnement et le climat. L'échelle géographique d'analyse des phénomènes de pollution de l'air va du très local (odeurs, effets des particules, du benzène) à l'échelle mondiale (effet de serre dû aux émissions de dioxyde de carbone), en passant par des phénomènes régionaux ou continentaux (pluies acides ou pollution photochimique, formation d'ozone, …).

L'origine de la pollution atmosphérique est multiple puisqu'elle fait intervenir aussi bien des sources biogéniques ou origine naturelles (éruptions volcaniques, poussières, émissions de composés organiques volatils provenant des plantes) que des sources anthropiques liées à l'activité humaine (transport, industrie, agriculture, ménages …). Cette dernière s'étant considérablement développée depuis la première révolution industrielle. La pollution atmosphérique regroupe plusieurs familles de polluants classées selon leur nature et le degré de dispersion de leurs composants. On distinguera :

- Les polluants inorganiques : les oxydes d'azote (NOx) et de soufre (SOx), l'ozone (O_3), sulfure d'hydrogène (H_2S), ammoniac (NH_3) …,
- Les polluants organiques : hydrocarbures saturés, insaturés, cycliques, polycycliques, aldéhydes, cétones, soufrés, chlorés... Ces polluants organiques constituent pour la plupart les composés organiques volatils (COVs).
- Les aérosols (particules, suies, fumées …) [10].

La pollution de l'air a un impact négatif sur la santé, les végétaux, les écosystèmes et les bâtiments. Les effets sont nombreux et certains n'ont été que récemment documentés et pris en compte.

Parmi ces effets on peut citer ceux relatifs à l'acidification, à la pollution photochimique, aux rejets de CO_2 et autres gaz à effet de serre sur le changement climatique, ou ceux des particules fines sur la santé. Il n'existe pas en général de seuil de nocivité mais plutôt une relation croissante entre les effets et les niveaux de pollution, parfois assortis de phénomènes cumulatifs, comme pour certaines expositions chroniques.

Pour tenter de préserver l'environnement terrestre et éviter si non limiter les pathologies inhérentes à la pollution atmosphérique (problèmes pulmonaires, cardiaques, rénaux ou cancéreux), les Nations-Unies ont lancé des sommets et des conférences dont le but est d'établir une réglementation à l'échelle mondiale. Des traités internationaux tels que le protocole de Kyoto en

1997 ont été élaborés dans cet objectif [11]. Par effet de cascade, les autorités législatives européenne puis française ont édité des lois et des normes qui limitent certaines émissions polluantes dans l'atmosphère.

La pollution d'origine anthropique provient de sources d'émission qui peuvent être classées en plusieurs catégories d'importance relative :

- Installations industrielles fixes de combustion (centrales thermiques, installations de chauffage collectif et individuel.
- Stations d'incinération des déchets industriels et ménagers.
- Transports routiers.
- Installations chimiques et pétrochimiques.

La figure I.1 montre un exemple de la répartition des émissions polluantes en France (2013) classées par secteur d'activité.

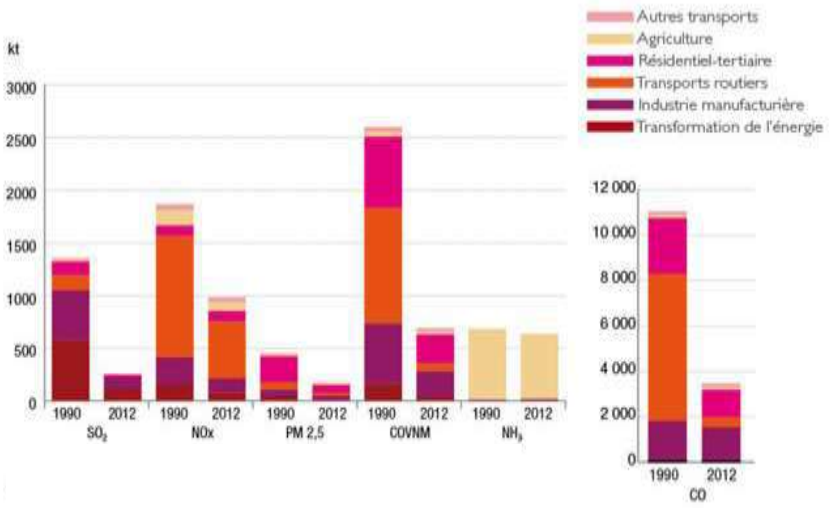


Figure I.1 : Répartition par secteurs d'activités des émissions de certains polluants en France pour l'année 2013. (COVNM = COV non métalliques, PM 2.5 = Particules de diamètre inférieur à 2.5 µm)[12].

De plus, comme nous passons la majorité de notre temps dans des espaces confinés, il est donc important de veiller à la qualité de l'air intérieur. Cet air peut être pollué, à de faible concentration, par les appareils domestiques, les produits d'entretien mais aussi les matériaux de construction, de décoration et d'ameublement. Parmi ces substances polluantes, les composés

organiques volatils (COV) sont les plus étudiés puisqu'ils représentent un vaste et important groupe de polluants.

En Algérie, la pollution atmosphérique est définie, dans l'article n°03 de la loi n°03-10 du 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable, comme suit : « **Pollution de l'atmosphère :** L'introduction de toute substance dans l'air ou l'atmosphère provoquée par l'émanation de gaz, de vapeurs, de fumées ou de particules liquides ou solides susceptible de porter préjudice ou de créer des risques au cadre de vie, santé ou la sécurité publique ou à nuire aux végétaux, à la production agricole et aux produits agroalimentaires, à la conservation des constructions et monuments ou au caractère des sites» [13].

I .2. L'atmosphère :

I.2.1. Caractéristiques générales de l'atmosphère :

L'atmosphère terrestre est une couche de gaz entourant notre planète et dont l'épaisseur est faible par rapport au rayon de la Terre. La séparation entre l'atmosphère et l'espace n'est pas définie précisément mais on estime généralement que la limite externe de l'atmosphère correspond à la distance où les molécules de gaz atmosphériques ne subissent presque plus l'attraction terrestre. Ces conditions se vérifient à une altitude qui varie avec la latitude : environ 60 km au-dessus de l'équateur et 30 km au-dessus des pôles. Même s'il est difficile d'en fixer une limite supérieure, on peut estimer que 90% de la masse totale de l'atmosphère est située en dessous de 15 km, dans la troposphère [14].

Plusieurs polluants industriels sont aussi présents dans l'air, tels que le chlore (élémentaire ou composé), le fluor (composé), le mercure et le soufre (en composé tel que le SO_2).

Finalement, à l'air sec, vient s'ajouter l'eau qui apparaît dans l'atmosphère sous toutes ses phases.

Le champ de pesanteur, orienté selon la verticale, a tendance à organiser l'atmosphère en couches stratifiées verticalement, dont les limites ont été définies selon les discontinuités dans les variations de température, en fonction de l'altitude (Figure I.2).

- ✓ **la troposphère :** la température décroît avec l'altitude (de la surface du globe jusqu'à

8-15 km d'altitude) ; l'épaisseur moyenne de cette couche est d'une dizaine de kilomètres. Elle contient 80 à 90% de la masse totale de l'air et la quasi-totalité de la vapeur d'eau.

C'est la couche où se produisent les phénomènes météorologiques (nuages, pluies, etc.) et les mouvements atmosphériques horizontaux et verticaux (convection thermique, vents).

- ✓ **la stratosphère** : la température croît avec l'altitude jusqu'à 0 °C (de 15 km d'altitude à 50 km d'altitude). Cette réaugmentation de la température est due à la captation de l'énergie du rayonnement UV par la couche d'ozone.
- ✓ **la mésosphère** : la température décroît avec l'altitude (de 50 km d'altitude à 80 km d'altitude) jusqu'à -80 °C.
- ✓ **la thermosphère** : la température croît avec l'altitude (de 80 km d'altitude à 350- 800 km d'altitude).
- ✓ **l'exosphère** : de 350-800 km d'altitude à 50 000 km d'altitude [15].

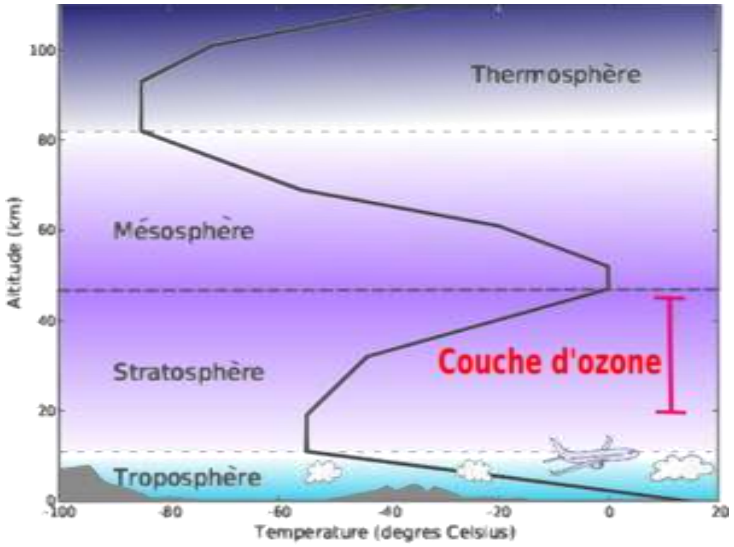


Figure I.2 : Schéma structurel de l'atmosphère terrestre.

La troposphère est la zone qui nous intéresse le plus dans notre présente étude, vu qu'elle est le lieu principale de la pollution atmosphérique [16].

I.2.2 .Composition de l'atmosphère :

L'atmosphère actuelle est composée essentiellement d'azote (78,01% en volume) et d'oxygène (20,95%) elle renferme en outre un nombre élevé de gaz traces dont les plus importants sont l'argon (0,93%) et le CO_2 (360 ppm) (voir tableau I.1). L'eau atmosphérique se présente à la fois à l'état de vapeur et d'aérosol ; fines gouttelettes de diamètre inferieur ou égale à 20 unités constituant les brouillards et les nuages [17].

Tableau I.1 : Composition de l'atmosphère.

COMPOSITION DE L'ATMOSPHERE		
constituants	**Pourcentage en volume**	**Pourcentage en masse**
Azote	78,01	75,53
Oxygène	20,95	23,14
Argon	0,93	1,28
Gaz carbonique (CO_2)	0,036	0,051
Néon	$1{,}8.\ 10^{-3}$	$1{,}25.\ 10^{-3}$
Hélium	$5{,}24.\ 10^{-4}$	$5{,}24.\ 10^{-4}$
Méthane	$1{,}7.\ 10^{-4}$	$9{,}41.\ 10^{-4}$
Krypton	$1{,}14.\ 10^{-4}$	$3{,}3.\ 10^{-4}$
Protoxyde d'azote (N_2O)	$5.\ 10^{-5}$	$7{,}6.\ 10^{-5}$

I.3. Les principaux polluants atmosphériques :

Les polluants atmosphériques peuvent se présenter sous forme gazeuse ou solide avec une nocivité liée soit à leurs caractéristiques intrinsèques soit à celles des substances adsorbées à la surface des particules. En réalité c'est un cocktail de centaines de substances diverses qui se retrouvent dans l'atmosphère dont certaines en très faible quantité. Dans ce qui suit, nous ne présenterons que certains polluants primaires : les oxydes d'azote (NOx), le dioxyde de souffre (SO_2), les particules fines, et les composés organiques volatils (COV) [10].

I.3.1. Les oxydes d'azote :

Les oxydes d'azote ou NOx, monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO_2), sont les principaux oxydes d'azote présents dans l'atmosphère. Le trafic automobile produit la plus importante part de NOx dans les pays industrialisés (près de 60 % des émissions totales). Étant donné les températures de combustion rencontrées dans les moteurs, le monoxyde d'azote NO représente environ 95% des oxydes d'azote émis. Celui-ci peut s'oxyder facilement par la suite en NO_2 pendant la phase d'échappement et dans l'atmosphère, jusqu'à atteindre un équilibre. Par ailleurs, l'oxyde nitreux N_2O peut se former, en faibles quantités, lors du traitement catalytique des gaz d'échappement [18].

Le NO_2 est un gaz irritant qui pénètre dans les plus fines ramifications des voies respiratoires. Il peut, dès 200 mg/m^3, entraîner une altération de la fonction respiratoire, une hyper-réactivité bronchique chez l'asthmatique et un accroissement de la sensibilité aux infections des bronches chez l'enfant [19].

Vis-à-vis de l'environnement, le NO est rapidement oxydé par l'ozone et les radicaux tels qu'$OH^{\bullet}$ et $HO_2^{\bullet}$ en NO_2, HNO_2 et HO_2NO_2.

La réaction conduit à la formation de HNO_3, composé qui contribue au phénomène des pluies acides. Ces précipitations acides perturbent profondément les écosystèmes aquatiques et participent, combinées à d'autres facteurs au dépérissement des forêts. Ils interviennent également dans le processus de formation d'ozone dans la basse atmosphère [10].

I.3.2. Le dioxyde de soufre :

Le principal polluant atmosphérique soufré est le dioxyde de soufre (SO_2) qui résulte essentiellement de la combustion de matières fossiles contenant du soufre telles que le charbon, le fuel et le gazole et des procédés industriels.

C'est un gaz irritant qui agit en synergie avec d'autres substances telles que les particules en suspension pour provoquer une altération de la fonction pulmonaire chez l'enfant et une exacerbation des symptômes respiratoires aigus chez l'adulte (toux, gêne respiratoire).

En présence d'humidité, il forme l'acide sulfurique qui contribue aux pluies acides sur les grandes agglomérations.

Les concentrations de SO_2 ont fortement baissé en France ces dernières années. Cette évolution récente s'explique notamment par l'amélioration des combustibles et carburants, la désulfuration des fumées des grandes installations de combustion, le traitement des fumées des usines d'incinération d'ordures ménagères ... [10].

I.3.3. Les particules :

Les sources d'émission des particules fines (PM : particule mater) sont nombreuses : transport routier, industries, combustion du bois ... Les particules sont classées par leur taille: PM2.5 et PM10 pour les particules dont le diamètre est inférieur à 2.5 et 10 µm respectivement.

La lutte contre cette forme de pollution est toutefois plus complexe du fait de la diversité des sources à considérer (sources directes comme les transports, l'industrie, la combustion du bois... mais aussi sources indirectes, les particules pouvant se former à partir de gaz émis dans

l'atmosphère). Selon leurs tailles, les particules fines sont responsables de réactions inflammatoires dans l'appareil respiratoire jusqu'aux alvéoles pulmonaires [10].

I.4.Paramètres influençant la pollution

I.4.1. Généralités :

L'existence d'un polluant dans l'atmosphère est rythmée par cinq étapes (Figure I.3) :

- son émission dans l'atmosphère;
- sa dispersion et son transport par le vent;
- ses interactions avec d'autres substances ou radiations et éventuelles transformations, avec production d'une pollution secondaire;
- son interaction avec d'autres milieux, par dépôt ou immission;
- ses effets sur les milieux récepteurs.

Il en résulte que les niveaux de pollution sont surtout fonction du volume des émissions et des conditions météorologiques [20].

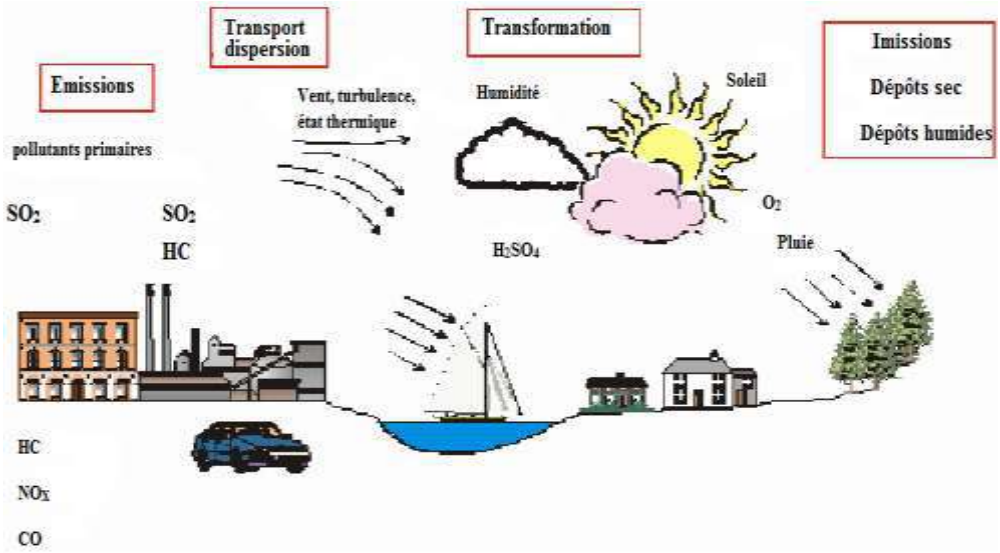


Figure I.3 : Relation émissions et immissions

I.4.2. Conditions météorologiques et topographiques :

I.4.2.1. Vent :

Le vent est l'un des paramètres météorologiques les plus importants pour le transport et la dispersion des polluants. En effet, un flux de polluants va subir, dès son entrée dans l'atmosphère, un transport dont la direction et la vitesse seront fonction de celles du vent, à l'instant considéré. La

pollution sera emportée, en même temps que la masse d'air où elle pénètre, d'autant plus vite que la force du vent sera importante, et ce, dans la direction imposée par celui-ci. Par analogie, on peut comparer cela au mouvement d'un ballon.

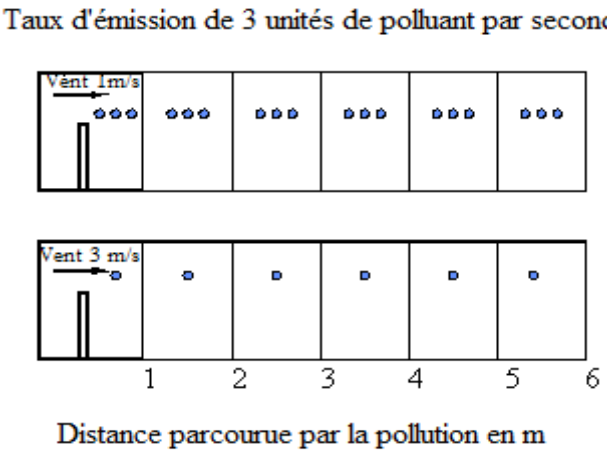


Figure I.4 : Dispersion de la pollution par le vent

Les directions et vitesse du vent sont la manifestation du mouvement général de la masse d'air. Mais au sein de celle-ci règne une certaine turbulence qui est un facteur difficile à appréhender. C'est elle qui, par exemple, fait claquer un drapeau au vent ou provoque un tourbillon de poussières. Elle est la manifestation du déplacement aléatoire d'un volume d'air et agit sur un panache de pollution en le dispersant dans toutes les directions. La pollution est dispersée d'autant plus vite que la turbulence est élevée.

Par analogie, si un groupe se trouve dans un cortège, sa vitesse et son déplacement général seront ceux de l'itinéraire suivi (direction et vitesse). La vitesse des membres et la cohésion du groupe seront influencées par les mouvements de la foule et certains membres se trouveront isolés (turbulence) [20].

I.4.2.2. Etat thermique

L'état de stabilité thermique de l'atmosphère est défini par rapport à une droite de variation de température théorique, celle d'un volume d'air qui s'élève dans l'atmosphère stable et se détend lentement (à cause de la diminution de pression) sans échange de chaleur avec le milieu avoisinant, c'est le gradient adiabatique sec, aussi appelé droite de neutralité thermique ou neutre.

