République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Yahia Farés de Médéa

Faculté des Sciences et technologie

Département de génie des procédés et environnement

Option : pollution chimique et gestion environnemental

Mémoire de Fin d'Etude pour l'obtention du diplôme de Master (LMD)



Thème

ETUDE DE LA POLLUTION DE L'AIR PAR DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS ISSUS DU TRAFIC ROUTIER A MEDEA

Réalisé par

DIB Hafsa

Proposé et Dirigé par :

Mr. Kerchich Yacine.

Co-promoteur

Mr. Mossaoui Yacine

Année universitaire:2012/20

Remerciement

Dieu merci pour nous avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Ensuite je tiens à remercier mes chers parents pour leur patience et encouragement à finir un chemin commencé il y'a si longtemps.

J'exprime mon remerciement à Mr. Kerchich Yacine, pour la confiance qu'il ma témoignée en pour avoir proposé ce sujet, comme je lui Exprime ma reconnaissance pour avoir dirigé ce travail.

Je suis très reconnais envers Mr Mossaoui Yacine, non seulement pour avoir dirigé ce travail, pour son support pédagogique, sa précieuse aide dans la conduite des expériences, ainsi que son aide morale pendant toute la durée de ce travail.

Ce serait manquer à un devoir très important que de ne pas remercier l'ensemble des membres du Hall Technologique et particulièrement, Mlle Meriem KRAOUCHE et Mr ALOUAOUI Redha pour leur disponibilité et leur aide.

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

DEDICACE

Je remercie le Dieu pour m'avoir donné la force d'accomplir
ce travail pour aller plus loin.
A mon père.
Tu as toujours entouré ta famille d'amoure et réjouissais
des réussites de tes enfants.
Tu m'as soutenu dans les différentes étapes de ma vie et m'as
appris le sens des valeurs.
Chaque homme a besoin d'un modèle dans sa vie et te restera à jamais le mien.
Papa ; je dédie ce travail.
A ma mère.
Je te remercie pour ton soutien, ton amour et ton courage.
Reçois ici témoignage de tout mon amour.
Maman ; je dédie ce travail ;
Je le dédie à mes frères youcef, Abdelatif et Mohamed. Et mes sœurs Lila et Samira,
et je les remercie pour leurs encouragements ainsi que toute ma grande famille.
A tous mes amis avec leurs noms : AMEL HADDAD, DJAMILA ABOUDI, KHLIFATI NAIMA,BELLACHE NAIMA.
A mes collègues de la promotion 2012/2013.
A tous ceux qui aiment **HAFSA** et ceux qui **HAFSA** aime.

ملخص:

لقد تطرقنا من خلال هذا البحث إلى دراسة التلوث و بصفة عامة التلوث الجوي بواسطة الملوثات العضوية الطيارة وخاصة بواسطة مكونات عضوية تتمثل في ***les BTEX.***

و كانت هذه الدراسة في المناطق القريبة من حركة المرور حيث كانت في هذه الأخيرة معدلات تركيز البنزين والطولبين جد معتبره .وعلى هذا نستنتج أن المصدر الرئيسي للتلوث الجوي بالمكونات العضوية BTEX هي حركة المرور.

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

Résumé :

On a fait cette étude sur la pollution de l'air par des polluants organiques volatils et spécialement par les BTEX.

Cette étude a été réalisés aux sites de proximités au trafic routier;tel que les teneurs moyenne en benzène et toluène sont très considérables.

Autant que la source principale des BTEX est le trafic routier.

Mots clés : la pollution d'air, BTEX, trafic routier, les polluants organiques volatils.

Abstract:

Our work is about air pollution with organic polluting volatiles, mainly with BTEX. In regions close to traffic, Benzene and toluene contents are very considerable. However, they are very few in urban and semi-urban sites.

The main source of BTEX is traffic

Key words: Air pollution, traffic, organic polluting volatiles.

ABREVIATIONS.

BTEX = Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène.

CE = la Commission Européenne

CCME = Conseil Canadien des Ministres en Environnement

CIRC = Centre International de Recherche sur le Cancer

COV = Composés Organiques Volatils

COVNM= Composé Organique Volatil Non Métallique

CPG = chromatographie en phase gazeuse

CS2 = disulfure de carbone

EPA = Agence de Protection de l'Environnement

FID = détecteur à ionisation de flamme

HAM = Les hydrocarbures aromatiques monocycliques

MS = spectromètre de masse

NOx = oxydes d'azotes

OMS = Organisation Mondiale de la Santé.

PFPO = potentiel de formation photochimique d'ozone

TNT = trinitrotoluène

TX =Toluene, Xylenes

LISTE DES TABLEAUX

Tableau. II.1 : Propriétés physico-chimiques des BTEX……..…**4**

Tableau. II. 2 : Transformations des BTEX en composés carbonylés secondaires…**11**

Tableau. II. 3 : Température de vaporisation T_{vap}, pression de vapeur P_{vap}, et constante de Henry K^{Θ}_{H} pour les BTEX. ……..**12**

Tableau. II. 4 : Constantes de vitesse des réactions des BTEX avec $OH^{\bullet}$, $NO_3^{\bullet}$, $Cl^{\bullet}$ et leur durée de vie……..**14**

Tableau. II. 5 : La réactivité PFPO des BTEX……**15**

Tableau. II.6 : Propriétés physiques de quelques adsorbants……..**20**

Tableau. II.7 :Méthodes de référence pour l'analyse des BTEX en traces dans l'air..**27**

Tableau .III.1. Les Durées de prélèvement……..**33**

Tableau .III.2 : les conditions opératoires d'analyse……...**34**

Tableau .IV.1 : Temps de rétention des BTEX……...**35**

Tableau .IV.2 : Teneurs atmosphériques des BTEX (en µg/m3) mesurées à MEDEA en site de proximité……...**37**

Tableau. IV.3 : Teneurs moyennes des BTEX mesurées en sites de proximité automobile en µg/m3……...**38**

Tableau. IV.4 : Rapports entre les teneurs atmosphériques des composés BTEX …**41**

Tableau .IV.5 : Teneurs des BTEX mesurées dans certaines villes (µg/m3)……...**42**

LISTE DES FIGURES

Figure. II.1 : Structure des BTEX…….**3**

Figure. II .2 :La formation de l'ozone tropphérique……**7**

Figure. II. 3 : Cycle de Chapman**……..……..…….9**

Figure. II.4 : Modification du cycle de Chapman…….…….**.....10**

Figure. II.5 : Couche d'inversion……**....16**

Figure. II. 6: Mer de nuage……...……..….**....16**

Figure. II.7 : Schémas de brises de mer et de terre……..…….…..**17**

Figure. II.8 : Principe du tube actif……..……..…….**19**

Figure. II.9 : Principe du tube passif axial…….……...**21**

Figure. II.10 : Principe du tube passif radial……...**22**

Figure. II.11 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse…….**24**

Figure. II.12 : Schéma de la désorption thermique en 2 étapes……..**27**

Figure. II.13 : Principaux éléments d'un injecteur « split/splitless »**..**……**28**

Figure.III .1 : la localisation de ce site sur la carte de Médéa……..…….**31**

Figure.III. 2 : Schéma de prélèvement…….**32**

Figure. IV.1 : Chromatogramme de l'échantillon N°3…….**36**

Figure. IV.2 : Teneurs moyennes des BTEX mesurées en sites de proximité automobile en µg/m3……..**39**

SOMMAIRE

CHAPITRE I

INTRODUCTION ……..1

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉS SUR LES BTEX

II.1. Structure et propriétés physico-chimiques des BTEX……..……..3

II.2. Origines d'émission et voies de dégradation des BTEX dans l'environnement…….…….....4

II.3. Effets des BTEX sur l'environnement…….....5

II.4. Effets des BTEX sur la santé…….8

II. 5. Les voies de transformations chimiques des BTEX dans la troposphère…….…9

II. 5.1. Les phénomènes chimiques**……...9**

II.5.2. Les phénomènes physiques**……..11**

II. 5.2.1. Les dépôts humides**…….....11**

II. 5.2.2. Les dépôts secs**……...13**

II. 5.3. Durée de vie des BTEX**……....13**

II. 5.4. Le potentiel de formation d'ozone par les BTEX **……14**

II .5.5. Effets des conditions météorologiques sur la pollution atmosphérique **……15**

II. 5.6. Phénomène de brise de terre et de brise de mer……..16

II. 5.7. Brise de campagne…….....17

II.6.Les techniques de prélèvement dans l'air ambiant et d'analyses des BTEX……18

II.6.1. Analyseurs en mode on-line…….18

II. 6.2. Prélèvement dans un canister……..18

II. 6.3. Prélèvement sur support d'adsorbant ……18

II.7. Méthodes de séparation et d'analyse des BTEX23

Chapitre III : Méthodologie

III.1. METHODOLOGIE …….....30

III.2 .Site de prélèvement…….....30

III.3. Mode de prélèvement …….....32

III.4. EXTRACTION ET ANALYSE …….....33

Chapitre IV

Résultats et Interprétations

IV.1. Etude des BTEX.....35

IV.2.Teneurs atmosphériques en BTEX…….....35

IV.2.1. Temps de rétention des BTEX 35

IV 3. Rapports entre différents composés BTEX …….40

IV.4. COMPARAISON DES TENEURS MESUREES A MEDEA AVEC D'AUTRES RESULTAT…….....41

IV.5. Évaluation des risques…….....43

Conclusion.

Références bibliographique.

Annexe.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Intoduction :

Une des formes de la pollution atmosphérique qui focalise depuis quelques années l'attention des spécialistes de l'environnement et de la santé publique, est la contamination des atmosphères urbaines et suburbaines par les composés aromatiques. En milieu urbain, environ le tiers des composés organiques volatils (COVs) est constitué d'hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAMs) d'origine principalement anthropogénique [1]. Les HAMs les plus répandus dans l'air ambiant sont les composés benzène et ses homologues supérieurs , toluène, ethylbenzène et les trois isomères ortho-, méta- et para-xylènes, communément appelés BTEX [2]. Par inhalation, les BTEX peuvent engendrer différents troubles chez l'être humain exposé. Dans le cas du benzène, les informations issues de la littérature ne laissent aucun doute quant à son caractère cancérogène pour l'homme avec apparition de leucémies [3-4]. En outre, la transformation des BTEX dans l'atmosphère génère des polluants secondaires qui participent aux réactions photochimiques du smog urbain [5, 6].

Ces hydrocarbures aromatiques entrent dans la composition des carburants mais également des produits courants (solvants, peinture, etc .). Ils sont émis lors de la combustion de combustibles, de l'évaporation des carburants automobiles et de diverses activités industrielles (raffinage, pétrochimie, etc.).

Plusieurs études ont montré que dans les grandes métropoles, les BTEX proviennent en majeur partie des activités liées au transport [1,7]. C'est ainsi qu'on estime qu'en milieu urbain plus de 80% du benzène provient du trafic routier [7]. A ce titre, les BTEX constituent un bon traceur de la pollution automobile.

La nature des carburants des véhicules, plus spécialement leur proportion en aromatiques, influe sur les teneurs atmosphériques de ces substances. Les carburants essence et super contiennent entre 35 et 40% d'aromatiques [7]. Dans le but de protéger la santé des populations, plusieurs pays ont adopté des normes limitant le taux de benzène dans l'essence à 1%[8].

En Algérie, les carburants essence contiennent encore 2 à 3% de benzène et ne répondent donc pas aux spécifications internationales .

Le secteur du transport qui occupe une place stratégique dans le développement économique de l'Algérie, a connu ces dernières années une évolution importante, accompagnée d'une croissance quelque peu préoccupante du parc automobile et de la consommation des produits pétroliers. En effet, le parc automobile s'est enrichi de plus de 450.000 véhicules en 2012 et atteindra cette année environ six millions de véhicules. Au niveau des centres villes proches à Alger le taux de motorisation et de 200-300 véhicules/1000 habitants [9]. Cette tendance vers le tout, l'automobile engendrera sans doute une dégradation accrue de la qualité de l'air qui nécessite un suivi et une surveillance permanente.

A Médéa, on n'a pas de données sur ces polluants toxiques et hautement réactifs.