La température de l'air décroît au fur et à mesure que l'altitude augmente, à raison de +/- 10 degrés par km, à cause de la diminution de pression régnant dans l'air. Mais la variation de

température en fonction de l'altitude s'écarte le plus souvent de cette situation. Deux cas peuvent être rencontrés :

- **Cas n°1 :** il s'agit d'une situation instable, si la température diminue plus vite que le neutre; un volume d'air s'élevant aura tendance à être plus chaud que l'air avoisinant, donc plus léger, et tendra à accélérer de plus en plus. Il apparaît alors des phénomènes de courants verticaux (Figure I.5).
- **Cas n°2 :** il s'agit d'une situation stable, si la température diminue moins vite que le neutre; un volume d'air s'élevant aura tendance à être moins chaud que l'air avoisinant, donc plus lourd, et tendra à ralentir ou à redescendre. Il n'apparaît alors pas de phénomènes de courants verticaux.

Le cas limite est celui où la température augmente avec l'altitude. C'est l'inversion de température [21].

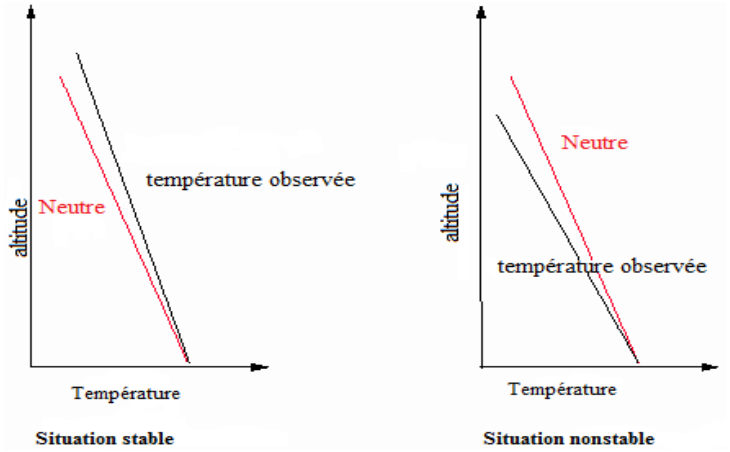


Figure I.5 : Stabilité thermique.

I.4.2.3. Inversions de température :

L'état d'inversion de température est caractérisé par une augmentation de température au fur et à mesure que l'altitude augmente. C'est un état thermique stable que l'on observe généralement par temps clair et ensoleillé.

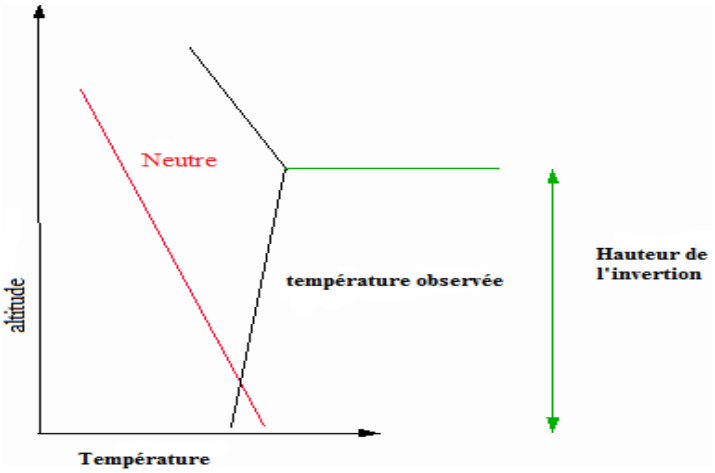


Figure I.6 : Inversion de température.

Il est caractérisé par une altitude de début et de fin d'inversion (Figure I.6**)**. Lorsque le début coïncide avec le niveau du sol, l'altitude de fin est appelée hauteur de la couche de mélange. En effet, c'est dans l'épaisseur de cette couche d'air stable que se dispersent les polluants émis. Si l'épaisseur est faible, le volume d'air dans lequel les polluants sont dispersés l'est aussi, et de ce fait, les concentrations rencontrées sont élevées. Il s'agit là de la situation la plus propice aux épisodes de pollution atmosphérique.

A titre documentaire, la Figure I.7 illustre le comportement d'un panache de fumée en fonction de la stabilité thermique et des inversions de température [20].

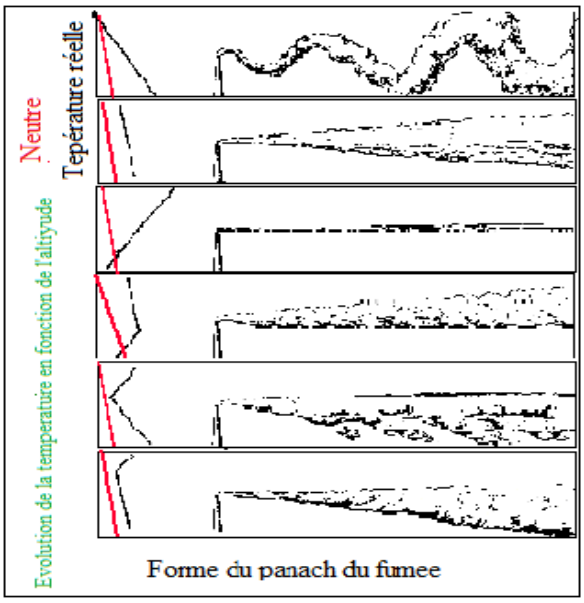


Figure I.7 : Panaches de fumée.

I.4.2.4. Précipitations et humidité :

Les précipitations nettoient l'atmosphère en entraînant une partie des poussières et des polluants qu'elle contient vers le sol. Pour les particules, l'efficacité de cette élimination diminue avec la dimension des particules (les plus grosses sont plus facilement nettoyées). De plus, les précipitations se montrent encore favorables à la dispersion des polluants, par le fait qu'elles provoquent le brassage de l'air et engendrent par conséquent des turbulences et l'instabilité des basses couches atmosphériques.

L'humidité, non seulement de l'atmosphère, mais aussi du sol, influence les concentrations des polluants. Elle joue un rôle clé dans la formation de certains polluants comme l'acide sulfurique (brouillard acide) et leur élimination (dépôts humides). L'humidité intervient également dans les effets des polluants (détérioration des matériaux par corrosion, augmentation de la sensibilité de certains végétaux avec l'humidité, …). Le taux d'humidité varie avec le milieu (rural, urbain, ...), suite à différents facteurs (évapotranspiration des plantes, vapeur rejetée par les combustions d'origine anthropique, …) [20].

I.4.2.5. Effet de cloche :

En ville, la température moyenne est légèrement supérieure à celle observée dans les campagnes avoisinantes, du fait de la dispersion de chaleur plus importante due au chauffage des nombreux bâtiments et de la présence de plus fortes concentrations de gaz à effets de serre (CO_2). Il se forme ainsi une sorte de " bulle " d'air chaud au-dessus de la zone urbaine **(Figure I.8)** [20].

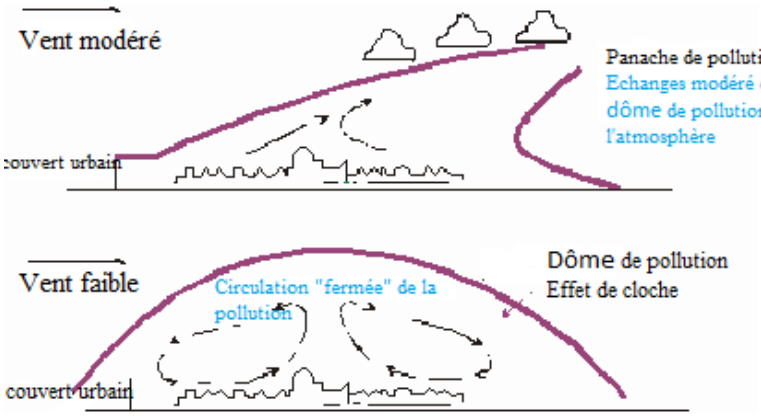


Figure I.8 : Effet de cloche.

On a remarqué que les phénomènes de pollution atmosphérique pouvaient en être aggravés. Les échanges entre les polluants produits dans la " bulle " et le reste de l'atmosphère sont ralentis, du fait de la différence de densité entre l'air chaud et l'air froid. Ceci empêche la dispersion des polluants, les niveaux de concentration ont tendance à augmenter dans la " bulle ", ce qui peut

conduire à des phénomènes de smog localisés. En cas de vent faible, une convection " cellulaire " s'établit dans la bulle et les échanges avec l'atmosphère sont très faibles. Si la vitesse du vent augmente, la turbulence induite au droit de la bulle crée une zone instable où se produisent les échanges [20].

I.4.2.6. Effet canyon :

L'effet canyon est du même type, cependant il s'applique à l'échelle de la rue. Il apparaît lorsque les bâtiments sont de hauteur importante par rapport à la largeur de la rue, en particulier si un seul coté est ensoleillé et si le trajet est tortueux. Il s'instaure alors une circulation " cellulaire " qui ralentit les échanges avec les couches supérieures et tend à accumuler les polluants émis dans la rue [20].

I.4.2.7. Effet de vallée :

La présence d'une vallée est généralement défavorable à la dispersion des polluants. Les couches d'air froid, plus denses s'accumulent dans le fond des vallées déterminant un gradient de températures anormales et la formation de brouillards. Les polluants ont alors tendance à s'accumuler dans le fond de la vallée.

Par contre, la présence d'une vallée dans une plaine peut favoriser la dispersion des polluants par suite des vents qui naissent entre la vallée et la plaine (brise de vallée) et entre le fond et le sommet de la vallée (brise de pente). Ces brises sont dues aux différences de température existant entre les diverses zones. La nuit, le fond de la vallée refroidit moins vite et les masses d'air du plateau descendent vers la vallée avec un rabattement des polluants (émis dans la vallée). Le matin, le phénomène s'inverse et le fond de la vallée se réchauffe moins vite que le plateau et les courants remontent de la vallée [20].

I.4.2.8. Rugosité et revêtement du sol :

La rugosité et le revêtement du sol influencent l'écoulement des flux gazeux, donc la turbulence des masses d'air et par conséquent, la dispersion des polluants. Un sol rugueux augmente la turbulence et stimule le dépôt des particules par capture aérodynamique.

Le type de couverture du sol influence la quantité de polluants éliminés par dépôt sec. Pour les particules, le revêtement joue un rôle important (érosion des sols, remise en suspension des particules déposées, ...) [20].

I .4.2.9.La topographie locale :

La topographie d'un site peut influencer la circulation des masses d'air. Par exemple, les rues canyon, les bords de mer et les vallées peuvent modifier la dispersion des polluants.

Sur les zones littorales, la nuit, les masses d'air ne se déplacent pas dans le même sens que de jour. En effet, durant la journée la brise de mer ramène les polluants sur les côtes. Mais de nuit, ce phénomène s'inverse car le sol se refroidit plus vite que la mer. La pollution est alors envoyée sur la mer (figure I.9) [22]**.**



Figure I. 9 : Phénomènes de brise côtières - Brise de mer le jour, brise de terre la nuit.

Dans les vallées, les masses d'air ne se déplacent pas dans le même sens de jour et de nuit. En effet, le jour l'air s'échauffe sur les pentes et crée un courant qui remonte la vallée. Les polluants se dispersent rapidement. Mais de nuit, ce phénomène s'inverse : l'air froid s'écoule le long des pentes et s'accumule au fond de la vallée, tout en le descendant. La pollution évacuée dans la journée est alors ramenée dans la vallée la nuit [22].



Figure I.10 : Phénomènes de brises de vallée - Brise montante le jour, brise descendante la nuit

CHAPITRE II

GENERALITE SUR LES COV Et LES BTEX EN PAETICULIER

II.1 Définition d'un composé organique volatil (COV) :

Les composes organiques volatils (COV) sont des substances qui se caractérisent par leur grande volatilité, c'est- a- dire qu'ils émettent des vapeurs même à pression et température ambiante de travail, et se répandent donc aisément dans l'air des ateliers, des bureaux ou dans l'atmosphère.

Afin de déterminer si un composé organique peut être défini comme volatil, la réglementation s'est appuyée sur ses caractéristiques physico- chimiques. La Directive européenne IED (Industrial Emission Directive), adoptée en 2010, définit ainsi les COV :

« Composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus, à une température de 293,15 K (20 °C) ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. ».

Si une liste exhaustive des COV existants est difficile à réaliser, les principales familles chimiques de COV peuvent être identifiées et sont présentées dans le tableau ci- après [23].

Tableau II.1 : Exemples de COV classés par famille et leurs caractéristiques.

Famille chimique	Nom usuel	N° CAS1	Formule brute	Pression de vapeur saturante K Pa à 20°C	Apparence
Alcanes	éthane	74-84-0	C_2H_6	3850	Gaz incolore, Inodore
	n-hexane	110-54-3	C_6H_{14}	16	Liquide incolore, odeur caractéristique
Alcènes	éthylène	74-85-1	C_2H_4	8100	Liquide incolore, odeur caractéristique
	propylène	115-07-1	C_3H_6	1160	Liquide incolore
	1,3-butadiène	106-99-0	C_4H_6		Liquide incolore
Alcynes	acétylène	74-86-2	C_2H_2	4500	Liquide incolore, Inodore
Alcools	méthanol	67-56-1	CH_4O	12.3	Liquide incolore, Odeur agréable
	éthanol	64-17-5	C_2H_6O	5.87	Liquide incolore
Dérivés aminés	éthylamine	75-04-7	C_2H_7N	117	Gaz incolore,

					Forte odeur
Dérivés nitrés	2-nitropropane	79-46-9	$C_3H_7NO_2$	1.73	Liquide incolore, Odeur agréable
Hydrocarbures halogénés	dichlorométhane	75-09-2	CH_2Cl_2	46.5	Liquide incolore, Odeur éthérée
	trichlorométhane	67-66-3	$CH\ Cl_3$	21.3	Liquide incolore, Odeur éthérée
	trichloréthylène	79-01-6	C_2HCl_3	8.6	Liquide incolore, Odeur douce
	tetrachlométhylène	127-18-4	$C_2\ Cl_4$	1.9	Liquide incolore, Odeur caractéristique
Hydrocarbures aromatiques	benzène	71-43-2	C_6H_6	9.97	Liquide incolore, Odeur aromatique
	toluène	108-88-3	C_7H_8	3.8	Liquide incolore, Odeur caractéristique
	O-xylène	95-47-6	C_8H_{10}	0.663	Liquide incolore, Odeur caractéristique
	ethylbenzène	100-41-4	C_8H_{10}	0.9	Liquide incolore, Odeur aromatique
Aldéhydes	formaldéhyde	50-00-0	CH_2O	440	Gaz incolore, odeur piquante
	acétaldéhyde	75-07-0	C_2H_4O	101	Gaz incolore, odeur fruitée

II.1.1 Cas particulier du méthane :

Bien que correspondant aux caractéristiques physico- chimiques de la définition des COV, avec l'élément carbone associé à 4 éléments d'hydrogène, le méthane (CH_4) bénéficie en d'un régime particulier et n'est pas comptabilisé avec les autres COV. Ceci pour plusieurs raisons :

- ✓ il est principalement d'origine naturelle et agricole ;

- ✓ c'est un gaz très peu réactif, il est davantage un gaz à effet de serre plutôt qu'un polluant photochimique, comme la plupart des COV.

Ses émissions importantes dans l'atmosphère ont motivé une comptabilité spécifique.

Les études traitent donc le plus souvent des « COVNM », pour Composés Organiques Volatils Non Méthaniques.

Cette comptabilisation à part du méthane est propre à la France. D'autres pays ne l'ont pas adoptée. Une telle option de comptabilisation peut avoir une incidence dans la mesure des émissions d'un site industriel. En cas d'émissions de méthane, la prise en compte de cette particularité peut être nécessaire [23].

II.2 Principales sources d'émission :

Les sources sont naturelles (forêts, prairies, etc.) ou anthropiques (transports, industrie, élimination des déchets, etc.

II .2.1 Les sources non-anthropiques ou naturelles :

Les sources d'origine naturelle représentent environ 90% des émissions totales [24,25] .Le reste des émissions est d'origine anthropique est proviennent généralement des industries, des solvants et des transports [26]. Les COV émis dans l'atmosphère à partir de sources naturelles d'origine marine ou terrestre [27]. Ces émissions sont liées à l'activité microbienne des sols, à la végétation terrestre et maritime, à l'activité des volcans, aux gaz naturels, aux aérosols d'origine marine et terrestre [28]. Les éruptions volcaniques dégagent quant à elles de très importants produits soufrés [29].

II .2.2.Les sources anthropiques :

Ces sources sont le fait de l'activité humaine. Les sources anthropiques sont environ dix fois plus faibles, mais les émissions sont beaucoup plus concentrées. Les COV anthropiques proviennent essentiellement : Ces sources sont le fait de l'activité humaine. Les sources anthropiques sont environ dix fois plus faibles, mais les émissions sont beaucoup plus concentrées [29]. Les COV anthropiques proviennent essentiellement:

a) Les transports :

Une des principales sources de pollution est due aux émissions par les véhicules légers et les poids lourds (30% environ). Les COV émis proviennent des gaz d'échappement et de l'évaporation du carburant. Parmi ces COV on retrouve :

- ✓ les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) qui sont considérés comme des témoins de la pollution automobile car ils sont majoritairement présents dans les carburants et solvants pétroliers [30,31].
- ✓ les alcanes qui sont souvent associés à la pollution occasionnée par les véhicules diesels [32].
- ✓ l'isoprène (composé d'origine mixte) qui est présent également dans les essences,
- ✓ les additifs (éthers) tels que le MTBE (Méthyle Tertio Buthyl Ether) et l'ETBE (Ethyl Tertio Buthyl Ether) qui sont introduits dans la formulation des essences et qui sont susceptibles de se retrouver dans les gaz d'échappements des véhicules [24].

b) Le secteur résidentiel et tertiaire :

L'utilisation domestique et artisanale de solvants, de peintures, des produits d'entretien, des parfums et des cosmétiques, des journaux, du tabac et des désinfectants etc.… conduit à l'émission massive de COV [24]. Parmi ces composés, on retrouve des composés carbonylés et des composés chlorés, excellents solvants pour un grand nombre de substances synthétiques ou naturelles.

c) Les procédés industriels :

Les procédés industriels produisent une part importante des émissions de COV. Il s'agit des industries employant des solvants, le raffinage du pétrole et l'utilisation des chlorofluorocarbures (CFC).

II .3. Cas particulier des BTEX :

II.3.1. Généralités sur BTEX :

II .3.1.1.Structure et propriétés physico-chimiques des BTEX :

Le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les isomères méta-, para- et ortho-xylènes sont des composés chimiques de la famille des hydrocarbures monocycliques aromatiques constitués d'un noyau benzénique [33]. Leur structure est présentée dans la figure II.1.