Actuellement, parmi les méthodes utilisées pour la mesure des BTEX, on a souvent recours à la technique d'échantillonnage actif. Cette technique permet, contrairement aux stations de mesure en continu, de mesurer, à moindre frais, les niveaux de pollution par les COV dans différents points de la zone d'étude et à n'importe quel moment dans la journée.

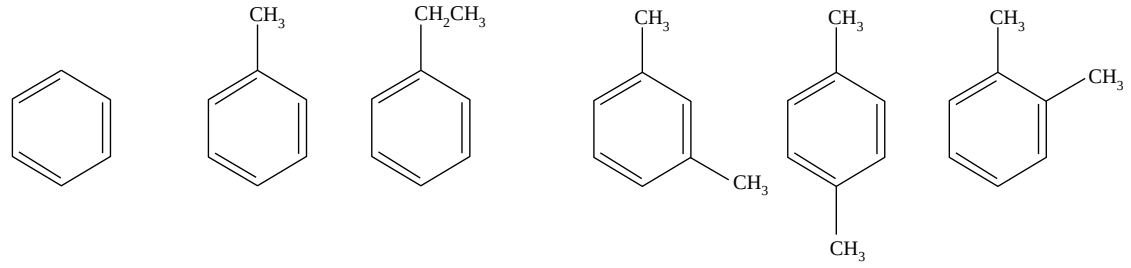
C'est dans ce contexte que nous avons abordé ce travail sur la pollution de l'air par les BTEX en utilisant pour la première fois à Médéa la technique de prélèvement actif sur tube adsorbant en milieu urbain. Le but de ce travail est de determiner les niveaux de la pollution par les BTEX en site de proximité automobile à forte circulation à Médéa. A cet effet, plusieurs campagnes de mesures ont été réalisées au bord de la route du Hall de technologie de Médéa.

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉS SUR LES BTEX ET
LEURS MÉTHODES ANALYTIQUES CLASSIQUES

II.1 Structure et propriétés physico-chimiques des BTEX

Les BTX font partie de la famille des Composés Organiques Volatils (COV). Ce sont des hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM), constitués d'un cycle aromatique, substitué par un ou deux groupements méthyl (s) (CH3) dans le cas du toluène et des xylènes. Leur structure est présentée dans la FigureII.1.



Benzène Toluène Ethylbenzène *m*-Xylène *p*-Xylène *o*-Xylène

Figure II.1 : Structure des BTEX

À température ambiante et sous pression atmosphérique normale, les BTEX sont des liquides incolores possédant une forte odeur aromatique caractéristique [10,11]. Les principales propriétés physico-chimiques des BTEX sont présentées dans le Tableau II.1. D'après les données, ces composes sont tous des liquides, très volatils et sont très inflammables. Ils ont une faible solubilité dans l'eau et une grande solubilité dans les huiles et dans la plupart des solvants organiques [12]. Ils sont facilement accessibles aux micro-organismes sous forme solubilisée [13]. Les BTEX sont moyennement adsorbés par la phase organique du sol. Leur valeur de coefficient de partage octanol/eau (log Koc) est comprise entre 2 et 4. Si la valeur du coefficient de partage est supérieure à 1, cela signifie que la substance est plus facilement soluble dans les graisses que dans l'eau, tandis que si cette valeur est inférieure à 1, la substance sera plus soluble dans l'eau que dans les graisses [12].

Tableau II .1 : Propriétés physico-chimiques des BTEX [14]

Composés	**Solubilités dans l'eau (g/L)**	**Tension de vapeur (mmHg)**	**Masse moléculaire**	**Coefficient de partage Log K_{oc}**	**Température de vaporisation (°C)**
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	2.6	138
o-Xylène	0.11	7.99	106	2.6	139

II.2. Origines d'émission et voies de dégradation des BTEX dans l'environnement.

La présence des hydrocarbures mono aromatiques dans l'environnement peut s'expliquer par des sources naturelles et anthropiques. Dans les sources naturelles, on peut inclure les émissions à la suite des feux de forêts et des éruptions volcaniques. Les sources anthropiques d'émission de BTEX sont d'origine pétrochimique ou pétrolière. Ils sont tous utilisés comme solvants et comme matières premières pour la synthèse de nombreux produits chimiques [15]. Ils servent d'additifs antidétonants dans l'essence pour améliorer l'indice d'octane [16]. La voie de pénétration la plus importante des BTEX dans l'environnement a lieu via l'air.

Les BTEX sont émis très majoritairement par les véhicules (diesel et essence), le raffinage du pétrole, l'évaporation de l'essence pendant son entreposage, son transport et sa distribution.

Dans l'environnement intérieur, les sources de BTEX sont essentiellement les émissions provenant des activités comme le nettoyage, le chauffage, la fumée de cigarette [17] et l'usage domestique de peintures, pesticides, colles de moquette et vernis [10]. La contamination des sols et des eaux souterraines par ces composés provient principalement des déversements accidentels d'hydrocarbures ou d'essence et des fuites de réservoirs d'entreposage souterrains.

Parmi les mécanismes qui influent sur le devenir des BTEX dans l'environnement, il y a la photo-oxydation [18,19], la volatilisation [20], l'advection[21] et la Biodégradation [22, 23]

Les BTEX atmosphériques se dégradent principalement par photo-oxydation en réagissant avec les radicaux hydroxyles, leur demi-vie pouvant aller de quelques heures à plusieurs jours pendant l'été et voire plusieurs mois en hiver [16]. Dans les eaux, la volatilisation et la biodégradation sont les principaux processus responsables de l'élimination [4-7]. Dans les sols, les principaux mécanismes responsables de la perte des BTEX du sol sont la volatilisation dans l'atmosphère et le ruissellement dirigé vers les eaux de surface. La biodégradation compte aussi pour une petite proportion de la perte [24, 25].

II. 3. Effets des BTEX sur l'environnement

Dans l'atmosphère, les BTEX existent sous forme gazeuse. Ils sont principalement dégradés en réagissant avec les radicaux hydroxyles présents [26]. La photo-oxydation est la voie la plus importante de dégradation des BTEX dans l'air. Les BTEX sont oxydés par des réactions avec des radicaux hydroxyles et dans une moindre mesure, par l'ozone troposphérique et le radical nitrate (NO_3). Dans l'atmosphère, les BTEX favorisent le smog urbain et jouent un rôle de précurseurs dans les processus chimiques de formation de l'ozone dans la troposphère [27]. La formation de l'ozone troposphérique est le résultat d'une série de réactions complexes [28] régies par l'énergie du soleil et mettant en jeu des oxydes d'azote (NO_X) et des COV_S tels que les BTEX (réaction 1–8).

En effet, dans les conditions où des radicaux hydroxyles ($HO^{\bullet}$) sont formés par réaction photochimique entre des atomes d'oxygène singulet ($O(^1D)$ et l'eau (H_2O), les

BTEX sont dégradés en radicaux hydroxylés qui en présence d'oxygène moléculaire (O_2) se transforment en radicaux peroxydes (HOO•) et phénols [29]. Les radicaux $HOO^{\bullet}$ réagissent avec l'oxyde nitrique (NO), émis dans l'atmosphère par les gaz d'échappement automobile, pour produire du dioxyde d'azote (NO_2). Pendant le jour, le NO_2 absorbe l'énergie du rayonnement UV solaire et se dissocie en atomes d'oxygène triplet à l'état fondamental ($O(^3P)$) et en NO. Les atomes d'O ($O(^3P)$) réagissent rapidement à leur tour avec l'O_2 pour former de l'ozone (O_3) dans la troposphère [30]. Dans les équations (3) et (7), M représente une troisième molécule (par exemple O_2, N_2) qui absorbe l'énergie excédentaire libérée. Cette série de réactions génère une molécule d'O_3 par molécule de BTEX dégradée.

Les principaux produits de la photo-oxydation avec le Benzène sont le phénol, nitrophénol, nitrobenzène, glyoxal, succinaldéhyde, formaldéhyde, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone [31, 28].

Avec le toluène, la réaction avec les radicaux hydroxy donne des crésols, du benzaldéhyde et un certain nombre d'autres produits qui sont eux-mêmes dégradés de manière plus poussée [32].

Les xylènes qui ont une forte réactivité, subissent assez rapidement une photo-oxydation par réaction avec les radicaux OH en présence de dioxyde d'azote pour donner des tolylaldéhydes, l'aldéhyde pyruvique, des méthylbenzylnitrates, des diméthylphénols et des nitroxylènes, eux-mêmes dégradés en d'autres composés [28].

Il est important de noter ici que contrairement à la couche naturelle d'ozone stratosphérique qui protège les vies animale et végétale contre les rayonnements solaires ultraviolets B et C nocifs, l'ozone troposphérique exerce un effet néfaste sur les récoltes. Il perturbe en effet chez les végétaux les fonctions vitales telles que les mécanismes de la photosynthèse, de la croissance et de la reproduction, même à des concentrations aussi faibles que 0,06 ppm [33].

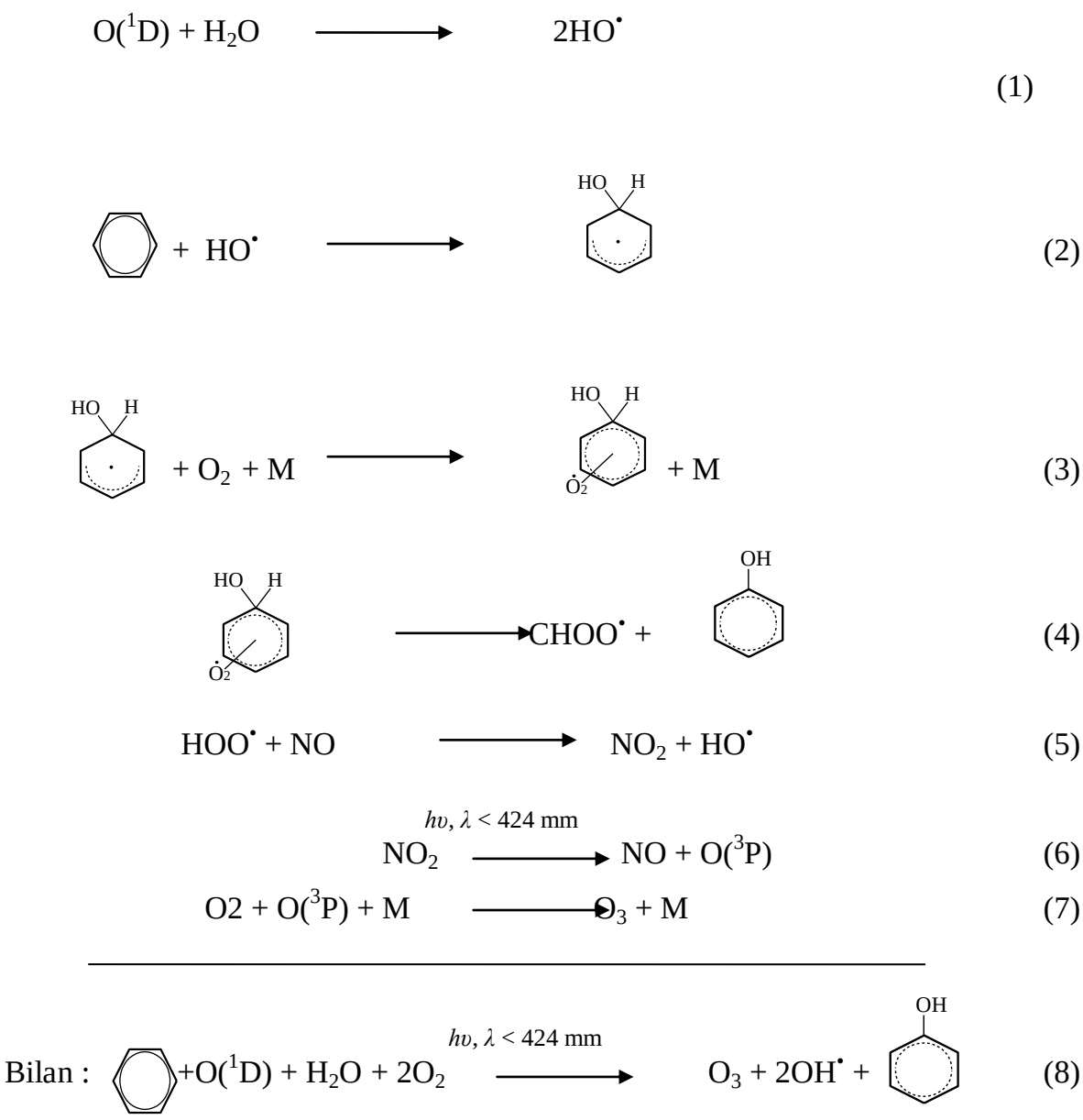


Figure II .2.La formation de l'ozone troposphérique

II. 4. Effets des BTEX sur la santé

Les effets des BTEX sur la santé sont très divers. Ils possèdent en commun des effets aigus, ils diffèrent notablement entre eux dans le domaine de la toxicité chronique.