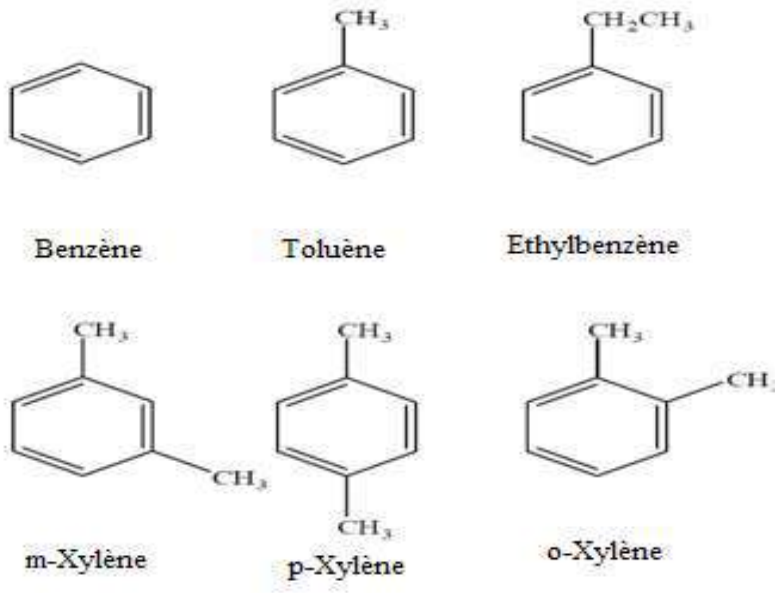


Figure II .1: Structure des BTEX

II .3.1.1.1.Benzène :

a) Définition et propriétés :

Le benzène est un liquide incolore d'odeur aromatique, perceptible à l'odorat à partir de concentrations de l'ordre de 5 ppm. Il est pratiquement insoluble dans l'eau (0,180g pour 100g à 25°C) mais il est miscible à la plupart des solvants organiques et il constitue un excellent solvant pour un grand nombre de substances naturelles ou de synthèse (composés organiques non ou peu polaires) [34].

A température ordinaire, le benzène reste un produit stable mais très inflammable.

Une fois émis dans l'atmosphère, le benzène a une demi-vie de moins d'un jour : il peut être lavé par les pluies ou être absorbé et dégradé par la végétation [35], mais sa voie de dégradation la plus importante reste la réaction avec les radicaux hydroxyles (OH.) [36].

b) Origine :

C'est un des composants des mélanges complexes issus du craquage ou du reformage catalytique d'hydrocarbures pétroliers. Le benzène est produit principalement par l'industrie pétrochimique [37,38]. Il est obtenu :

- Par reformage catalytique.

- A partir de l'essence de pyrolyse.
- Par hydrodésalkylation du toluène.

Au cours du reformage catalytique, les cycloparaffines telles que le cyclohexane, le méthylcyclohexane et le diméthylcyclohexane sont converties en benzène par isomérisation, déshydrogénation et désalkylation.

L'essence de pyrolyse obtenue par craquage de paraffines légères ou d'hydrocarbures lourds contient des hydrocarbures aliphatiques non saturés et des aromatiques à partir desquels divers procédés de traitement (hydrogénation, désulfuration, hydro alkylation, distillation) permettent d'obtenir le benzène [39].

La distillation de ces mélanges permet d'obtenir des composants pratiquement purs et en Particulier le benzène.

c) Utilisation

La vente et l'emploi du benzène sont strictement réglementés (le benzène et les préparations en renfermant plus de 0,1% en poids ne doivent pas être mis à la disposition du public). Les carburants échappent à ces limitations ; toutefois, la teneur en benzène que peuvent contenir l'essence sans plomb et le gazole (diesel) à été réduite à 1% en volume en 2000 [40]. En Algérie, les carburants d'essence contiennent 2 à 3% de benzène (taux variable selon la raffinerie considéré, Alger, Arzew, Skikda).

Le benzène est largement utilisé dans l'industrie comme intermédiaire de synthèse [40]:

- Principalement éthylbenzène, cumène, cyclohexane.
- Egalement nitrobenzènes, chlorobenzène, alkylbenzènes, anhydride maléique, qui sont des produits de base de nombreuses fabrications comme celle du styrène, du phénol, des élastomères, résines, colorants, pesticides, produits pharmaceutiques, détergents… etc.

Le benzène peut être utilisé aussi comme agent d'extraction, et aussi dans les laboratoires d'analyse et de recherche.

Le benzène est un constituant naturel du pétrole brut et d'autres produits dérivés du pétrole et de la houille.

En tant qu'additif dans les carburants, le benzène permet d'augmenter l'indice d'octane, agissant donc comme antidétonant.

d) Sources d'émission :

Les sources d'émission naturelles du benzène sont principalement les feux de forêts et les activités volcaniques mais les sources anthropiques d'émissions sont de loin les plus importantes.

Le trafic routier est le premier responsable de la pollution de l'air par le benzène. C'est ainsi qu'on estime qu'en milieu urbain plus de 90% du benzène provient du trafic routier [41].

Des mesures effectuées en France, par journée interdite à la circulation (le 22 septembre de chaque année) ont montré une réduction de 70% du benzène atmosphérique [42]. Ce qui montre l'impact du trafic routier.

Le benzène est rejeté dans l'atmosphère par évaporation pendant le transport et les ravitaillements en carburant, mais surtout du fait des processus de combustion incomplète des véhicules à moteur. Dans ce contexte, il faut souligner que le benzène est aussi produit lors de la combustion de l'essence dans le moteur, ce qui fait que même si l'essence ne contenait pas du tout de benzène, les imbrûlés des gaz de combustion, eux, en contiendraient [43].

Le benzène est aussi émis lors de la synthèse chimique d'hydrocarbures aromatiques substitués (éthylbenzène, phénol, cyclohexane…) et aussi par les fours de cokerie [44].

e) Réglementation :

La directive cadre de l'Union Européenne 96/62/CE du 27 septembre 1996 relative à l'évaluation et à la gestion de la qualité de l'air a défini, pour la première fois, des principes de base permettant de fixer des objectifs concernant les concentrations en benzène dans l'air extérieur. Elle a été complétée par la directive fille 2000/69/CE du 16 novembre 2000, qui a fixé la valeur limite des concentrations en benzène à : 5 $\mu g/m^3$ en moyenne annuelle pour l'horizon 2010 avec une tolérance de dépassement de 5 $\mu g/m^3$ supplémentaires de 2001 à 2005, cette tolérance diminuant de 1 $\mu g/m^3$ tous les ans à compter du 1er janvier 2006. Ainsi, pour l'année 2006, la valeur limite etait fixée à 9 $\mu g/m^3$.

En France, le décret (n° 98-360) du 6 mai 1998 et le décret (n° 2002-213) du 15 février 2002, Transpositions respectives des deux directives européennes précédentes, fixent un objectif de qualité à atteindre de : 2 $\mu g/m^3$ en moyenne annuelle [45].

II .3.1.1.2.Toluène :

a)Définition et propriétés :

Le toluène est un liquide incolore, non corrosif et volatil avec une odeur aromatique, il est pratiquement insoluble dans l'eau (0.535 g/L à 25°C), miscible à de nombreux solvants organiques (acétone, oxyde de diéthyle, chloroforme, éthanol...), soluble dans l'acide acétique glacial [46].

C'est un excellent solvant pour un grand nombre de substances naturelles ou de synthèse (Huiles, graisses,…).

Le toluène est un produit stable dans les conditions normales d'utilisation mais il peut réagir violemment avec certaines substances telles que l'acide nitrique concentré, le tétranitrométhane et les oxydants forts.

Dans la troposphère, le toluène est éliminé par réaction avec les radicaux hydroxyles et son temps de vie dépend largement de leur concentration dans l'air et donc de l'activité photochimique. Ainsi, en hiver, le temps de vie peut s'élever jusqu'à quelques mois, contre quelques jours seulement en été. Le toluène contribue donc à la formation de SMOG photochimique, d'ozone et de formaldéhyde [47].

b) Origine :

Le toluène est issu de la transformation de matières premières fossiles (pétrole, gaz et charbon). Il est produit en mélange avec d'autres substances (benzène, xylènes…) à la suite de différents procédés pétrochimiques tels que le reformage catalytique, le vapocraquage et la désalkylation. Une partie de ce mélange va entrer dans la composition des essences automobiles.

En moyenne, les essences contiennent 8,6% de toluène. A la suite des opérations pétrochimiques, les fractions de mélange les plus riches en toluène vont être distillées et purifiées pour obtenir du toluène commercial pur à 99% [48].

c) Utilisation :

Le toluène à une multitude d'utilisations dans l'industrie : il peut servir d'intermédiaire de synthèse pour la fabrication de nombreux produits comme le phénol, le benzène, les xylènes, le nitrotoluène et le trinitrotoluène (TNT), le diisocyanate de toluène (TDI), le chlorure de benzyle, le benzaldéhyde, l'acide p-toluène sulfonique, le vinyltoluène,… etc.

Le toluène peut être utilisé comme solvant pour les peintures, les vernis, les encres d'imprimerie, les colles, les cires… etc. Il peut aussi être utilisé comme solvant d'extraction dans l'industrie cosmétique et l'industrie pharmaceutique.

Par ailleurs, le toluène est utilisé, non isolé, en mélange avec le benzène et les xylènes comme additif de carburants pour en améliorer l'indice d'octane [43].

d) Sources d'émission :

Bien que le toluène puisse être présent de façon naturelle dans l'environnement (feux de forêt, pétrole brut…), les rejets sont essentiellement d'origine anthropique.

La principale source est due à la forte présence de toluène dans les essences. Dans ce cas, le toluène est émis soit directement lors de la vaporisation des essences (station essence, transport et stockage des carburants…), soit dans les gaz d'échappements des véhicules à essences (imbrûlés, volatilisation…). Les autres émissions proviennent des vapeurs de toluène utilisé comme solvant, des rejets de production et des rejets d'incinération [49].

Selon l'ECB (2003) et diverses entreprises pétrolières (ECB, 2000), les émissions se répartissent selon les pourcentages suivants [50, 51]:

- trafic routier : 65%.
- solvant : 34%.
- rejets de production et de transformation : 2%.

e) Réglementation :

Le toluène n'est pas soumis à réglementation. L'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) préconise de ne pas dépasser les valeurs suivantes : 260 $\mu g/m^3$ en moyenne sur 7 jours, 1 000 $\mu g/m^3$ en moyenne sur une demi-heure [45].

II .3.1.1.3.Ethylbenzène :

a) Définition et propriétés :

L'éthylbenzène, α-méthyltoluène ou phényléthane est un hydrocarbure aromatique monocyclique de formule C_6H_5-CH_2-CH_3.

L'éthylbenzène est un liquide incolore, d'odeur aromatique caractéristique, volatil, dont le seuil de détection olfactive varie de 1 à 2,3 ppm. Il est pratiquement insoluble dans l'eau (150 mg/l à 20°C environ) mais il est soluble en toutes proportions dans l'éthanol, l'oxyde de diéthyle et dans les solvants organiques usuels mis à part le chloroforme. Les vapeurs d'éthylbenzène sont plus lourdes que l'air [44]. L'éthylbenzène présent dans l'atmosphère l'est uniquement sous forme de vapeur. Il est dégradé par réactions photochimiques avec les radicaux hydroxyles et on considère que sa durée de vie dans l'air est inférieure à 3 jours.

b) Origine :

L'éthylbenzène est présent dans les essences de reformage catalytique. Toutefois, l'extraction de l'éthylbenzène n'est pas toujours rentable et on préfère, en général, le synthétiser à partir du benzène et de l'éthylène [52].

Il existe trois procédés principaux d'alkylation du benzène avec l'éthylène qui diffèrent par le catalyseur employé [53] :

- Le procédé au chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) qui est le plus ancien et le plus utilisé. Il a lieu en phase gazeuse et a un rendement de 40 à 45%.
- Le procédé au trifluorure de bore qui n'est plus utilisé aujourd'hui.
- Les procédés utilisant des Zéolithes. Ils se déroulent généralement en phase gazeuse, mais pour améliorer la durée de vie des zéolithes on développe actuellement des procédés en phase liquide. La production européenne d'éthylbenzène s'élevait à 5 700 kt/an en 2002 [54], alors qu'elle était de 3 000 kt/an en 1983 [55].

c) Utilisation :

L'éthylbenzène est utilisé :

- Principalement pour la fabrication du styrène (cela concerne plus de 95 % de la production d'éthylbenzène) qui sert, entre autre, à fabriquer le polystyrène.
- Comme intermédiaire de synthèse de produits organiques, notamment diéthylbenzène, acétophénone, acétate de cellulose et oxyde de propylène.
- Comme solvant dans l'industrie des peintures et des revêtements.

- Dans les carburants : ainsi, l'essence sans plomb peut renfermer de 1,8 à 4,7 % d'éthylbenzène, il est utilisé pour son pouvoir antidétonant.
- En tant que dérivé pétrolier, on peut retrouver de l'éthylbenzène dans l'asphalte et le naphta utilisés pour les routes.

d) Sources d'émission :

L'éthylbenzène est présent dans les huiles brutes, dans les produits pétroliers raffinés et Dans les produits de combustion. Sa principale source de rejet est liée au trafic routier.

A la différence du toluène et du xylène, l'éthylbenzène est avant tout utilisé comme Intermédiaire réactionnel. Les rejets d'origine industrielle représentent donc une proportion Importante des rejets d'éthylbenzène [56].

L'utilisation d'éthylbenzène comme solvant peut également constituer une source de rejet Indirect, mais cette consommation est assez limitée, et ce flux d'émission doit être beaucoup Moins important que les autres. On peut trouver aussi des émissions liées à la préparation et au transport d'asphalte chaud destiné aux revêtements routiers et aux rejets des incinérateurs.

e) Réglementation :

Selon l'arrêté du 20 avril 1994, l'éthylbenzène est considéré comme un produit nocif (Xn ; R20), et facilement inflammable (F, R11). En revanche, selon ce même arrêté, il n'est pas classé comme dangereux pour l'environnement [45].

II .3.1.1.4.Xylène :

a) Définition et propriétés :

Les xylènes sont des composés aromatiques monocycliques constitués de deux groupes méthyles liés à un cycle benzénique (formule : $C_6H_4(CH_3)_2$). On en connaît trois isomères : l'ortho ou *o*-xylène (1,2-diméthylbenzène), le méta -ou *m*- xylène (1,3-diméthylbenzène) et le para- ou *p*-xylène (1,4-diméthylbenzène).

Les xylènes sont des liquides incolores, d'odeur caractéristique agréable, perceptibles à L'odorat à des concentrations de l'ordre de 1 ppm. Ils sont pratiquement insolubles dans l'eau (0,02

% en poids à 20°C) mais miscibles à la plupart des solvants organiques. En outre, ce sont de très bons solvants des graisses, cires, résines…etc [57].

Les isomères du xylène sont facilement dégradés dans l'atmosphère, la photooxydation étant le processus le plus important. L'oxydation atmosphérique des xylènes est rapide, elle a lieu par réaction avec les radicaux libres et principalement les radicaux hydroxyles. En se basant sur des données de concentration de radicaux hydroxyles dans l'air, Brice et Derwent (1978) ont calculé des demi-vies atmosphériques de 2,6 h, 1,5 h et 2,4 h respectivement pour le *o*, *m* et *p*-xylène [58].

b) Origine :

Les xylènes sont produits à partir de matières premières brutes issues du pétrole par reformage catalytique ou par craquage pyrolytique. La teneur en xylènes dépend de la composition du naphta employé et des conditions de reformage.

Le choix des huiles brutes naphténiques permet d'obtenir des fractions de naphta bien adaptées pour le reformage et la production d'aromatiques. De petites quantités sont obtenues à partir des huiles légères de cokéfaction du charbon [59].

Des distillations successives permettent de séparer les isomères du xylène, l'éthylbenzène et les autres composés aromatiques. La séparation par cristallisation est également utilisée pour extraire le *p*-xylène. Le xylène technique contient des pourcentages variables d'isomères et d'éthylbenzène. Le *m*-xylène est toujours majoritaire (40 à 70 %).

c) Utilisation :

Le xylène technique est un solvant très utilisé dans l'industrie :

- Fabrication de peinture, vernis, colle et encre d'imprimerie.
- Préparation d'insecticides et de matières colorantes.
- Industrie du caoutchouc.
- Industrie des produits pharmaceutiques.

Les isomères sont employés en synthèse organique pour la fabrication de l'acide phtalique (*o*-xylène), de l'acide isophtalique (*m*-xylène), de l'acide téréphtalique servant à fabriquer des Résines et fibres polyester (*p*-xylène).

Par ailleurs, les xylènes sont utilisés comme antidétonants dans les carburants [42, 60].

d) Sources d'émission :

Le pétrole et les feux de forêts constituent les sources naturelles d'exposition Environnementale de xylène.

L'exposition, essentiellement atmosphérique, résulte principalement du trafic automobile, des stations-services, des raffineries et des industries utilisant le xylène comme solvant ou comme intermédiaire chimique. L'isomère méta et para du xylène représentent de 1,3 à 5,6 % des hydrocarbures rejetés dans les fumées d'échappement des moteurs à essence [61].

Les pulvérisations agricoles (insecticides, herbicides), les aérosols domestiques, spécialement les peintures et antirouilles contenant du xylène, la combustion du bois (poêles et cheminées domestiques), la fumée de tabac sont également à l'origine de la présence de xylène dans l'atmosphère [62].

e) Réglementation :

Les xylènes ne sont pas soumis à réglementation. L'OMS préconise de ne pas dépasser les valeurs suivantes : 4400 $\mu g/m^3$ en moyenne sur une demi-heure, 4 800 $\mu g/m^3$ en moyenne sur 24 jours, 870 $\mu g/m^3$ en moyenne annuelle [45]

À température ambiante et sous pression atmosphérique normale, les BTEX sont des liquides incolores possédant une forte odeur aromatique caractéristique [63]. Les principales propriétés physico-chimiques des BTEX sont présentées dans le tableau II.2. D'après les données, ces composés sont caractérisés par une solubilité dans l'eau relativement légère, une tension de vapeur élevée et un coefficient de partage du carbone organique faible.

Ces propriétés expliquent leur très haute volatilité et leur tendance à ne pas s'adsorber sur la matière organique du sol [41].

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques des BTEX [55].

Composés	Solubilité dans l'eau (g/l)	Tension de vapeur (mm Hg)	Masse moléculaire (uma)	Coefficient de partage Log K_{oc}	Température de vaporisation
Benzène	1.79	94.8	78	2.2	80
Toluène	0.53	28.4	92	2.4	111
Ethylbenzène	0.17	9.6	106	2.7	136
m-Xylène	0.16	8.3	106	2.6	139
p-Xylène	0.16	8.8	106		138
o-Xylène	0.11	7.99	106		139
Mélange xylènes	0.11	7.99	106		139

II. 4. Durée de vie des BTEX :

Les BTEX ont un temps de vie très variable, allant de quelques heures pour les espèces les plus réactives à plusieurs années pour les BTEX les moins réactifs. Ce dernier dépend de la réactivité de chaque composé et la concentration en radicaux ($OH^{\bullet}$, $NO_3^{\bullet}$, $Cl^{\bullet}$ dans les régions côtières) ou celle de O3 dans l'atmosphère. Le tableau II.3 donne les constantes de réaction des BTEX avec les différents radicaux et leur durée de vie dans atmosphère.

Selon le tableau II .3 les BTEX sont éliminés principalement par le radical OH et ensuite par les réactions avec $Cl^{\bullet}$ Dans cette famille, le benzène est le composé le moins réactif car la réaction du radical OH avec le cycle aromatique est plus difficile qu'avec les composes aromatiques substitues.

Tableau II .3 : Constantes de vitesse des réactions des BTEX avec $OH^{\bullet}$, $NO3^{\bullet}$et leur durée de vie

(Les radicaux (T=298°K) et sous l'action de la photolyse [10].