Les effets aigus communs au benzène, toluène et xylène se caractérisent par :

- Une atteinte du système nerveux central : fatigue, céphalées, vertiges, démarche chancelante, faiblesse musculaire, paresthésies, altération des fonctions cognitives, insomnie…
- Une irritation des voies respiratoire et des conjonctives oculaires,
- Des dermatoses d'irritation dues à l'action de solvant sur les lipides cutanés.

Actuellement le benzène est le seul composé organique volatil (COV) dont la concentration atmosphérique est soumise à une réglementation. Une exposition chronique à ce dernier peut provoquer une leucémie [34, 35]. En effet, le benzène inhalé est rapidement distribué via le sang à l'ensemble de l'organisme. Du fait de sa grande lipophilie, il se concentre dans la moelle osseuse et dans les tissus adipeux. Dans le foie, il est converti par oxydation enzymatique (cytochrome P450 2E1) en époxyde de benzène, qui subit ensuite un réarrangement non enzymatique pour donner du phénol (FigureII.2). D'autres réactions conduisent à la formation de métabolites réactifs comme le catéchol et le p-benzoquinone. L'époxyde de benzène serait responsable des dommages à la moelle osseuse.

Par ailleurs, à partir de 0,15 ppm, l'ozone troposphérique résultant des réactions photochimiques des BTEX atmosphériques exerce un effet néfaste sur la santé humaine. En effet, il pénètre facilement jusqu'aux voies respiratoires les plus fines et provoque de la toux, des irritations oculaires et une baisse de la fonction pulmonaire [33].

II. 5. Les voies de transformations chimiques des BTEX dans la troposphère

La concentration des BTEX diminue dans l'atmosphère par l'action de phénomène physique et/ou chimique. Les phénomènes physiques se manifestent par les dépôts humides ou secs et la dilution. Concernant les transformations chimiques dans la troposphère, les BTEX subissent la photolyse, des réactions avec le radical OH $^{\bullet}$ en période diurne et avec le radical $NO_3^{\bullet}$ en période nocturne ainsi que la réaction avec O_3. Pour les zones côtières, les réactions avec l'atome de Cl $^{\bullet}$ sont également à prendre en considération. La durée de vie d'un composé détermine l'échelle de temps et donc l'échelle de l'impact sur l'environnement.

II. 5.1. Les phénomènes chimiques

Les BTEX rejetés dans l'atmosphère participent à des réactions chimiques radicalaires complexes. Parmi celles-ci, on peut noter le dérèglement du cycle de Chapman qui induit une augmentation de la concentration d'ozone dans la troposphère. L'ozone est naturellement présent dans l'air et se forme par combinaison de O_2 et d'un atome d'oxygène provenant de la dissociation du dioxyde d'azote sous l'effet d'un rayonnement (hν) de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Le cycle est fermé par la réaction du monoxyde d'azote sur l'ozone précédemment produit (figureII.3) [36].

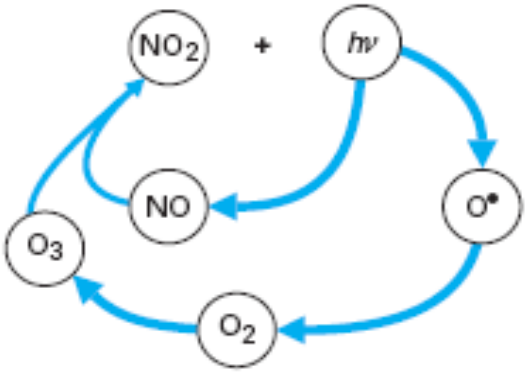


Figure II. 3 : Cycle de Chapman

La production d'un fort taux d'ozone résulte d'une modification du cycle due à la présence de composés organiques volatils (COV). En effet, il existe une chaîne complexe de réactions photochimiques et radicalaires qui permet la production de NO_2, à partir de NO. Cette dernière réaction est possible si des réactifs radicalaires, oxydants puissants provenant de la dégradation de COV, sont présents. On obtient alors un déséquilibre entre les concentrations d'ozone et d'oxygène présentes dans l'air, comme le montre la modification du cycle de Chapman présentée sur la figure 2.4. [37].

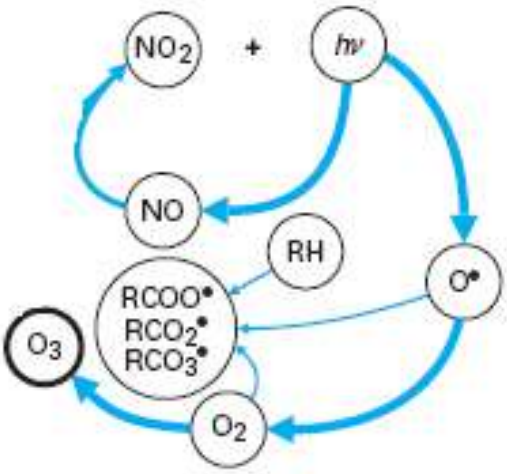


Figure II.4 : Modification du cycle de Chapman

On dit que, ensemble avec les NO_X, les TX (Toluene, Xylenes) sont des précurseurs de l'ozone photochimique.

Autres travaux ont montrés que les TX sont aussi à l' origine des composes organiques volatils oxygénés (COVO) secondaires. Ces derniers sont formés dans la troposphère par les réactions chimiques entre les composés primaires et les radicaux libres (OH, NO_3) et O_3 [43]. Pendant la nuit, la source prédominante des COVO est la réaction des TX avec le radical NO_3 et l'O_3.

En revanche, pendant la journée, les réactions dominantes sont les réactions avec le radical OH [34].