Composés	(1)K $OH^{\bullet}$ x 10^{12} (cm^3 $molecules^{-1}$ s^{-1})	Durée de vie τ (OH) en Jour	(1) $KNO_3^{\bullet}$ (cm^3 $molécules^{-1}$ s^{-1})	Durée de vie τ ($NO_3^{\bullet}$) En Jour
Benzène	1,22	9,5	$<3 \times 10^{-17}$	>4ans
Toluène	5,63	2,1	$7, x10^{-17}$	1,8 an
Ethylbenzène	7	1,7	$<6 \times 10^{-16}$	>77,2 j
m-Xylène	23,1	0,5	$<2,6 \times 10^{-16}$	178,1 j
p-Xylène	14,3	0,8	$<5 \times 10^{-16}$	92,6 j
o-Xylène	13,6	0,9	$<4,1 \times 10^{-16}$	112,9 j

II .5.Problématique analytique liée aux BTEX :

La principale difficulté de la mesure des BTEX dans l'air ambiant résulte du fait qu'ils s'y retrouvent à l'état de traces, de l'ordre du $\mu g/m^3$ [64]. Leur détection nécessite par conséquent des techniques sensibles et sélectives. La solution de mesure courante comporte un prélèvement d'une durée relativement longue selon la technique d'analyse et les concentrations attendues, ainsi qu'une étape de préconcentration permettant d'augmenter la concentration de matière à analyser [65].

II.6. Impact des COV sur l'homme et l'environnement :

II .6.1. Impact des COV Sur la santé :

Les COV dont les émissions anthropiques ne cessent d'augmenter, ils ont été identifiés comme étant des précurseurs de la pollution atmosphérique. On sait, aujourd'hui, que la présence de ces

polluants atmosphériques a des conséquences multiples sur la santé. Ces effets se manifestent le plus souvent par des irritations oculaires.

Cependant, certains COV peuvent également avoir des effets cancérigènes, mutagènes et tératogènes. Les effets sur la santé dépendent également du type d'exposition :

- **une exposition aiguë :** la toxicité aiguë résulte d'une exposition à une forte dose sur une courte période. Une exposition à des concentrations très élevées de COV dans l'air ou l'ingestion de grandes quantités de COV peut entraîner la mort, mais ces cas se révèlent très rares. Une exposition aiguë aux COV entraîne le plus souvent des irritations des voies respiratoires, des yeux et de la peau, ainsi que des atteintes au système nerveux central (fatigue, maux de tête, vertiges, etc.).
- **une exposition chronique :** L'exposition à de faibles concentrations de COV sur une longue période peut affecter l'organisme, avec des effets variés sur diverses fonctions de l'organisme, mais aussi des effets cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction et le développement.

Pour exemple, les effets du benzène sur la santé se traduisent par une atteinte du système nerveux central, une irritation des voies respiratoires, des conjonctivites, une toxicité hématologique ainsi que des risques de leucémie [66]. De même, les hydrocarbures aromatiques ont des propriétés irritantes et peuvent être cancérigènes [67]. L'inhalation de concentrations atmosphériques élevées de méthanol peuvent également irriter les muqueuses, occasionner des maux de tête, de la somnolence, des nausées, de la confusion mentale, des pertes de conscience, des troubles de la digestion et de la vue, voire la mort [68].

Dans le tableau suivant, sont indiquées les valeurs réglementaires en ambiance de travail pour certains composés considérés comme toxiques.

Tableau II.4 : les valeurs réglementaires en ambiance de travail pour certains composés considérés comme toxiques

Famille	composé	VLEP	Effet sur la santé
Hydrocarbures aromatiques	Toluène	100 ppm	Irritations cutanées, troubles du système nerveux
	Benzène	1 ppm	Diminution de l'immunité cellulaire. Atteinte du système nerveux.
Aldéhydes	Formaldéhyde	0.5 ppm	Gene olfactive
	Acétaldéhyde	100 ppm	Irritation des voies respiratoires
Cétones	Acétone	500 ppm	Troubles neurologiques et digestifs. Irritation cutanées et olfactives.
Hydrocarbures aliphatiques	Hexane	50 ppm	Irritation des voies respiratoires. Troubles du système nerveux. Irritation cutanées

II .6.2.Impact sur l'environnement :

L'atmosphère est en permanence l'objet d'une importante contamination par de nombreux polluants d'origines naturelles ou anthropiques, présents à l'état gazeux ou sous forme particulaire. Parmi ceux-ci, les COV tiennent une place remarquable du fait des quantités présentes, de la diversité de leurs origines, de leurs structures et de leurs caractéristiques vis-à-vis des écosystèmes.

L'impact environnemental des COV est lié à leur réactivité chimique avec les autres composés gazeux de l'atmosphère. Chaque COV a une réactivité qui lui est propre et qui conditionne son temps de vie dans l'atmosphère. Différents phénomènes induits par les COV se produisent dans les deux couches les moins élevées de l'atmosphère et conduisent à un bouleversement des phénomènes naturels et à une pollution environnementale : la pollution photochimique observée dans la troposphère par production excédentaire de composés oxydants (Ozone), la destruction de la couche d'Ozone stratosphérique, dans le cas des composés chlorés, et l'effet de serre dû à une classe particulière de COV, les chlorofluorocarbures (CFC) [69].

II .6.2.1.Pollution photochimique :

Les COV contribuent à la pollution photochimique. Celle-ci est caractérisée par la présence, dans l'air, de composés issus de réactions chimiques, entre les oxydes d'azote, les composés organiques volatils et le monoxyde de carbone sous l'effet du rayonnement solaire de courte longueur d'onde.

Ce phénomène de pollution se produit dans la troposphère, domaine atmosphérique compris entre le sol et 7 à 10 km d'altitude. Le principal polluant photochimique est l'Ozone, dont la production s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides ou oxydantes (aldéhydes, composés organiques nitrés, acide nitrique, eau oxygénée) [61]. Dans la troposphère, l'Ozone se forme par combinaison d'une molécule d'oxygène O_2 avec un atome d'oxygène O provenant de la dissociation du dioxyde d'azote NO_2 sous l'effet du rayonnement UV. La destruction de l'Ozone est due à sa réaction avec le monoxyde d'azote pour reformer le dioxyde d'azote. Ce cycle est appelé cycle de Chapman (figure II .2).

En présence de COV, le cycle de Chapman est perturbé. Les radicaux générés par les COV oxydent le monoxyde d'azote pour former le dioxyde d'azote et bloquent ainsi la capacité du monoxyde d'azote à détruire l'Ozone, ce qui provoque indéniablement l'augmentation d'Ozone dans la troposphère. L'Ozone a des effets néfastes sur la santé (problèmes respiratoires), l'environnement et le climat (gaz à effet de serre).

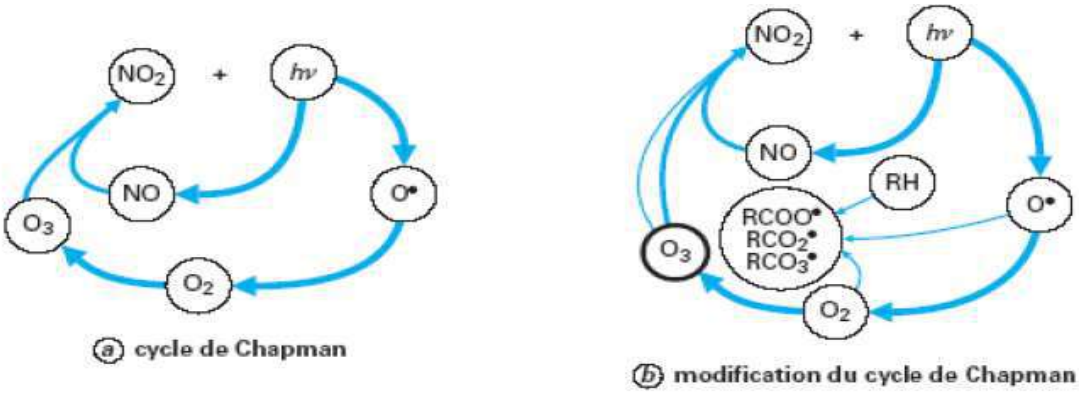


Figure II.2 : Perturbation du cycle de Chapman et production d'Ozone due aux radicaux générés par des COV [70].

II .6.2.2.L'ozone : origine et formation :

L'ozone est un gaz incolore et irritant ayant une odeur âcre à laquelle notre odorat s'habitue rapidement. C'est une molécule composée de 3 atomes d'oxygène (O_3), ce qui lui confère un fort pouvoir oxydant. C'est aussi un gaz à effet de serre. On estime que la part de l'ozone dans l'effet de serre serait comprise entre 10 et 20 %.

II .6.2.2.1.Ozone et ozone, il ne faut pas confondre…

L'ozone se trouve naturellement dans les hautes couches de l'atmosphère (Stratosphère) où il joue le rôle vital de filtre en arrêtant les rayonnements UV du soleil. Sa Concentration est maximale entre 25 et 30 km d'altitude, c'est la couche d'ozone.

Cependant l'ozone présent dans la troposphère en concentration élevée est nocif pour la santé et pour l'environnement. L'ozone est donc considéré comme un polluant [71].

II .6.2.2.2.Le processus de formation :

Le processus de production d'ozone troposphérique fait en premier lieu intervenir des précurseurs, dont les plus importants sont les oxydes d'azote : monoxyde et dioxyde d'azote, respectivement NO et NO_2, polluants primaires.

Ces molécules résultent de la combinaison de l'oxygène et de l'azote, éléments très répandus dans la troposphère à l'état naturel, combinaison qui se produit le plus souvent dans le cadre de phénomènes de combustion à haute température en présence d'un excès d'oxygène. Ce type de combustion peut apparaître dans le cadre de phénomènes naturels (orages, en raison de la très forte température qui

règne au voisinage des éclairs, incendies de forêts…) ou résulter d'activités humaines (combustions, en particulier durant le fonctionnement de moteurs ou de dispositifs de chauffage, agriculture…).

Une fois libéré, le dioxyde d'azote fait l'objet d'une photodissociation, en présence d'un rayonnement de courte longueur d'onde, comprise entre 280 et 430 nm :

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O \qquad (1)$$

Puis, l'atome d'oxygène O libéré, et parvenu à un état d'excitation particulier par l'action du rayonnement, réagit à son tour avec l'oxygène de l'air pour produire de l'ozone :

$$O + O_2 \longrightarrow O_3 \qquad (2)$$

Le bilan de ces deux premières réactions est :

$$NO_2 + O_2 \longrightarrow NO + O_3 \qquad (3)$$

Mais l'ozone peut à son tour entrer dans une réaction concurrente qui va détruire de molécules d'ozone et recréer du dioxyde d'azote :

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \qquad (4)$$

Pour déterminer à quel niveau les réactions précédentes vont s'équilibrer, on est amené à s'intéresser à leurs caractéristiques respectives :

La production d'ozone résultant de la réaction (3) va augmenter avec l'intensité du rayonnement noté I. Elle dépend également d'un coefficient k_3, caractéristique de la réaction et fonction de la température. Enfin, elle sera d'autant plus importante que le dioxyde d'azote (NO_2) sera largement disponible pour alimenter la réaction : elle est donc fonction de la concentration de ce constituant notée [NO_2]. En revanche, la concentration en oxygène [O2] n'intervient pas : l'oxygène est un constituant très abondant à l'air libre (plus de 20% de l'ensemble des molécules), il sera donc toujours disponible en quantité suffisante pour alimenter la réaction.

Au final, cette production d'ozone peut s'écrire sous la forme : $k_3 \times I \times [NO_2]$.

De la même manière, la destruction d'ozone résultant de la réaction (4) peut s'écrire : $k_4 \times [O_3] \times [NO]$ où [O_3] et [NO] sont les concentrations respectives d'ozone et de monoxyde d'azote et k4 est un coefficient caractéristique de la réaction (4), fonction de la température.

Une fois atteint l'équilibre, production et destruction d'ozone sont égales en valeur absolue. On a donc l'égalité :

K_1 x I x $[NO_2]$ = k_4 x $[O_3]$ x [NO] qui nous donne :

$$[O_3] = \frac{k_1}{k_4} \times I \times \frac{[NO_2]}{[NO]}$$

La quantité d'ozone $[O_3]$ obtenue si seules les réactions précédentes intervenaient serait donc fonction du rapport des concentrations $[NO_2]$/ [NO] et ne permettrait que dans des cas très rares d'expliquer l'apparition des pics d'ozone [10].

II .6.2.3.Effet de serre :

La température moyenne de notre planète résulte de l'équilibre entre le flux de rayonnement qui lui parvient du soleil et le flux de rayonnement IR renvoyé dans l'espace.

L'effet de serre est le phénomène naturel lié à l'absorption du rayonnement IR renvoyé par la couche terrestre par des composés tels que le CO_2, le CH_4, mais aussi l'Ozone, les composés chlorés,… Ces gaz interfèrent avec les rayons IR en les empêchant de s'échapper vers l'espace, ce qui provoque une hausse des températures. La part relative de l'Ozone dans l'effet de serre additionné sur l'ensemble de la planète, est estimée à 18% [72].

CHAPITRE III

TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE DES BTEX

III.1 Méthodes classiques d'analyse des BTEX :

Les différentes méthodes analytiques couramment utilisées pour la détermination des BTEX dans l'air ambiant comprennent deux étapes principales : l'échantillonnage et l'analyse des échantillons. Une liste non exhaustive des méthodes courantes de prélèvement et d'analyse est présentée :

III.1.1. Échantillonnage :

Plusieurs procédures de prélèvement sont possibles :

- ✓ piégeage des composés de l'air à échantillonner sur support solide (cartouche d'adsorbant) : par pompage (**prélèvement actif**) ou par diffusion (**prélèvement passif**).
- ✓ prélèvement d'air brut dans un canister (enceinte en acier traité intérieurement pour éviter l'adsorption des composés sur la paroi). Cette méthode n'est citée que pour mémoire, car pour le seul prélèvement des BTEX, elle est trop lourde en termes de coût de matériel et d'heures de mise en œuvre. Néanmoins, lorsqu'elle est utilisée pour d'autres composés (hydrocarbures légers ou réactifs notamment), elle peut permettre un dosage simultané du benzène.
- ✓ prélèvement réalisé de façon automatique à l'entrée d'un système analytique (analyseurs BTEX, analyseurs de COV « on-line ») [73].

III.1.1.1 Prélèvement actif :

Il est réalisé par pompage de l'air à échantillonner à travers des cartouches adsorbantes contenants 1, 2 ou 3 lits d'adsorbants.

L'utilisation d'un seul adsorbant suffit pour les BTEX ; les tubes à plusieurs lits permettent d'élargir la gamme des composés piégés, mais nécessitent davantage de précautions d'emploi.

Pour les BTEX il est recommandé d'utiliser les noirs de carbone graphités à surface spécifique moyenne, de l'ordre de 100 m^2/g : Carbotrap, Carbopack B, Carbopack X, Carbograph 4…. Ces adsorbants présentent l'avantage d'être peu hydrophiles, ce qui permet de prélever des volumes d'air important, même en présence de fortes humidités relatives, sans piéger de quantités notables d'eau.

Le Tenax, très utilisé dans les années 1990, n'est plus guère recommandé pour le benzène car le volume de perçage est très faible. De plus c'est un adsorbant de type polymère qui se dégrade

avec le temps et les thermodésorptions successives, ce qui provoque une augmentation du niveau des blancs, et donc ne permet pas de mesurer des quantités très faibles de produit.

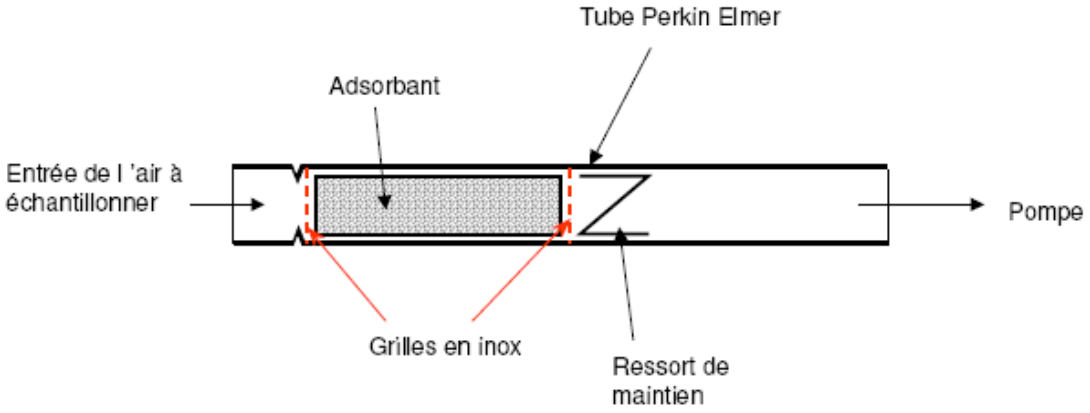


Figure III.1 : Principe du tube actif.

Conservation des échantillons :

À température ambiante, ils sont stables pendant plusieurs mois.

Le charbon actif est considéré comme étant le meilleur adsorbant disponible pour le piégeage des BTEX.

Il est essentiel de noter que seul le prélèvement actif convient pour réaliser des mesures de courte durée (exposition aiguë ou pic d'émissions).

Le prélèvement est réalisé par pompage d'un volume d'air à échantillonner à travers un tube garni d'un support adsorbant (Figure III.2) [74].



Figure III.2: Exemple de support d'adsorbant

Le débit de pompage doit être choisi en fonction, non seulement, de la durée du prélèvement pour respecter les volumes de prélèvement recommandés, mais aussi en tenant compte de la présence d'autres polluants pouvant s'adsorber sur le support. En effet, pour une durée de prélèvement identique, il faudra prélever à plus bas débit si le polluant recherché est présent dans un mélange s'adsorbant aussi sur charbon actif.

Le prélèvement actif sur cartouches est mis en œuvre grâce à un système automatique tel que le préleveur UMEG (Organisme Allemand pour le contrôle de l'environnement) illustré sur la Figure 2.8. Dépendamment des concentrations attendues, la durée de l'échantillonnage actif peut atteindre 1 jour. Pour les concentrations de BTEX couramment mesurées dans l'air ambiant, la durée du prélèvement passif (Figure III.3) peut varier de 7 à 15 jours pour les tubes adsorbants axiaux et de 1 à 7 jours pour les tubes adsorbants radiaux [75].