Le TableauII.2 rassemble les principaux produits de transformation obtenus par irradiation des composés primaires de TX en présence de NO_X dans une chambre de simulation [38] (Carlier et al., 1986) .

Tableau II.2 : Transformations des BTEX en composés carbonylés secondaires

Composés primaires	**Composés secondaires**
Toluène	Benzaldéhyde, Formaldehyde
o-Xylène	Glyoxal, Propanal-one, Diacétyle
m- Xylène	Glyoxal, Propanal-one, Formaldehyde
p- Xylène	Glyoxal, Propanal-one

II.5.2. Les phénomènes physiques

Les composés organiques présents dans l'atmosphère sont répartis entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Les phénomènes physiques menant à la diminution des concentrations sont significativement influencés par la phase dans laquelle le composé est présent dans l'atmosphère. En première approximation, les composés ayant une tension de vapeur < 10^{-6} Pa à température ambiante sont présents dans l'atmosphère sous forme particulaire. Les composés ayant une tension de vapeur > 1 Pa à température ambiante sont sous forme gazeuse. Les BTEX selon leur définition se trouvent sous la forme gazeuse dans les conditions ambiantes de température et de pression. Tandis que les composés se trouvant entre 10^{-6} et 1 Pa sont les composés organiques volatils qui se partagent entre les deux phases selon la température [27].

II. 5.2.1. Les dépôts humides

Le partage des composés organiques entre la phase gazeuse et la phase aqueuse de l'atmosphère à deux phases à l'équilibre est exprimé par la constante de Henry (K^{Θ}_{H} en [M/atm]) ou coefficient de répartition air/eau. La constante de Henry est définie comme le rapport entre la solubilité du composé dans l'eau et la tension de vapeur [39] selon l'équation suivante :

$$K^{\Theta}_{H} = C_a / P_g \qquad (9)$$

Où K^{Θ}_{H} en [M/atm] ou [mol/l.at] calculée à T = 298.15°K

C_a est la concentration du composé dans la phase aqueuse (mol/L ou M)

P_g est la pression partielle du composé dans la phase gazeuse (atm)

Plus la constante de Henry a une valeur élevée, plus la dissolution du composé dans l'eau est favorisée. Le tableau 2.3 regroupe la température de vaporisation la pression de vapeur à 20 °C et les constantes de Henry des BTEX.

Tableau II.3 :Température de vaporisation T_{vap}, pression de vapeur P_{vap}, et constante de Henry K^{Θ}_{H} pour les BTEX. (Constante de Henry : [40] Yaws et Yang, 1992).

Composés	T_{vap}, (°C)	P_{vap}(kPa)	K^{Θ}_{H} (M/atm)
Benzène	80	9.97	0.18
Toluène	111	3	0.16
Ethylbenzène	136	0.7	0.12
m-Xylène	139	0.8	0.15
p-Xylène	138	0.9	0.16
o-Xylène	144	0.7	0.24

En générale les BTEX présente une solubilité très faible par rapport à d'autres COV. Des études sur l'élimination du méthanol (K^{Θ}_{H} =220M/atm) et l'acétone (K^{Θ}_{H} = 35M/atm) par la pluie ont montré que la diminution des teneurs de ces composés obtenues pendant un jour de pluie était presque identique à celles obtenues pendant un jour sans pluie (70 à 80%).

Il semble que, pour ces deux composés qui présentent des constantes de Henry différentes, le phénomène de dépôt humide n'a pas eu lieu et l'élimination a été liée principalement au renouvellement des masses d'air et à la dispersion des polluants par les vents forts pendant les jours de pluie [41].

II. 5.2.2.Les dépôts secs

Les polluants atmosphériques peuvent se déposer sur les surfaces bâties, la végétation, les sols et les eaux de surface par des processus « secs », c'est-à-dire des processus qui ne dépendent pas de précipitations. Les processus fondamentaux qui mènent à des dépôts secs sont la sédimentation, les impacts par inertie ou interception et la diffusion. Les trois premiers mécanismes concernent seulement les particules alors que la diffusion concerne les polluants gazeux et particulaires. La diffusion d'un gaz ou d'une particule de l'atmosphère vers une surface est généralement décomposée en plusieurs étapes. Pour tous les polluants (gazeux et particulaires), on considère deux étapes qui correspondent, premièrement, au transfert de l'atmosphère vers la surface par la turbulence atmosphérique, et deuxièmement, au transfert du polluant dans une couche très fine en contact avec la surface. Pour les gaz, une dernière étape a lieu à la surface qui détermine le taux de dépôt du polluant soit par adsorption sur la surface, absorption dans la surface (par exemple dissolution dans l'eau) ou réaction sur la surface (on peut aussi considérer une combinaison d'adsorption ou absorption suivie d'une réaction). Le processus d'impact par inertie est particulièrement important pour les dépôts sur des surfaces à géométrie compliquée telles que la végétation. Une étude de Hamilton et al. (2004) a montré l'existence des composés aromatiques dans les PM 2,5 et en particulier le benzaldéhyde et le benzaldéhyde substitué.

II. 5.3. Durée de vie des BTEX

Les BTEX ont un temps de vie très variable (cf. tableau 2), 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 O_3 dans l'atmosphère. Le tableau 8 donne les constantes de réaction des BTEX avec les différents radicaux et leur durée de vie dans atmosphère.

Selon le tableau II .4 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 .4 : Constantes de vitesse des réactions des BTEX avec $OH^{\bullet}$, $NO_3^{\bullet}$, $Cl^{\bullet}$ et leur durée de vie (les radicaux (T=298°K) et sous l'action de la photolyse. (1) [42] **(2)** [43].