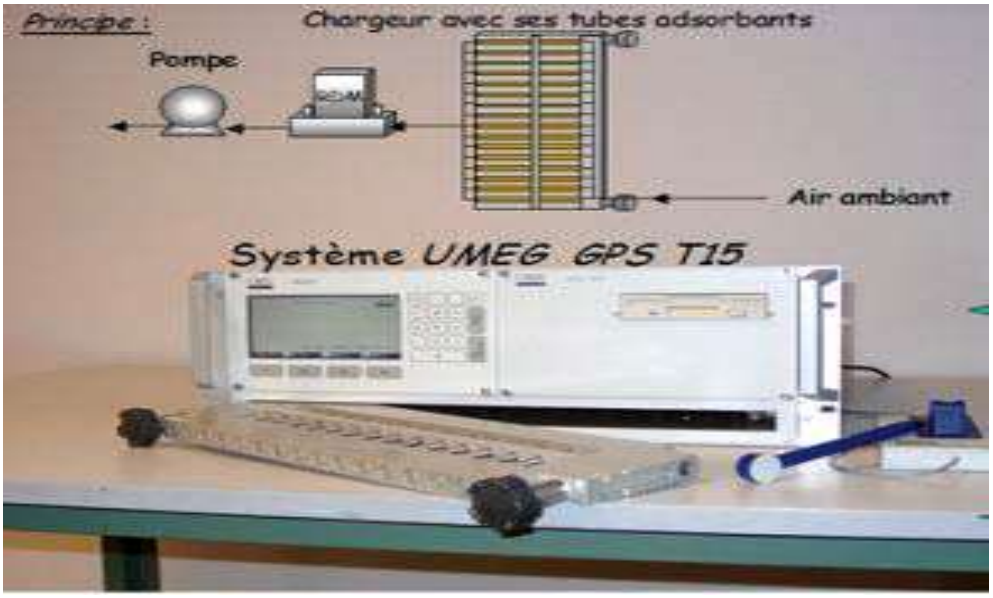


Figure III.3 : Préleveur actif UMEG GPS T15 [75].

Pour les prélèvements actifs, directement en faisant le rapport de la masse analysée par le volume d'air prélevé :

$$C = \frac{m}{v}$$

Où : C = concentration massique dans l'air en ng/m3,

m = masse de produit analysée en ng,

v = volume prélevé en litres.

III.1.1.2 Prélèvement passif :

Il est réalisé à l'aide de tubes à diffusion. Le prélèvement est ainsi réalisé sur des périodes longues et intègre les variations de concentrations.

La durée d'exposition ainsi que la température ambiante sont prises en considération pour la détermination des concentrations en COV. Ce type de prélèvement peut être utilisé pour deux applications :

- ✓ soit en individuel pour caractériser l'exposition des personnes
- ✓ soit à poste fixe pour obtenir une mesure d'ambiance (en air intérieur comme à l'extérieur).

Il existe deux types de tubes principaux : les tubes axiaux, qui ressemblent beaucoup aux tubes actifs à une zone d'adsorbant, et les tubes radiaux.

Les adsorbants sont les mêmes que pour les tubes actifs, et les précautions d'emploi également qui varie avec :

Le paramètre principal du tube à diffusion est sa vitesse (ou débit) de prélèvement, qui représente la quantité de matière adsorbée en fonction du temps.

Ce débit de prélèvement varie avec :

- ✓ le composé et l'adsorbant (sous forme d'affinité),
- ✓ la concentration et le temps d'échantillonnage, ces deux données étant liées sous la forme d'une dose,
- ✓ la température ambiante lors du prélèvement [74].

Celui-ci étant réalisé par adsorption physique, une augmentation de la température rend le piégeage moins efficace. Si la température moyenne lors de l'exposition est trop différente de 25°C, une correction peut être effectuée lors du calcul de la concentration à partir de la masse de produit analysée [18].

a) Les tubes axiaux :

Sont principalement de type Perkin Elmer, ils sont munis d'une tête de diffusion qui a pour effet de couper l'effet de vent (Figure III.4).

La durée de prélèvement dépend de la concentration, mais elle est de 7 à 15 jours typiquement pour les concentrations couramment rencontrées dans l'air ambiant et intérieur. Une durée de

prélèvement de un mois à l'air ambiant serait en principe possible, mais n'a pas encore fait l'objet d'une validation, que ce soit en laboratoire ou sur site [74].

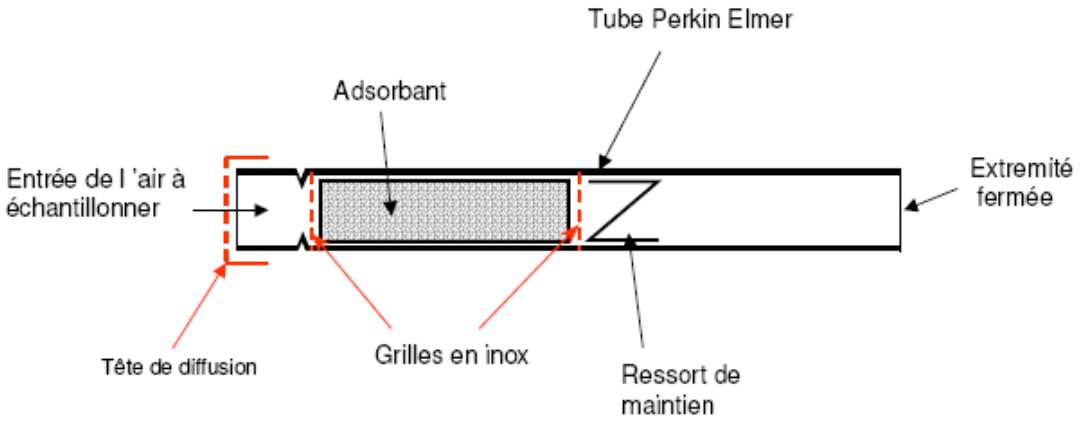


Figure III.4: Principe du tube passif axial

b) Les tubes radiaux

Sont du type « Radiello» et sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri 12. La cartouche contenant l'adsorbant est introduite dans un corps poreux cylindrique : l'adsorption se fait sur toute la surface du cylindre et pas seulement sur l'extrémité (Figure III.5).

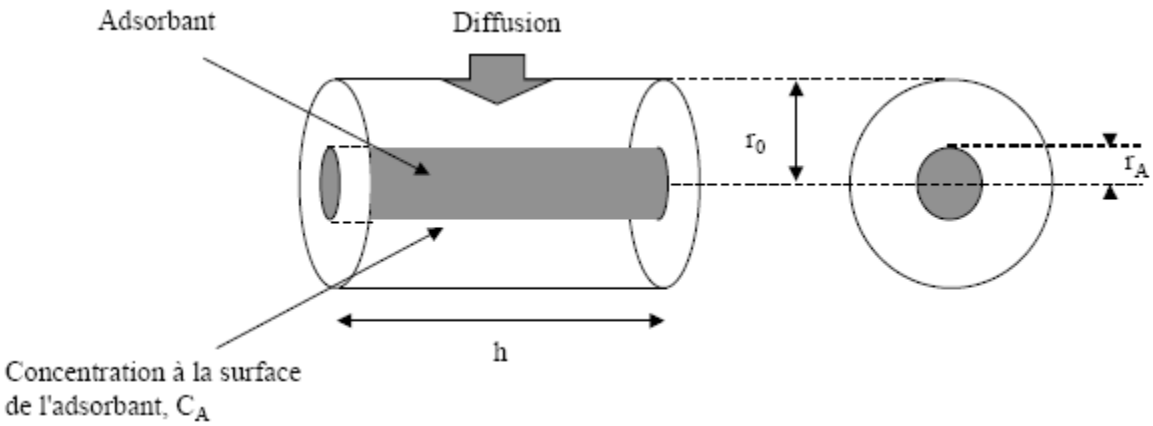


Figure III.5 : Principe du tube passif radial [75].

La durée de prélèvement est intermédiaire entre les tubes actifs et les tubes passifs axiaux puisqu'elle va typiquement de 24 h à 7 jours.

Contrairement aux tubes axiaux, les tubes radiaux sont bien adaptés pour des prélèvements de courtes durées car leur vitesse de prélèvement est plus élevée. Au-delà de 7 jours, selon l'adsorbant, le débit de prélèvement du benzène peut chuter de 30%.

Ce type de tube est également bien adapté à des concentrations faibles (inférieures à 2 ng/m^3), pour lesquelles les tubes axiaux présentent une incertitude de mesure importante.

L'échantillonnage passif peut être utilisé pour déterminer les concentrations moyennes d'exposition des opérateurs, mais ne convient pas au suivi de variations instantanées ou de courtes durées de la concentration. De plus son utilisation en statique dans une atmosphère à basse vitesse d'air est déconseillée [75].

Il est de plus en plus utilisé en hygiène professionnelle pour son ergonomie (Figure III.6) qui assure un échantillonnage représentatif de l'exposition des travailleurs [18].

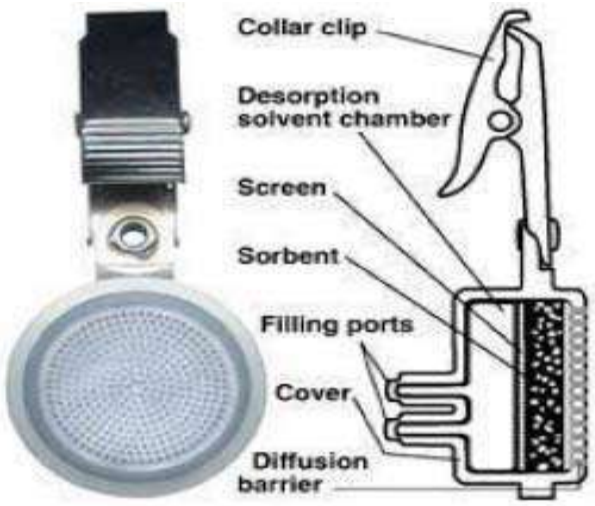


Figure III.6: Exemple de badge utilisé en hygiène professionnelle [75].

Cette solution offre également l'avantage de s'affranchir de tout matériel de prélèvement et son utilisation facile et rapide le rend ainsi utilisable par du personnel non spécialisé (médecins du travail…).

Pour les prélèvements passifs, en tenant compte de la vitesse (ou débit) de prélèvement et de la durée d'exposition, par la formule :

$$C = \frac{m \times 10^6}{U \times t}$$

Où : $\boldsymbol{C}$ = concentration massique dans l'air en ng/m^3,

$\boldsymbol{m}$ = masse de produit analysée en ng,

$\boldsymbol{U}$ = vitesse (ou débit) de prélèvement du tube passif (en ml/min),

$\boldsymbol{t}$ = temps d'exposition en minutes.

Lorsque l'on ne dispose pas de la vitesse de prélèvement expérimentale déterminée en chambre d'exposition, on peut calculer une vitesse théorique pour un tube axial par :

$$\boldsymbol{U = \frac{D \times A}{L}}$$

Où : **D** = coefficient de diffusion dans l'air à 25°C,

A = section interne du tube,

L = longueur de diffusion dans le tube (tête de diffusion incluse) [75].

Correction de température :

Les débits de prélèvement des tubes passifs sont déterminés (ou calculés à partir des coefficients de diffusion dans l'air) à 25 °C [65].

Pour les prélèvements d'air ambiant, lorsque que la température moyenne est très différente (en particulier plus basse), on doit effectuer une correction de température sous la forme :

$$\boldsymbol{U_T = U_{25} \times \left(\frac{T + 273}{298}\right)^{1/2}}$$

Où : U_{25} = débit de prélèvement de la littérature, à 25 °C

T = température moyenne lors du prélèvement, en degrés Celsius [75].

III.1.1.3. Prélèvement dans un canister :

Un canister (Figure III.7) comporte une enceinte sous vide surmontée d'une électrovanne programmable qui commande l'ouverture et la fermeture ainsi qu'un système de régulation du débit «veriflow» qui assure l'échantillonnage de l'air brut à un débit constant jusqu'à l'obtention d'une pression proche de la pression atmosphérique [75].

La durée du prélèvement au moyen d'un canister peut atteindre 1 jour [18].

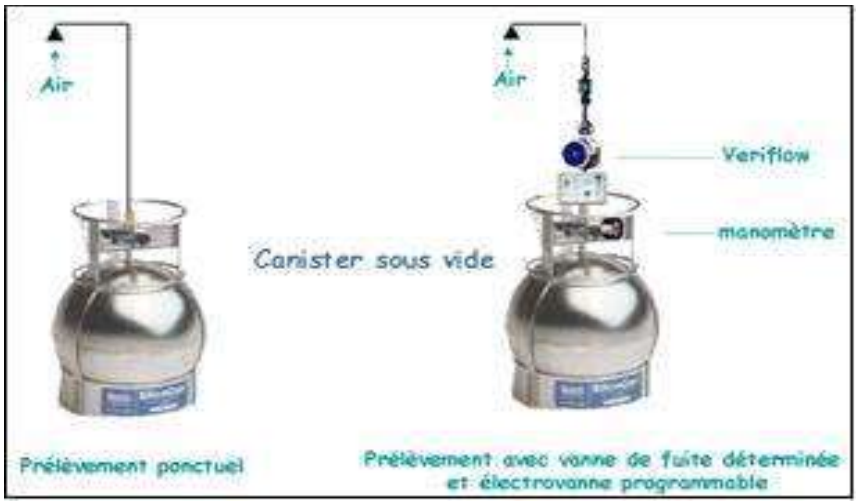


Figure III.7 : Principe du canister [75].

III.1.1.4. Prélèvement automatique :

Le prélèvement est réalisé de façon automatique à l'entrée des systèmes analytiques en continu, tels que les analyseurs de BTEX GC portables et les analyseurs GC on-line, à l'aide de dispositifs d'introduction d'échantillons comme les vannes d'échantillonnage, rotatives ou à piston, à commande pneumatique ou électromagnétique [18].

III.1.2. Analyse :

Quelle que soit la méthode de prélèvement retenue, les échantillons sont ensuite désorbés dans du disulfure de carbone puis analysés par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) [18].

III.1.2.1.Désorption et préconcentration :

Au laboratoire, les BTEX adsorbés sur les fibres de polydiméthylsiloxane par SPME sont désorbés thermiquement dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse (GC).

Dans le cas des tubes d'adsorbants, les BTEX sont d'abord désorbés thermiquement puis préconcentrés à froid sur un piège, en général rempli d'un ou de plusieurs adsorbants.

Lorsqu'un canister est utilisé, soit on procède à la concentration sur un tube d'adsorbant suivie d'une désorption thermique, soit on introduit l'air directement par pompage au travers du piège froid du préconcentrateur tel qu'illustré à la (Figure III.8).

Les BTEX ainsi piégés sont ensuite transférés dans le système de séparation GC par désorption flash-piège sous le balayage d'un gaz vecteur [18].

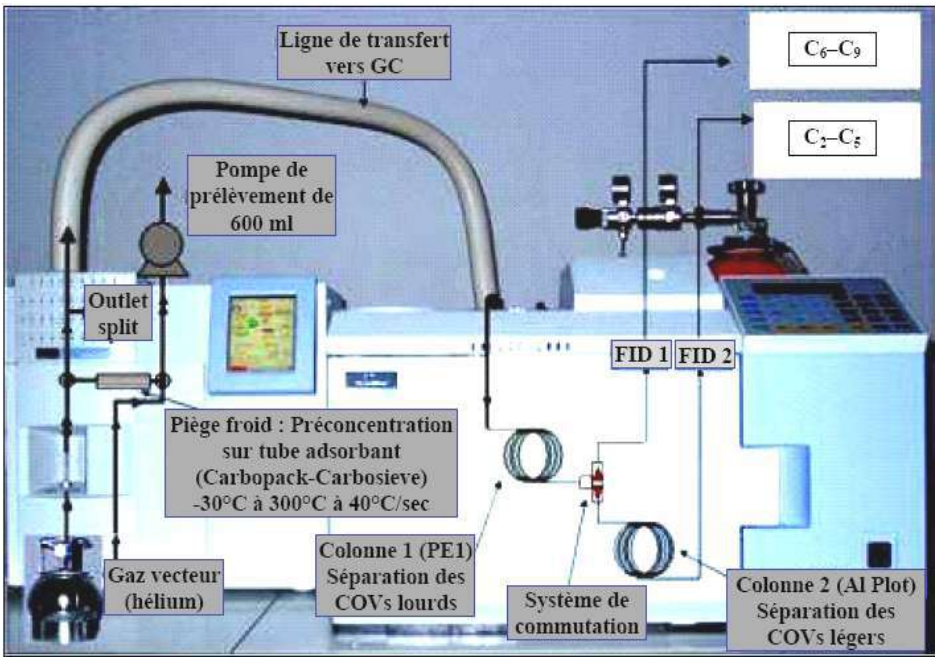


Figure III.8 : Principe de l'analyse d'un canister par GC/FID.

III.1.2.2. Séparation chromatographique et détection :

Les BTEX désorbés et préconcentrés sont ensuite séparés par chromatographie en phase gazeuse (GC), généralement capillaire apolaire, puis détectés. La détection est réalisée soit par un détecteur à ionisation de flamme (FID) ou un détecteur à photoionisation (PID) [10], soit par un spectromètre de masse en mode simple (MS) ou en tandem (MS/MS).

Le spectromètre de masse est sélectif, car il permet d'identifier les BTEX à l'aide de leur rapport *m/z* et de leur temps de rétention, mais avec les détecteurs FID et PID l'identification est basée uniquement sur le temps de rétention des composés dans la colonne chromatographique en comparant avec des étalons.

Dépendamment du volume d'air échantillonné, ces méthodes basées sur la séparation chromatographique des composés permettent d'atteindre des limites de détection basses. Les limites de quantification sont généralement de l'ordre de 0,2 $\mu g/m^3$ pour des durées de prélèvement de 7 jours [75].

III.1.2.3. Analyseurs GC portables et GC on-line

Les analyseurs de BTEX GC portables (Figure III.9) intègrent un dispositif d'aspiration et de préconcentration, une colonne chromatographique, un ou deux détecteurs à ionisation de flamme et/ou à photoionisation et une mémoire de stockage des données.

Leur limite de détection est de l'ordre de 0,2 $\mu g/m^3$ [75].



Figure III.9 : Analyseur de BTEX GC portable PetroPRO de Photovac

Quant aux analyseurs de BTEX GC on-line (Figure III.9), ce sont des appareils de laboratoire automatisés qui sont installés dans des stations fixes pour fin de surveillance environnementale.

Ces appareils comportent un dispositif de prélèvement, un préconcentrateur, une ou deux colonnes chromatographiques et un détecteur FID.

Ils sont connectés à une station d'acquisition informatique qui entrepose les données La technique consiste à échantillonner l'air à travers un système d'un à trois tubes d'adsorbants sélectifs. Ensuite la valve pneumatique qui était en position de prélèvement passe en position d'injection dans laquelle le tube d'échantillon est inséré dans le circuit du gaz vecteur. Les analyses sont alors désorbés thermiquement puis introduits dans la colonne analytique pour séparation chromatographique.

La détection est réalisée par FID. Pendant la désorption et la séparation des analytes, un nouvel échantillonnage s'exécute simultanément; ce qui permet des mesures quasi-continues.

La limite de détection de ses analyseurs est de l'ordre de 0,1 $\mu g/m^3$ [18].



Figure III.10 : Analyseur de BTEX GC on-line Airmo BTX de Airmotec

CHAPITRE IV :

METHODOLOGIE

IV. METHODOLOGIE :

En pollution atmosphérique, les niveaux de contamination varient dans l'espace et dans le temps, en fonction de la répartition des sources et en fonction des conditions météorologiques et topographiques. Les conséquences d'un taux élevé de pollution vont dépendre de la densité de la pollution au point de mesure et de la nature des écosystèmes.

Pour ces raisons, un suivi de la qualité de l'air ambiant n'est guère interprétable si on ne décrit pas précisément les conditions dans lequel il a été obtenu.

Ce n'est qu'en fonction des caractéristiques du site étudié, de la technique de mesure, sa fiabilité et ses limites, qu'une valeur isolée obtenue en un point précis d'une région et à un moment donné, peut être comparée aux normes et à d'autres résultats mesurés en d'autres régions.

Aussi, nous nous attelons dans ce chapitre à décrire le site d'étude et la technique de mesure utilisée dans cette étude.

IV.1.Choix des sites et campagnes de mesure :

Cette étude devrait être l'occasion de cerner, ponctuellement, l'impact des activités urbaines et du trafic routier sur la qualité d'air. Ainsi, les capteurs devaient être placés en sites à forte émissions de polluants et en sites urbains caractérisés par les émissions directes dues au trafic routier. Cette étude devrait être l'occasion de cerner l'impact du trafic routier sur la qualité d'air.

A cet effet nous avons retenus un site de proximité automobile (site du type « station trafic ») où l'exposition aux BTEX est maximale.

Le site est implanté à Ain d'hab, plus exactement au niveau du hall de technologie de l'université « juste à coté de la route ». Ce site peut être considéré comme étant représentatif pour l'échantillonnage, car il est considéré comme l'un des principaux axes routiers du centre ville de Médéa le plus fréquenté ou on note la présence d'un important flux de piétons et trafic automobile qui est d'environ de 3854 automobiles par jour. Sur ce site, le poste de mesure est fixé à environ 3,5m d'altitude et latéralement à 5 m de la chaussée. A proximité de ce site, il n'existe aucune usine industrielle émettrice de pollution.



Figure IV.1 : la localisation de site de prélèvement sur la carte satellite de Médéa



Figure IV.2: Photo illustrant le

Poste de prélèvement au niveau du Halle de technologie de l'université de Médéa.

IV. 2. Méthode d'échantillonnage utilisée :

Parmi les techniques disponibles pour le prélèvement des BTEX dans l'air, nous avons choisi la technique de l'échantillonnage actif des BTEX avec adsorption sur charbon actif à l'aide des tubes d'adsorbant type SKC.

IV.3.Mode de prélèvement :

Le dispositif expérimental utilisé est illustré en figure IV 3. Il s'agit d'une ligne d'échantillonnage classique qui se compose d'un tube de charbon actif (cat. N° 226-09, USA) dirigé vers la route, un débitmètre et d'une pompe à vide de marque SKC modèle AirChek 52 (5 à 3000ml/min, USA). Cette dernière ne nécessite pas une grande maintenance spéciale est peut être utilisée sans risque pendant plusieurs heures.

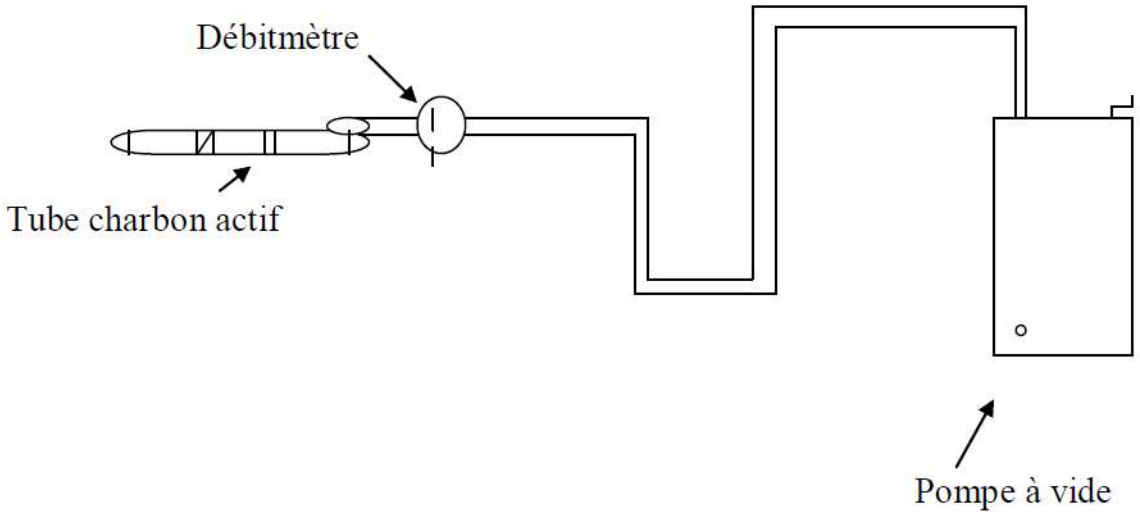


Figure IV.3. Schéma de prélèvement

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

- Le débit d'aspiration est de 200 ml/min
- la durée de prélèvement est de :

Tableau III.1 : Les Durées de prélèvement

Les tubes	Le temps de prélèvement (min)
01	**240**
02	**255**
03	**240**
04	**300**
05	**240**
06	**355**
07	**360**
08	**330**
09	**240**
10	**300**
11	**360**
12	**300**

IV. 4. Désorption et analyse des échantillons :

Pour la récupération des échantillons de BTEX piégés par les tubes adsorbants, nous avons opté pour la désorption chimique par solvant. Le solvant utilisé est le disulfure de carbone CS_2 haute pureté (à très faible teneur en benzène : < 1 ppm).

En pratique, on vide le tube de son contenue en charbon actif dans un flacon de couleur marron et on y introduit 2 ml de CS_2 de haute pureté puis on procède à une agitation de manière intermittente pendant 30 min environ, ceci pour une désorption optimale des BTEX. Ensuite, on passe à l'étape de l'analyse.

IV. 4. 1. Analyse par CPG -FID :

Le chromatographe en phase gazeuse utilisé pour l'analyse de nos échantillons est de Marque Shimadzu GC-17A; il est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

A l'aide d'une seringue, des injections de 1µl de la solution de désorption par le CS_2 sont faites dans le chromatographe GC-17A.

Après une série de manipulations, visant l'optimisation de la technique d'analyse, les conditions opératoires suivantes ont été fixées :

Tableau IV.2 : Les conditions opératoires d'analyse

LES CONDITIONS OPERATOIRES D'ANALYSE	
Colonne capillaire	BENTONE 34/DNP SCOT ;
Longueur de la colonne	30m de longueur x 0.25mm diamètre intérieur.
Gaz vecteur	(Azote, N_2) : 0.4 bar
Gaz de flamme	(H_2+O_2) : 0.7et1.15 bar respectivement
Température du four	isotherme 200°C
Température du détecteur	220°C
Injection	Splitless (1 µl)
Mode	SIM



Figure IV.4: Le chromatographe GC-17A utilisé pour l'analyse des échantillons.

Pour l'analyse qualitative et la détermination des temps de rétention des BTEX, des injections d'étalons purs (BTEX de Sigma-Aldrich) ont été effectués.

Par la technique CPG-FID, nous avons ensuite analysés 12 prélèvements.

REMARQUE :

- La conservation des échantillons a été effectuée au réfrigérateur à une température de +4° C pour éviter toute désorption prématurée (les tubes étant rebouchés).
- La procédure expérimentale et les courbes d'étalonnage sont données en Annexe.

CHAPITRE V :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V. 1 Etude des BTEX dans l'air ambiant de la localité de Médéa :

V.1.1 Chromatogramme GC des BTEX :

Pour l'identification des composés étudiés (BTEX) et leurs temps de rétention par CPG FID, nous avons préparé une solution étalon composée de benzène, ethylbenzène, toluène et les xylènes (o, p et m.xylène). Nous avons enregistré le chromatogramme de cette solution, les résultats sont donnés dans le tableau V.1.

Tableau V.1: Temps de rétention (T_R) du mélange étalon.

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	(p+m)Xylène	o-Xylène
Temps de rétention (mn)	4.2	14	16	17.5	18.1

La comparaison des temps de rétention des différents pics obtenus sur les chromatogrammes des échantillons d'air prélevés à Médéa et ceux des BTEX dans la solution étalon permet l'identification puis la quantification des BTEX présent dans l'air ambiant de l'agglomération de Médéa.

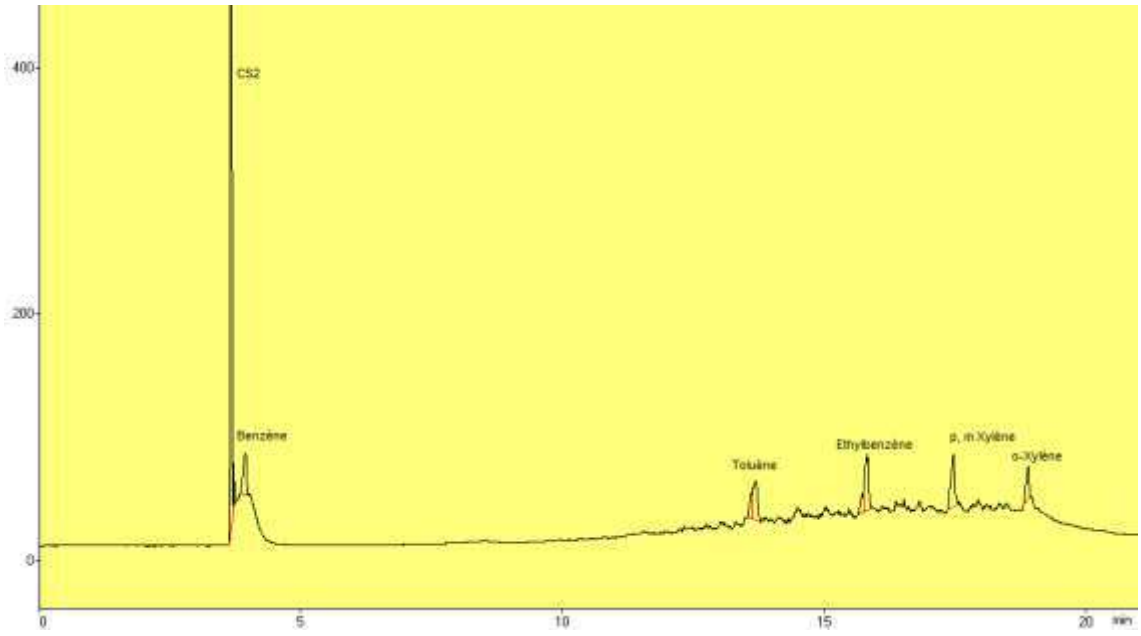


Figure V.1: Chromatogramme GC d'un échantillon prélevé dans l'air de Médéa.

V.1.2.Evolution des BTEX au niveau de la localité de Médéa :

L'étude des BTEX a été effectuée entre le 17/02/2015 et le 19/03/2015. Durant cette dernière le nombre total de tubes de charbon actif collectés était de 12.

Tableau V.2 : conditions météorologiques pendant la période d'échantillonnage [accuweather.com]

Echan N°	Date	T min (°c)	T max (°c)	T moy (°c)	Vent (km/h)	Hu (%)	PP (mm)
1	17/02/2015	6	10	8	12	86	6
2	19/02/2015	5	13	9	10	83	0
3	01/03/2015	2	14	8	11	74	0
4	03/03/2015	6	21	13.5	12	62	0
5	05/03/2015	3	9	6	38	78	0
6	07/03/2015	0	11	5.5	12	78	0
7	09/03/2015	1	10	5.5	18	80	0
8	15/03/2015	0	10	5	12	79	0
9	16/03/2015	2	13	7.5	15	70	0.1
10	17/03/2015	0	14	7	9	70	0
11	18/03/2015	4	18	11	32	42	0
12	19/03/2015	6	16	11	20.5	56	0

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

Le **tableau V.3** : résument les teneurs des différents composés étudiés

Composés / Tubes	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	(p+m)Xylène	o-Xylène	BTEX
1	12.57	24.59	15.59	22.41	9.34	84.5
2	13.22	31.02	14.75	21.08	11.27	91.34
3	14.17	32.73	16.87	20.04	10.54	94.35
4	11.57	21.06	13.93	17.08	7.75	71.39
5	14.79	20.13	12.65	19.51	11.25	78.33
6	13.99	30.94	14.10	14.39	8.87	82.29
7	10.14	21.16	11.32	12.39	7.74	62.75
8	10.66	24.51	10.66	18.64	10.84	75.31
9	9.30	20.41	10.50	13.67	9.45	63.33
10	11.36	18.54	12.17	14.09	9.94	66.1
11	9.63	14.30	8.34	15.21	6.93	54.41
12	11.04	12.33	8.54	11.45	6.96	50.32

Les figures V.2 (a, b, c, d et e) présentent les variations des teneurs atmosphériques en BTEX dans la ville de Médéa :

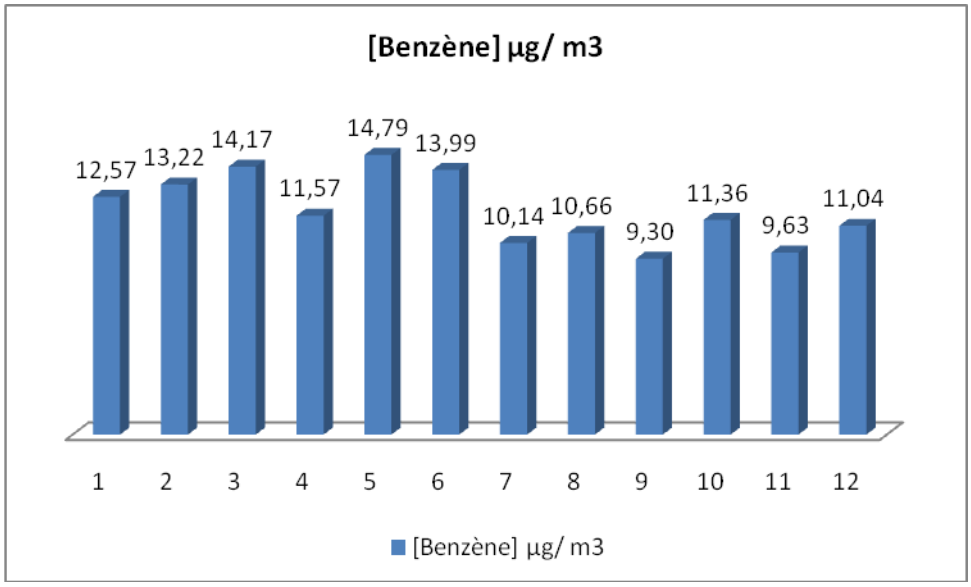


Figure V .2 (a) : Variation des teneurs atmosphériques en benzène.

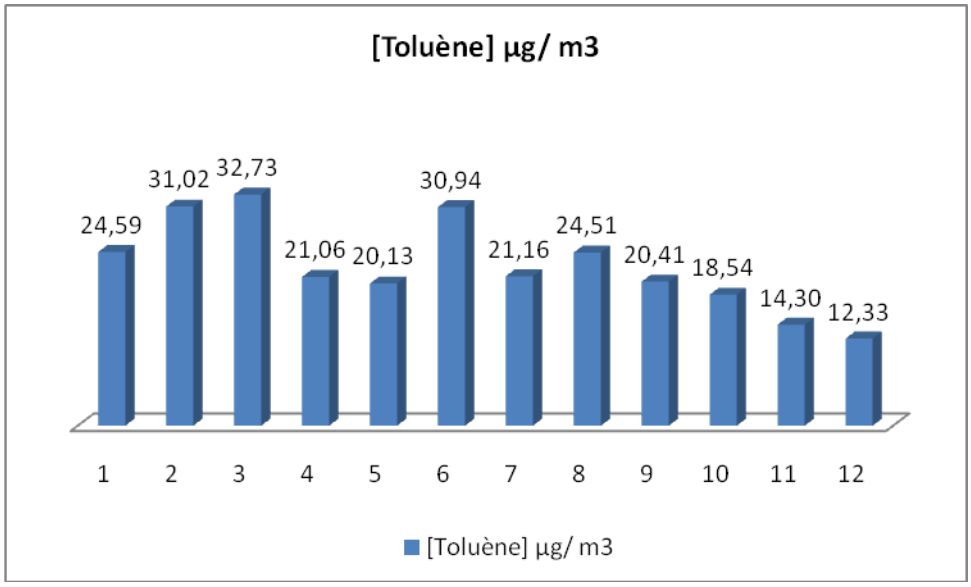


Figure V .2 (b) : Variation des teneurs atmosphériques en toluène.

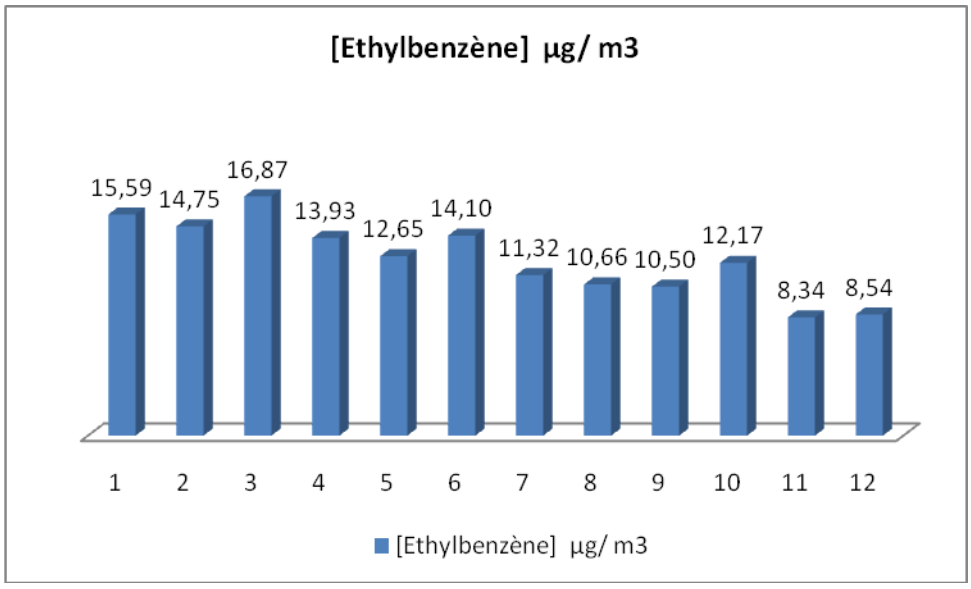


Figure V .2 (c) : Variation des teneurs atmosphériques en ethylbenzène.

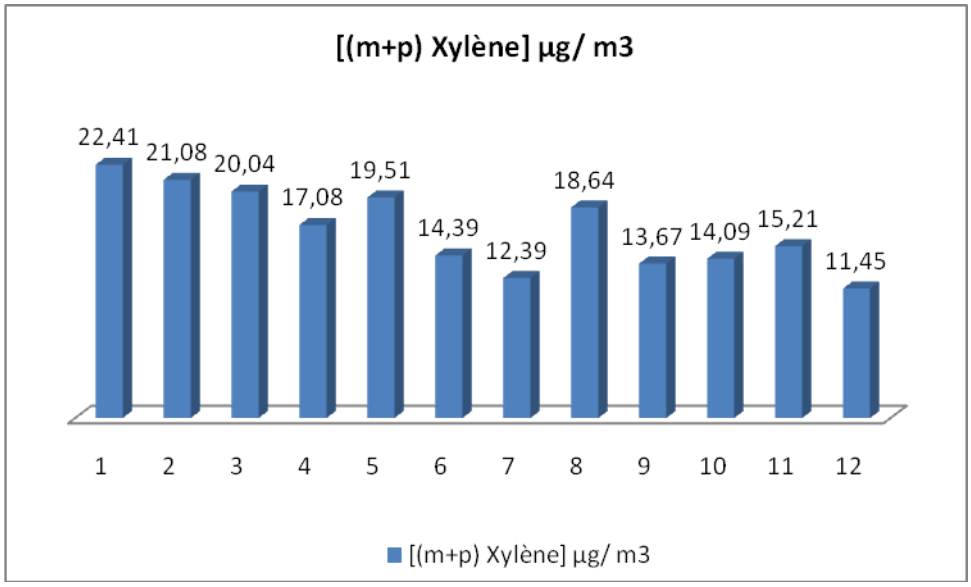


Figure V .2 (d) : Variation des teneurs atmosphériques en m+p-xylène.