Composés	**(1)K_{OH}. x 10^{12} (cm^3 $molecules^{-1}$ s^{-1})**	**Durée de vie τ (OH) en Jour**	**(1) K_{NO3}. (cm^3 $molecules^{-1}$ s^{-1})**	**Durée de vie τ ($NO_3^{\bullet}$) EnJour**	**(2)K_{Cl}. x 10^{12} (cm^3 $molecules^{-1}$ s^{-1})**	**Durée de vie τ ($Cl^{\bullet}$) en Jour**	**Durée de vie τ Photolyse**
Benzène	1,22	9,5	$<3 \times 10^{-17}$	>4ans	$0,4 \times 10^{-11}$	72,3	N.A
Toluène	5,63	2,1	$7, x10^{-17}$	1,8 ams	$5,59 \times 10^{-11}$	5,2	N.A
Ethylbenzène	7	1,7	$<6 \times 10^{-16}$	>77,2 j			N.A
m-Xylène	23,1	0,5	$<2,6 \times 10^{-16}$	178,1 j	12×10^{-11}	2,4	N.A
p-Xylène	14,3	0,8	$<5 \times 10^{-16}$	92,6 j	$13,3 \times 10^{-11}$	2,2	N.A
o-Xylène	13,6	0,9	$<4,1 \times 10^{-16}$	112,9 j	$13,5 \times 10^{-11}$	2,1	N.A

N.A : non attribué

II. 5.4. Le potentiel de formation d'ozone par les BTEX

Pour calculer la formation d'ozone troposphérique, un indice du potentiel de formation photochimique d'ozone (PFPO) est utilisé [45]. Le PFPO est une mesure de l'efficacité relative de la formation d'ozone par une unité de masse de substance organique comparativement à celle d'une masse équivalente d'éthylène.

Il est une grandeur adimensionnelle et est exprimé en fonction de la réactivité de l'éthylène qui est considéré comme le composé de référence pour le quel la valeur de 100 est affectée.

$PFPO_i$ = (incrémentation de O_3 avec $BTEX_i$/ incrément de O_3 avec éthylène) x 100

Le tableauII.5 rassemble les PFPO pour les composés BTEX. Une différenciation marquée des comportements individuels des BTEX est observée.

Les xylènes sont les composés qui produisent le plus d'ozone par rapport au benzène et le Toluène qui ont une contribution moins importante.

Tableau II.5 : La réactivité PFPO des BTEX [45]

Composés	**PFPO**
Benzène	22
Toluène	64
Ethylbenzène	73
m-Xylène	111
p-Xylène	101
o-Xylène	105

II.5.5. Effets des conditions météorologiques sur la pollution atmosphérique

Les concentrations et la distribution spatio-temporelle des polluants ne sont pas seulement déterminées par les sources et les transformations physicochimiques. Elles le sont aussi par des paramètres physiques qui relèvent de la dynamique atmosphérique [46].

Un épisode de pollution est observé lorsque :

- Les émissions de polluants sont importantes
- La météo est défavorable

Il existe quatre situations météorologiques favorisant les phénomènes de pollution :

❖ **Le vent**

Il existe un lien évident entre la stagnation des polluants et la force du vent. La dispersion des polluants croît avec la vitesse et la turbulence du vent.

❖ **L'ensoleillement**

Il est à l'origine des réactions photochimiques et favorise les réactions de photo oxydation et entre autre la formation de l'ozone.

❖ **Les gradients de température**

La température de l'air décroît généralement avec l'altitude, ce qui permet une bonne dispersion verticale en favorisant l'ascension des masses d'air qui sont près du sol, celles ci étant plus chaudes, donc plus légères. C'est le phénomène de convection.

❖ **La couche d'inversion**

Dans certains cas on observe des inversions de température. Dans ces situations, on rencontre des couches d'air plus chaudes en altitude qu'au niveau du sol. Ceci freine la dispersion verticale des polluants. Ceux-ci se trouvent alors bloqués sous une "couche d'inversion" qui joue le rôle de couvercle thermique (Figure II.5). Si, au même moment, il y a peu de vent, la pollution augmente dans des proportions importantes. Les inversions peuvent avoir diverses causes ; elles se produisent notamment en hiver et par ciel clair. Le sol se refroidit de façon importante pendant la nuit par rayonnement et, au matin, la température de l'air près du sol est notablement plus faible que la température de l'air en altitude. Ceci est accentué en montagne : les rayons matinaux du soleil ne réchauffent que les sommets, alors que la température des masses d'air au sol est encore basse (phénomène de «mer de nuage» (Figure II.6).

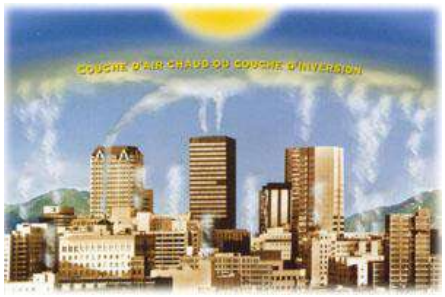


Figure II.5 : Couche d'inversion



Figure II.6 : Mer de nuage

II. 5.6 Phénomène de brise de terre et de brise de mer.

Pendant le jour, au printemps ou en été, les radiations solaires chauffent l'eau sur une profondeur de quelques mètres et son réchauffement est donc relativement lent. Par contre, seule la couche supérieure du sol se réchauffe sur une épaisseur de quelques centimètres et est comparativement plus rapide. Un gradient de température est crée produisant un gradient de pression entre la mer et la terre entrainant la propagation d'un courant d'air marin vers la terre. En altitude, à quelques centaines de mètres, un écoulement de retour s'établit de la terre vers la mer, le mouvement est donc circulaire. Pendant la nuit, la circulation s'inverse, la mer étant plus chaude que la terre (figure II.7).

Ces phénomènes de brise entrainent une circulation locale des polluants, qui s'accumulent dans la cellule de brise pouvant entraîner de sérieux problème de pollution.

Plusieurs études récentes menées sur le phénomène de brise de mer, ont montée que les brises côtières jouent un rôle important dans la circulation de l'air pendant l'été et, par conséquent, une incidence sur la distribution des polluants atmosphériques [47] au responsable pour le transport intérieur de polluants atmosphériques, émis au niveau des zones côtières urbaines et suburbaines [48].