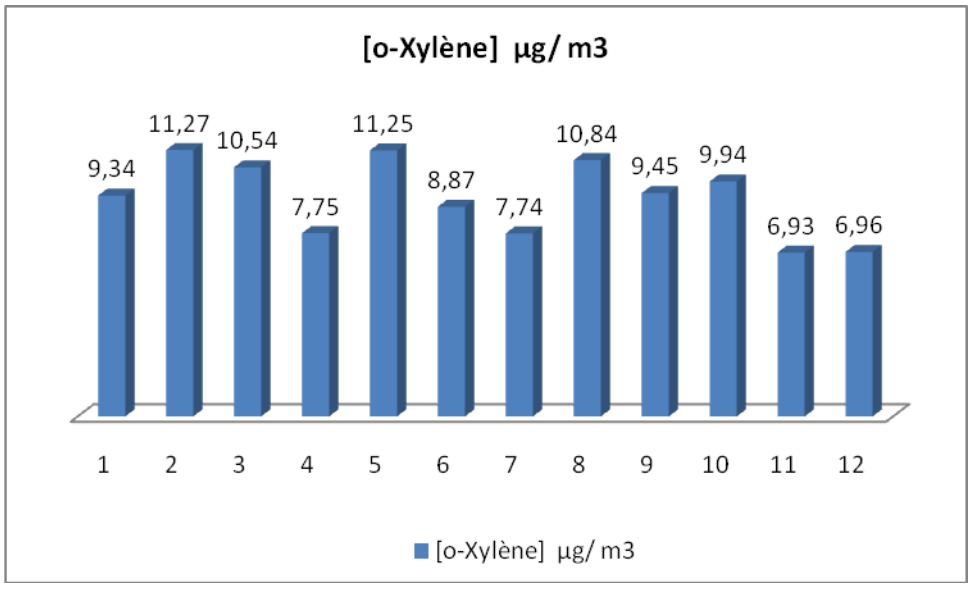


Figure V .2 (e) : Variation des teneurs atmosphériques en o-xylène.

L'analyse des échantillons prélevés nous a permis de quantifier la pollution de l'air par les BTEX dans le site de proximité automobile dans la localité de MEDEA et de constater les variations des teneurs atmosphériques des composés étudiés.

Les figures V.2 (a, b, c, d, et e) montrent que dans tous les prélèvements, les composés toluène et (m+p) Xylène sont majoritaires.

Ces fluctuations sont normales et attendues car elles sont liées aux conditions météorologiques, activités humaines (en particulier à l'effet du weekend) et à la densité du trafic automobile.

Les isomères m-xylène et p-xylène sont souvent difficiles à séparer par la colonne DB-5 CPG-FID. C'est pour cela la concentration et élevée.

V.1.3 Niveaux de pollution :

Les résultats trouvés donnent le niveau et l'ampleur de la pollution par les BTEX. Le tableau V.5 montre les teneurs moyennes et extrêmes ainsi que les BTEX totaux mesurées.

Tableau V.5 : Teneurs moyennes des BTEX mesurées dans la ville de Médéa en $\mu g/m^3$.

	Benzène	**Toluène**	**Ethylebenzène**	**(m+p)Xylène**	**o-Xylène**	**BTEX Totaux**
Moyenne	11.87	22.64	12.45	16.66	9.24	72.86
Minimum	9.30	12.33	8.34	11.45	6.93	48.35
Maximum	14.79	32.73	16.87	22.41	11.27	98.07
Ecart type	1,85	6,44	2,70	3,62	1,60	13,99

Les mesures des BTEX dans la ville de Médéa montrent que les teneurs sont élevées et les concentrations les plus grandes correspondent au toluène et (m+p) Xylène. Ceci est dû principalement à la présence d'un trafic routier intense dans ce site.

Les teneurs moyennes des deux composées (toluène, (m+p) xylène) au cours des 12 jours de mesures, s'élèvent respectivement à 22.64 $\mu g/m^3$ et 16.66 $\mu g/m^3$, l'ensemble des BTEX (moyenne de site pour les 12 jours de mesure) est de 72.86$\mu g/m^3$.

Au cours de ces 12 jours d'échantillonnage des valeurs maximales de 32.73 $\mu g/m^3$ et 22.41 $\mu g/m^3$ ont été trouvées pour le toluène et le (m+p) xylène respectivement. Ces maximas sont un peu plus élevés que les moyennes.

Les teneurs moyennes des autres composés sont :

- Benzène= 11,87 $\mu g/m^3$.
- Ethylbenzène = 12.45 $\mu g/m^3$.
- O-xylène = 9.24 $\mu g/m^3$.

V.1.4. Rapports entre différents composés BTEX

Il est intéressant de comparer les composés BTEX entre eux et en particulier par rapport au benzène qui est le moins réactif dans l'atmosphère. Le tableau V .6 résume quelques rapports significatifs des composés BTEX.

Tableau V.6 : Rapports entre les teneurs atmosphériques des composés BTEX

Rapport	Toluène/ Benzène	Ethylbenzè/ Benzène	(m + p) Xylène/ Benzène	o-Xylène/ Benzène
01	1.96	1.24	1.78	0.74
02	2.35	1.11	1.59	0.85
03	2.31	1.19	1.41	0.74
04	1.82	1.20	1.48	0.67
05	1.36	0.85	1.32	0.76
06	2.21	1	1.03	0.63
07	2.09	1.12	1.22	0.76
08	2.29	1	1.75	1.02
09	2.19	1.13	1.47	1.02
10	1.63	1.07	1.24	0.87
11	1.48	0.87	1.58	0.72
12	1.12	0.77	1.04	0.63
Moyen	1.9	1.04	1.4	0.78

Le rapport toluène/benzène est de l'ordre de 2 (compris entre 1,12 et 2,29). Dans le cas de l'o-xylène qui est très réactif et dans la durée de vie dans l'atmosphère est très courte, le rapport o-xylène/benzène diminue fortement. Les rapports obtenus dans cette étude sont similaires à ceux observés en sortie de pots d'échappement des véhicules automobiles [76]. Ces résultats suggèrent que la pollution par les BTEX dans ce site est issue en majeur partie des émissions automobile.

V.1.5. Composition des BTEX dans l'atmosphère de Médéa :

Les taux de répartition des BTEX par composé exprimés en pourcentage sont résumés dans le tableau V.6.

Tableau V.6: Compositions des BTEX en % mesurées dans la ville de Médéa.

Composés	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	(m+p)Xylène	o-Xylène
Fraction massique (%)	16.29%	31.07%	17.09%	22.86%	12.68%

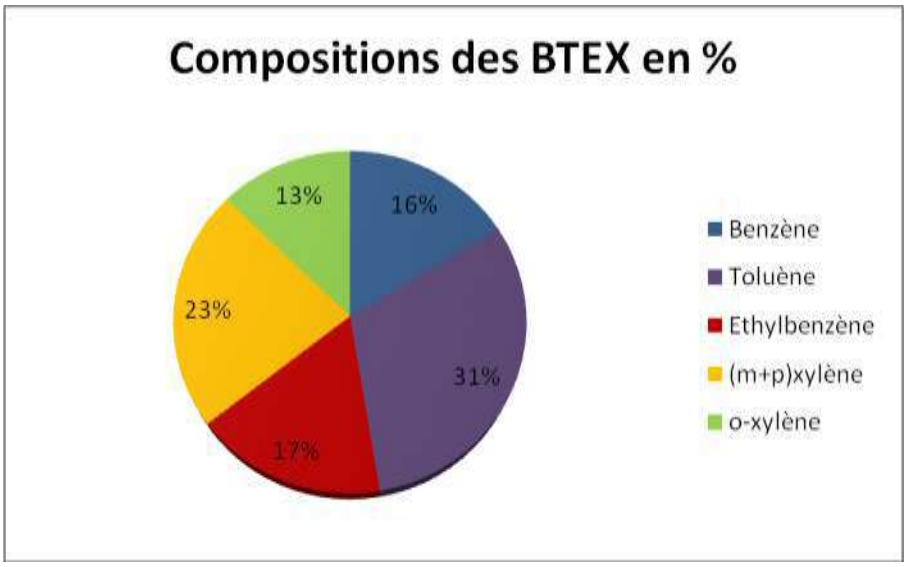


Figure V.3 : Compositions des BTEX en % dans la ville de Médéa.

L'étude de la distribution en masse des BTEX montre qu'à proximité de la route, le benzène, le toluène et le (m+p)-xylène contribuent en moyenne respectivement de 16%, 31% et 23%. Ces trois composés représentent environ 71% du total des BTEX (figure V.3). Une distribution similaire a été déterminée dans à proximité de la route, le tunnel à Alger et à l'intérieur des voitures en mouvement (77%, 88% et 82,8% respectivement). Ces pourcentages sont généralement différents dans les sites qui sont loin des axes routiers. Cela est dû au fait que ces derniers se dispersent et ils réagissent plus ou moins rapidement dans l'atmosphère ce qui donne des rapports différents.

V.1.6. Variation des concentrations en BTEX en fonction des conditions climatique :

Les conditions météorologiques jouent un rôle prépondérant dans les mécanismes de pollution atmosphérique car elles conditionnent la dispersion et la transformation des polluants. Ainsi, la direction et la force du vent, la température, l'ensoleillement et les précipitations sont des facteurs clefs. Les données représentées dans le tableau V.2 ont été enregistrées chaque jour à partir du site web www.meteorama.fr/algérie/météo-medea.html.

La figure V.4 montre l'évolution des teneurs en BTEX journalières en fonction de la température et la vitesse des vents.

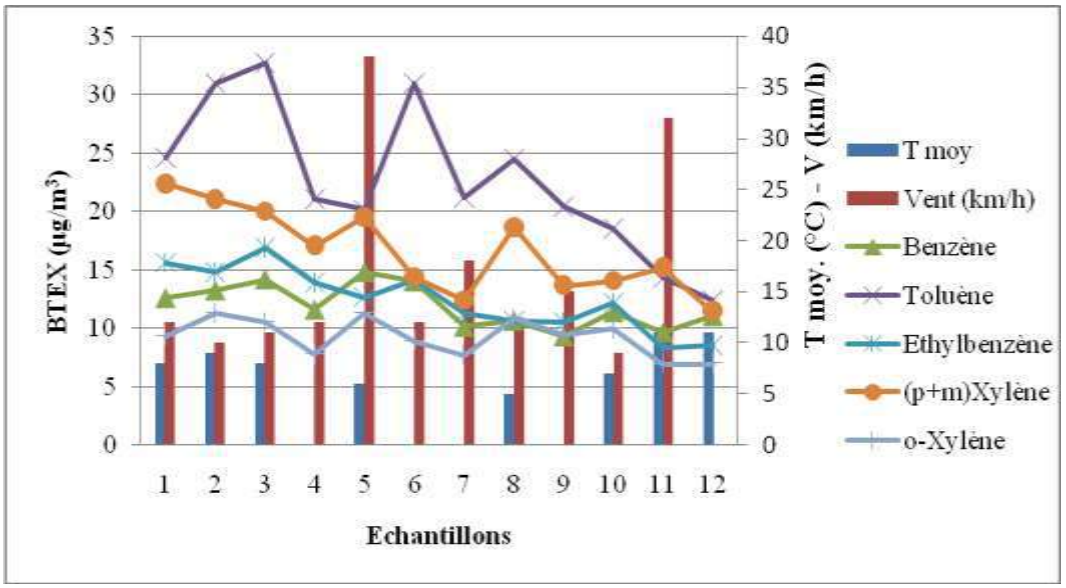


Figure V.4 : l'évolution des teneurs en BTEX journalières en fonction de la température et la vitesse des vents.

Afin d'étudier l'influence des conditions climatiques sur les teneurs en BTEX, nous avons comparé les résultats des mesures effectuées chaque jour en fonction des conditions climatiques (Température, vitesse des vents).

L'étude montre en moyenne que les teneurs trouvées pendant les journées à faible vitesse de vent et de températures sont plus élevées que celles mesurées pendant les journées caractérisée par des vitesses de vents et températures élevées. Les faibles teneurs sont dues probablement à la forte réactivité photochimique qui diminue la concentration des BTEX accumulés dans l'atmosphère ainsi que la dispersion.

V.1.7. Comparaison des teneurs mesurées à Médéa avec d'autres résultats :

A titre de comparaison, nous résumons sur le tableau V.7 les teneurs en benzène mesurées en site de type station trafic dans différentes villes du monde.

Villes	Type de site	Concentration en benzène	Référence Bibliographique
Paris	Urbain	15	[77]
Berlin	Urbain	49,0	[78]
Stockholm	Urbain	460	[78]
Lagos	Urbain	250	[79]
Frankfurt	Urbain	41,1	[77]
Médéa (2011)	Urbain	23.38	[80]
Médéa (2013)	Urbain	16.11	[81]
Alger (2012)	Urbain	21,71	[82]
Médéa (2015)	Urbain	11.87	Présente étude

Tableau V.7: teneurs en benzène relevées dans les différentes métropoles en $\mu g/m^3$

Cette comparaison montre qu'à Médéa la situation est moins critique que dans la plus part des grandes villes, en particulier dans les villes de pays émergents telles que Lagos où ont révélé une concentration de l'ordre de 250 $\mu g/m^3$. Ces teneurs sont dues probablement aux à la densité du trafic routier journalière et aux conditions météorologiques qui ont favorisées la réactivité et la dispersion des polluants

On remarque aussi, en analysant les données du tableau V.8, que les plus fortes teneurs en BTEX dans l'air ambiant sont enregistrées au niveau des agglomérations se trouvant dans des pays en voie de développement. Tandis que dans les pays développés tel que Paris, de faibles teneurs en polluants sont observées.

Ceci est probablement aussi du au fait qu'en Europe, la plupart des véhicules qui circulent sont équipés de catalyseurs qui réduisent considérablement les émissions polluantes.

Dans les pays en voie de développement par contre, rares sont les véhicules équipés de catalyseurs, c'est le cas de l'Algérie.

V.1.8. Évaluation des risques :

Le benzène est un cancérogène connu (classé Groupe 1 cancérogène par l'Agence internationale pour la recherche sur le cancer (CIRC),), et l'ethylbenzène est un cancérogène possible pour l'homme (classé dans le groupe 2B cancérigène par le CIRC classification) [80]. La moyenne du niveau de pollution par le benzène observée dans cette étude (11.87 $\mu g.m^{-3}$) se trouve dans la fourchette exigée par la directive de l'OMS pour le benzène de 5-20 $\mu g.m^{-3}$ [83]. Le niveau est aussi beaucoup plus élevé que la limité tolérée par la directive européenne (soit 5 $\mu g.m^{-3}$).

L'impact sur la santé qui se traduit par le risque de contracter un cancer (leucémie) est définit par l'Union de la Sante et Protection de l'Environnement (USEPA) [80] comme :

Risque = Conc. x Unité de Risque (10)

Con. : Concentration du benzène dans l'air ambiant en $\mu g.m^{-3}$

Unité de Risque : Facteur de risque unité, calcule pour une vie entière (74 ans) d'un individu expose continuellement à une concentration de 1 $\mu g.m^{-3}$, respirant à 20 m^3/jour, et d'un poids égale à 70 kg.

Si on considère le facteur «Unit Risk » donné par l'USEPA qui s'élève à $8,3\times 10^{-6}$, et en tenant compte de la concentration moyenne de benzène dans le milieu urbain localité de Médéa (11.87 $\mu g/m^3$) le risque de contracter un cancer aux environ de Médéa serait de 8,3 x 11.87 $\times 10^{-6}$, soit un risque de plus de 100 cancers pour un million d'habitants et ce indépendamment des effets d'autres polluants.

V.1.9. Calcul du potentiel de formation de l'ozone par les BTEX

Ce paramètre est très intéressant pour évaluer l'exposition humaine aux composés organiques toxiques tel que benzène, il est également intéressant d'examiner l'importance relative de ces polluants pour leur rôle dans la formation du smog photochimique, y compris production d'ozone [83,84].

En règle générale, le MIR (Maximum Incremental Reactivity) est très utilisé pour l'évaluation du potentiel de formation de l'ozone et divers composés COV [84]. MIR Carter est la quantité (en grammes) de la couche d'ozone formé par gramme de COV ajoutés au mélange COV-NOx initial, indiquant ainsi à quel point un composé peut contribuer à la

formation d'ozone dans la masse d'air [84]. Ces coefficients sans unité MIR sont destinés pour être utilisés dans des conditions de haute concentration en NOx.

Le calcul du potentiel de formation de l'ozone par les COV et les réactions avec le radical $OH^{\bullet}$ sont donnés dans le tableau 5.10. Les constantes de vitesse des réactions COV- OH et les coefficients de MIR ont été tirés de la littérature [83,84]. Les résultats trouvés montrent que les xylènes (m-/p-xylène ainsi que l'o-xylène) sont les plus dominants et contribuent fortement à la formation d'ozone dans la masse d'air étudiée. Le potentiel de formation d'ozone le plus faible correspond au benzène. La réaction des BTEX avec $OH^{\bullet}$, qui conduit à la formation des oxydes supérieurs, suit le modèle : m, p-xylène > toluène > o-xylène > ethylbenzène > benzène pour par exemple le site station trafic de Médéa (tableau 5.10).

Tableau V.8 : Potentiel de formation de l'ozone et réactions avec $OH^{\bullet}$

BTEX	Coefficient de MIR	$OH^{\bullet}$	Moyenne des BTEX ($\mu g.m^{-3}$)	[(a)]Potentiel de formation de O_3	[(b)]Réaction avec OH
Benzène	0,42	1,23	11,87	4,99	4,58
Toluène	2,70	5,96	22,64	61,13	35,89
Ethylbenzène	2,70	7,1	12,45	33,62	20,41
(m, p) Xylène	8,20	23,6	16,66	136,61	90,80
o-Xylène	6,5	13,7	9,24	60,05	29,24

V.1.10. Gestion des BTEX dans la ville de Médéa

A la lumière de ces résultats, on constate qu'à Médéa, la pollution par les BTEX est plus importante et elle dépasse le seuil de $5\mu g/m^3$ fixé pour le benzène.

L'ampleur de cette pollution résulte sans doute de la mauvaise combustion d'un parc automobile âgé, mal entretenu, dépourvu quasi totalement de pots catalytiques et roulant avec des carburants qui ne respectent pas les normes internationales. Le taux de benzène dans les carburants algériens est au moins trois fois plus élevé que celui commercialisé en Europe. Cette pollution est accentuée à Médéa par les fréquents états de congestion du trafic urbain. Toute stratégie et politique de transport et de déplacements motorisés doit prendre en compte cet aspect de fluidité de la circulation et son impact sur la pollution de l'air ambiant.

Il faut signaler qu'avec la croissance effrénée du parc automobile algérien, cette pollution va doubler à très court terme.

Face à la forte urbanisation au niveau de la wilaya et du site en particulier, la politique d'extension des villes et de développement de centres satellites et des villes nouvelles a eu

pour conséquence une augmentation de la mobilité urbaine et périurbaine, ce qui en l'absence d'un transport en commun approprié, contribue à l'accroissement du parc automobile et à la densification du trafic routier. Les congestions de circulation qui en résultent nécessitent plus d'infrastructures, accentuant ainsi plus les tendances à l'étalement urbain. Cet étalement urbain augmente à son tour le kilométrage parcouru. Ainsi tous les facteurs sont réunis pour aller vers plus d'émissions polluantes.

Cette préoccupation en matière de transport, d'énergie et de protection de l'environnement doit s'orienter vers la mise en place de systèmes d'inter modalité et de moyens de transport urbain diversifié et intégré avec des rocades de détournement de la villes et le développement de parcs-relai de stationnement. Ces derniers doivent être choisis judicieusement à proximité des gares intermodales afin de désengorger la circulation dans les centres urbains. C'est dans ce contexte qu'il faudrait accélérer et multiplier les projets de réalisation de tramways, mettre des lignes spéciales pour le transport en commun, la création de sociétés publiques performantes de transport collectif urbain. Donc, La stratégie met l'accent sur la réduction de la croissance de l'utilisation d'un véhicule automobile par encouragement d''utilisation de modes alternatifs de transport (vélo, marche et transport publique transport) et en encourageant une utilisation plus efficace des véhicules à moteur. On ne peut pas stopper la mobilité, mais une politique cohérente entre urbanisation et transport peut limiter la dégradation de la qualité de l'air.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

L'analyse de l'air ambiant dans un site situé à proximité du trafic routier dans la ville Médéa, nous a permis, d'identifier et de quantifier les BTEX présents dans l'air ambiant de Médéa, ainsi que l'importante influence du trafic routier sur les niveaux de pollution. Le prélèvement par échantillonnage actif est pratiqué avec succès durant les différentes campagnes d'échantillonnage sur le site choisi.

Les résultats obtenus dans ce travail nous ont permis de constater que :

- Le benzène, le toluène et l'éthylbenzène sont majoritaires dans tous les prélèvements analysés.
- Les concentrations trouvées aux sites de proximités sont très importantes, elles sont de L'ordre de 11.87 $\mu g/m^3$ pour le benzène et 22.64 $\mu g/m^3$ pour le toluène.
- La source principale de ces polluants est le trafic routier.
- Globalement, cette étude que les teneurs en BTEX atteignent des niveaux très importants. Les niveaux sont supérieurs aux normes internationales ($5\mu g/m^3$).
- Nous devons donc réduire les émissions des BTEX dans l'atmosphère.

On peut réduire la pollution de l'air due au trafic routier par :

- Réduction de l'âge du parc automobile.
- l'intégration du pot catalytique dans tous les véhicules.
- L'utilisation des énergies propre comme le gaz naturel et le GPL comme carburant.
- Améliorer la fluidité de la circulation.
- Améliorer le transport public pour réduire les déplacements individuels motorisés.
- Utilisation du transport en commun

Enfin ce travail peu être suivi par d'autres travaux visant à étudier d'autres sites urbains sur une longue durée afin de connaitre le niveau de pollution par les BTEX, élargir cette études par l'analyse d'autres composés organiques comme les aldéhydes (indicateur de la pollution secondaire) et des études épidémiologiques afin de déterminer l'impact de la pollution de l'air ambiant sur la population.

ANNEXE

A-POUR LE DETECTEUR FID :

1. Dosage des BTEX :

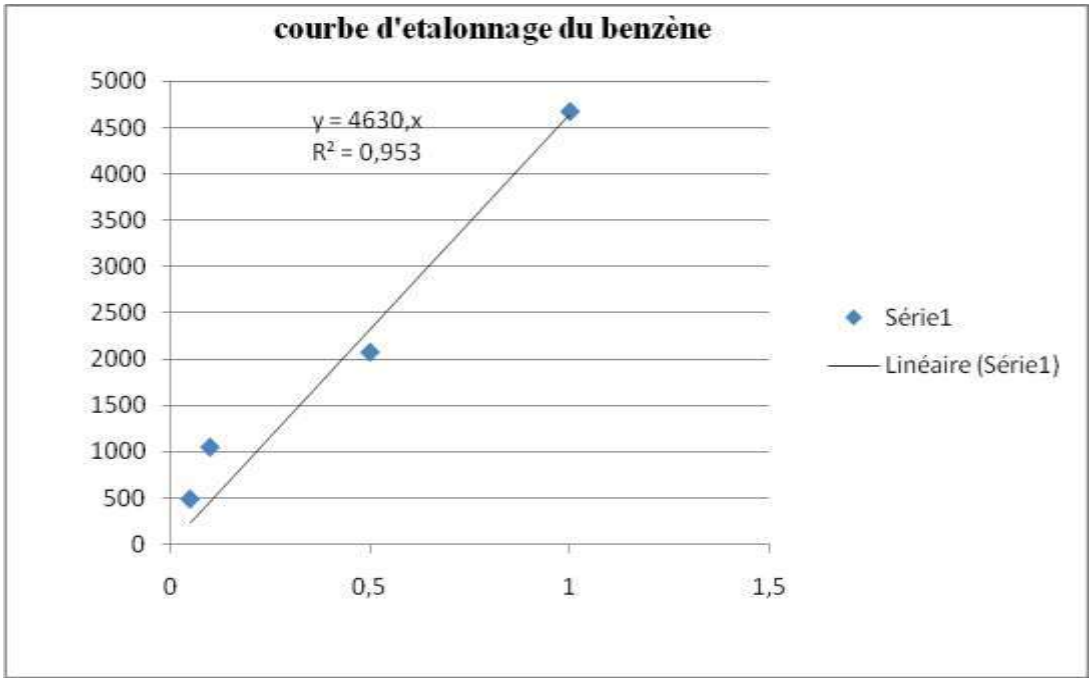
Afin d'évaluer les teneurs du Benzène, Toluène, Ethylbenzène et les Xylènes dans l'atmosphère d'Alger, cinq gammes d'étalonnage ont été préparées, les concentrations retenues pour chaque composé sont : 0,05, 0,1, 0,5 et 1 µl/ml de CS2. La préparation de ces gammes a nécessité l'utilisation d'étalons purs en BTEX et 'autres réactifs dont nous présentons ci-dessous les caractéristiques :

Produit	Fournisseur	Grade	Densité
CS_2	Merck	99,6	0,867
Benzène	Merck	98	0,879
Toluène	Merck	95	0,866
Ethylbenzène	Merck	99	0,867
M.xylène	Merck	98	0,864
P.xylène	Merck	98	0,861
O.xylène	Merck	98	0,880

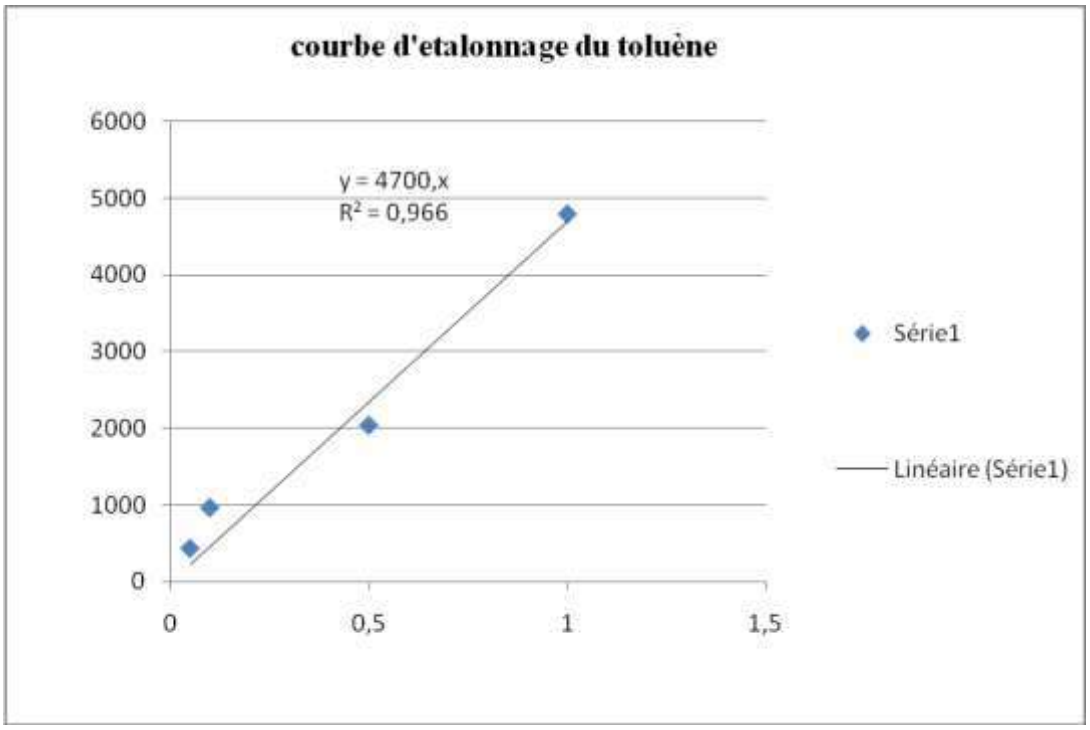
- Nous présentons sur le tableau n°01 les surfaces A_i des pics des différents BTEX à différentes concentrations.

C µl/ml de CS2	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	(m+p)Xylène	o-Xylène
0.05	494.066	429.229	2702.71	2786.91	2773.91
0.1	1052.824	960.51	5901.13	6042.01	6402.01
0.5	2078.114	2031.366	12773.63	13076.69	13705.69
1	4676.768	4797.858	31382.16	32287.02	31824.02

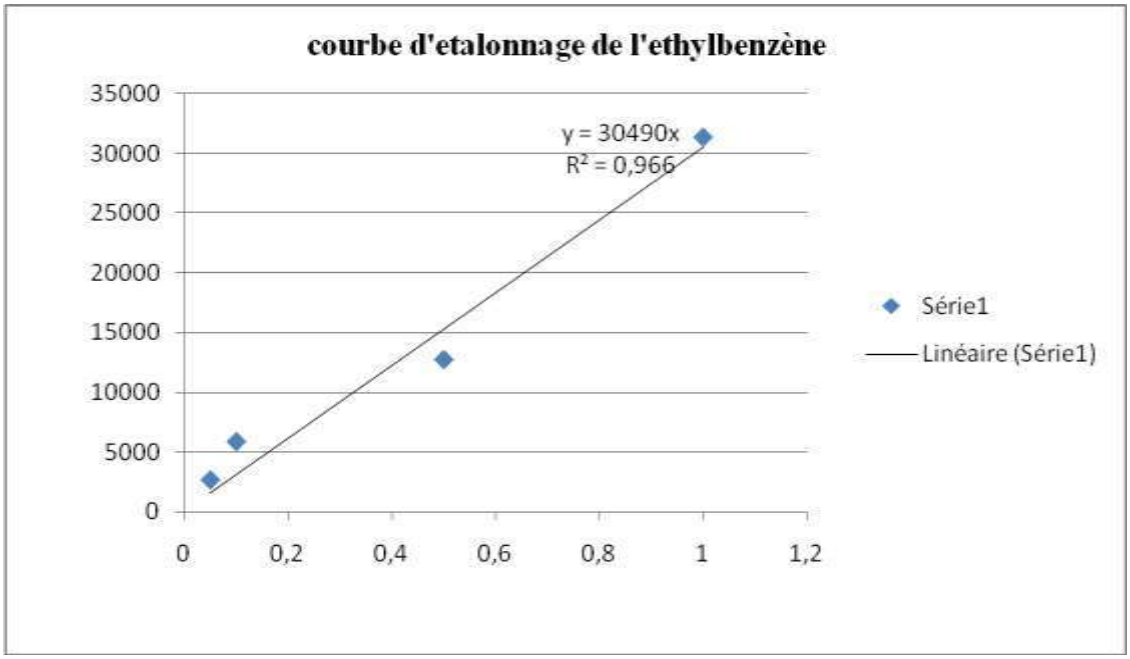
A l'aide de ce tableau on trace les courbes d'étalonnages pour les composés BTEX afin de pouvoir calculer les concentrations des BTEX dans l'air ambiant de Médéa, les figures n°01 (a, b, c, d, e et f) illustres ces dernières :


courbe d'etalonnage du benzène
y = 4630,x
R² = 0,953
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0
0,5
1
1,5
Série1
Linéaire (Série1)

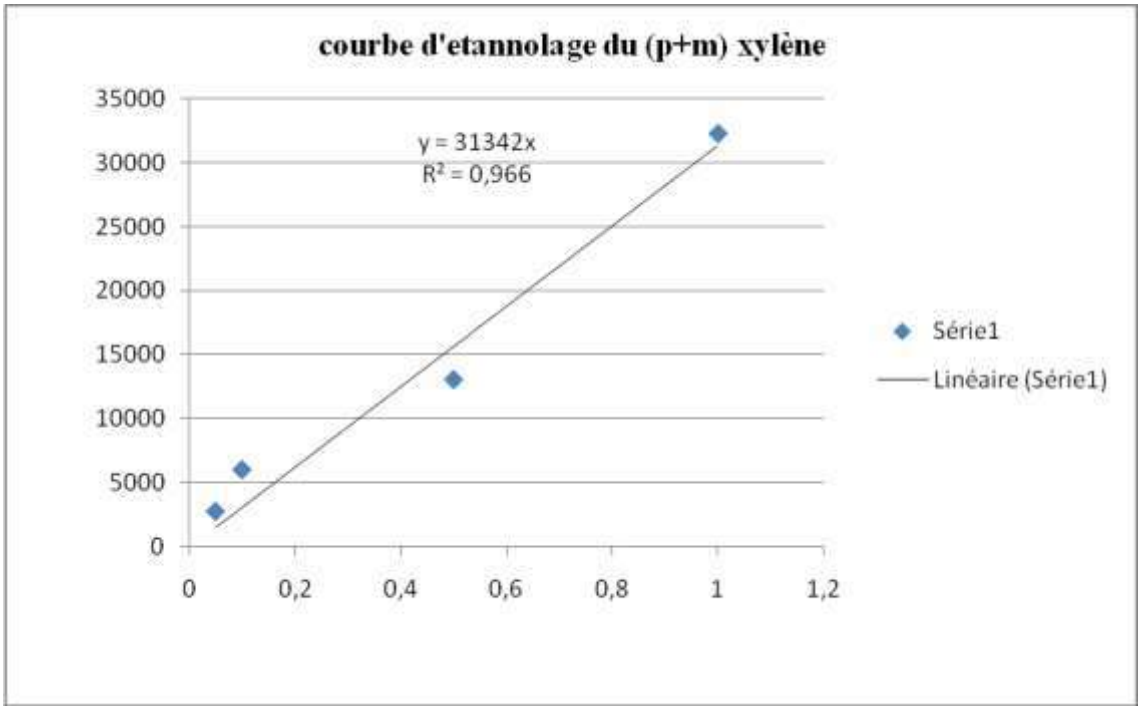
(a)


courbe d'etalonnage du toluène
y = 4700,x
R² = 0,966
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
0
0,5
1
1,5
Série1
Linéaire (Série1)

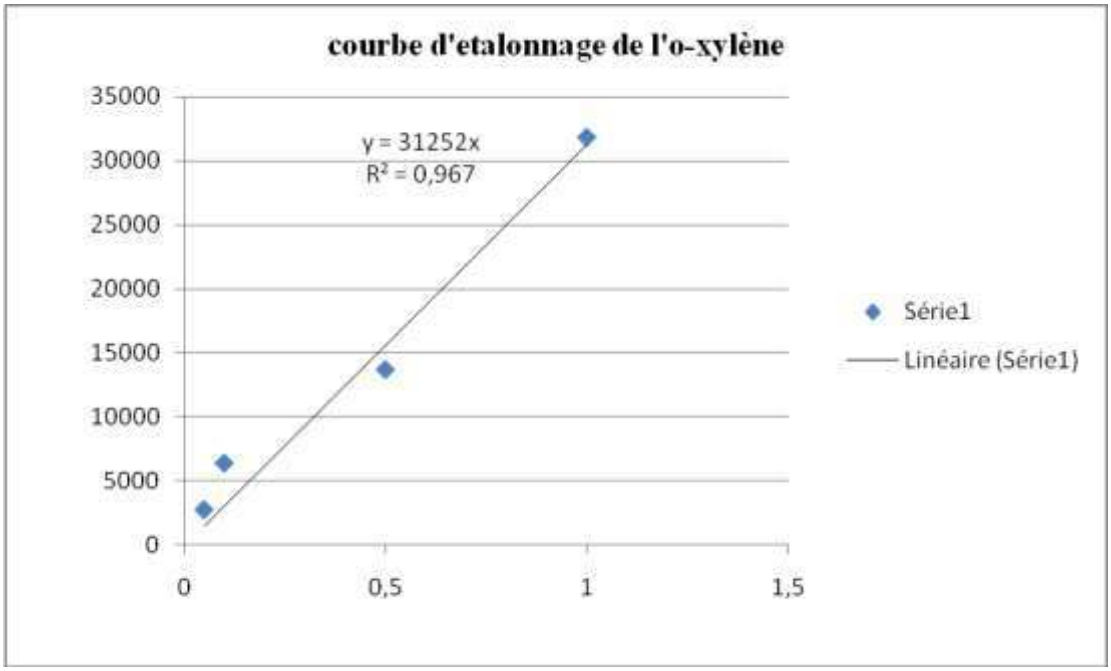
(b)


courbe d'etalonnage de l'ethylbenzène
y = 30490x
R² = 0,966
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
Série1
Linéaire (Série1)

(c)


courbe d'etannolage du (p+m) xylène
y = 31342x
R² = 0,966
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
Série1
Linéaire (Série1)

(d)



2. Exploitation des résultats :

Une fois les échantillons au labo, on doit les analyser sur le plus vite possible et pour cela on doit faire une extraction à l'aide du CS2.

Les résultats qu'on a trouvés sont portés sur le tableau ci-dessous

Tableau n°02 : Les résultats de surfaces obtenus par l'analyse par CPG

Tubes	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	(p+m)Xylène	o-Xylène
01	1397.01	2773.31	11409.57	16856.14	7007.682
02	1469.53	3498.99	10789.80	15854.84	8453.661
03	1574.62	3691.48	12344.76	15071.98	7903.967
04	1607.62	2968.98	12741.77	16059.29	7266.477
05	1643.30	2270.96	9256.51	14678.86	8440.409
06	1943.7	4362.64	12899.62	13525.90	8315.524
07	1689.86	3581.05	12428.89	13976.71	8713.108
08	1480.57	3456.19	9747.64	14023.49	8129.794
09	1549.38	3452.54	11528.52	15419.29	8856.677
10	1577.25	2614.75	11135.93	13249.01	9317.132
11	1604.85	2419.86	9150.24	17160.16	7799.352
12	1840.13	2086.68	9376.98	12919.48	7827.086

Avec ces surfaces on peut avoir les concentrations des BTEX dans l'air ambiant de Médéa, en combinant avec les courbes d'étalonnages et la formule de calcul.

3. Méthode de calcul

Après avoir tracé les courbes d'étalonnages et faire des analyses des échantillons récupérer lors des compagnes de mesures de l'air ambiant de Médéa on calcul les concentrations à l'aide de quelques formules mathématiques.

- **La formule :**

Pour les prélèvements actifs, en tenant compte du débit de prélèvement et de la durée d'exposition, par la formule :

$$C = \frac{m_{BTEX}}{Volume\ total\ de\ prélèvement} = \frac{m \times 10^6}{U \times t}$$

Où :

C = concentration massique dans l'air en µg/m^3,

m = masse de produit analysée en µg.

U = vitesse (ou débit) de prélèvement du tube passif (en ml/min),

t= temps d'exposition en minutes.