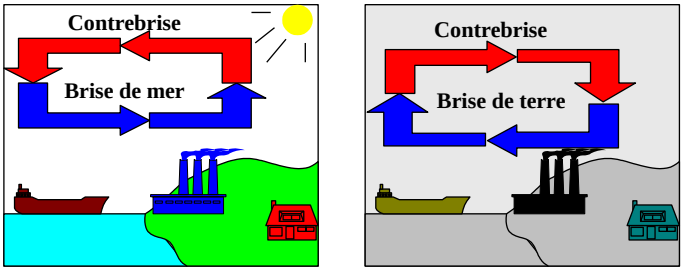


Figure II .7 : Schémas de brises de mer et de terre

II. 5.7 Brise de campagne

La différence de température se fait dans ce cas entre la ville et la campagne, est ce gradient thermique s'appel ''l'ilot de chaleur urbain'', il est beaucoup plus fort durant la nuit. Ce gradient produit une circulation thermique dans la couche limite vers la ville. Cette circulation amène la pollution issue de la campagne vers la ville et peut multiplier le problème de pollution au-dessous de la ville dans les cas de haute pression stagnante, ce qui s'avère très dangereux. [49].

II. 6. Les techniques de prélèvement dans l'air ambiant et d'analyses 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 [50]. Dans ce qui suit, nous présentons une liste non exhaustive des méthodes courantes de prélèvement et d'analyse des BTEX.

II.6.1. Analyseurs en mode on-line :

Prélèvement de l'échantillon est réalisé de façon automatique à l'entrée d'un système analytique. Ils sont composés de deux parties : une première permettant l'échantillonnage/thermodésorption de l'air et une seconde à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (GPG) couplée à un détecteurs FID (flame ionization detector).

Les mesures sont enregistrée en continue et les évolutions des concentrations peuvent être mise en relation et interprétées en fonction des données météorologiques et d'émission. 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

II. 6.2. Prélèvement dans un canister :

C'est une enceinte sous vide en acier traité intérieurement pour éviter l'adsorption des composés sur la paroi. Cette dernière est équipée 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.

La durée du prélèvement au moyen d'un canister peut atteindre 1 jour. Le canister est un bon moyen pour échantillonner les BTEX mais les coûts d'équipement et de fonctionnement sont relativement élevés.

II. 6.3. Prélèvement sur support d'adsorbant :

Cette technique est réalisée par piégeage des composés de l'air à échantillonner sur support solide (cartouche d'adsorbant) : par pompage (prélèvement actif) ou par diffusion (prélèvement passif)

a) Prélèvement actif

Les dispositifs classiques d'échantillonnage sont constitués d'un tube en verre ou en Inox d'environ 10 cm de long et 0,5 cm de diamètre interne rempli d'un gramme au plus d'un ou plusieurs adsorbant(s) maintenu(s) par deux bouchons de laine de verre convenablement nettoyée et désactivée. L'air à analyser est le plus souvent aspiré à travers le tube pour éviter toute contamination de l'échantillon par le matériel de pompage (pompe à vide). Les tubes sont disponibles dans le commerce avec différents supports de prélèvement ou peuvent être préparés au laboratoire.

Pour les BTEX l'utilisation d'un seul adsorbant suffit (figure II .8). 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…(tableau II.6). Ces adsorbants présentent l'avantage d'être peu hydrophiles, ce qui permet de prélever des volumes d'air importants, même en présence de fortes humidités relatives, sans piéger de quantités notables d'eau. Les débits recommandés pour les tubes cités ci-dessus sont compris entre 10 et 200 ml/min. la durée de prélèvement est de quelques heures.

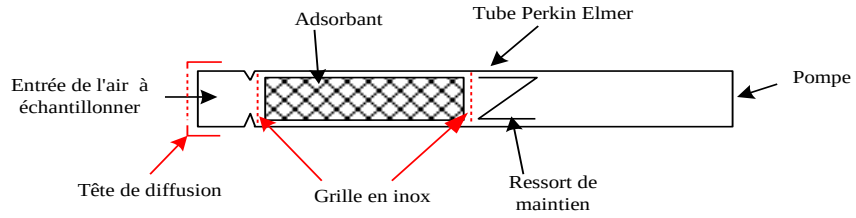


Figure II.8 : Principe du tube actif

Tableau II.6 Propriétés physiques de quelques adsorbants [50]

Famille d'adsorbants	**Exemples d'adsorbants**	**ΔP : pertes de charges pour 0,5 mL d'adsorbant dans un tube de 4 mm de diamètre et 178 mm de long. à 0,1 L.min^{-1}(Pa)**	**$S_{B.E.T}$SBET : surface spécifique déterminée par la méthode Brunauer-Emmet-Teller.(m2.g−1)**	**Pores (Å)**	**T_{max}(°C)**	**ApplicationLongueur de la chaîne carbonée des COV.**
Noirs de carbone graphités	Carbopack B	5 030	100	/	> 400	C5-C12
	Carbopack C	4 680	10	/	> 400	C15-C20
	Carbopack F	5 378	5	/	> 400	> C20
Tamis moléculaires de carbone	Carbosieve SIII	3 287	820	4 à 11	> 400	C2-C5
	Carboxen 569	573	485	5 à 8	> 400	C2-C5
	Carboxen 1003	3 013	1 000	5 à 8	> 400	C2-C5
Polymères poreux	Tenax TA (oxyde de 2,6-diphénylène)	3 934	35	720	350	C5-C26
	Chromosorb 106 (polystyrène réticulé)	1 892	750	50	250	C4-C8
	Porapak N (polyvinylpirrolidone)	1 569	250-350	75	200	C4-C10

- [1] -ΔP : pertes de charges pour 0,5 mL d'adsorbant dans un tube de 4 mm de diamètre et 178 mm de long.
- [2] -SBET : surface spécifique déterminée par la méthode Brunauer-Emmet-Teller.
- [3] -Longueur de la chaîne carbonée des COV.

b) 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. 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.

b.1 Tubes à diffusion axiale :

L'échantillonnage des composés sur tubes axiaux se fait selon un axe perpendiculaire à la surface de piégeage. Les tubes axiaux sont principalement de type Perkin Elmer (Figure 2.9). Ces tubes possèdent donc une surface de diffusion relativement petite. Les tubes axiaux sont généralement utilisés pour de longues durées d'exposition, de quelques jours à plusieurs semaines, en raison du faible débit d'échantillonnage. En revanche, du fait de leur plus faible surface de contact avec l'échantillon gazeux, les tubes sont moins sensibles à l'influence perturbatrice de l'écoulement d'air. De même, leur configuration permet une désorption thermique.

Le concept de ce tube a été amélioré en pratiquant un échantillonnage radial qui accroît de plus d'un facteur 100 la quantité de polluant collectée par unité de temps.

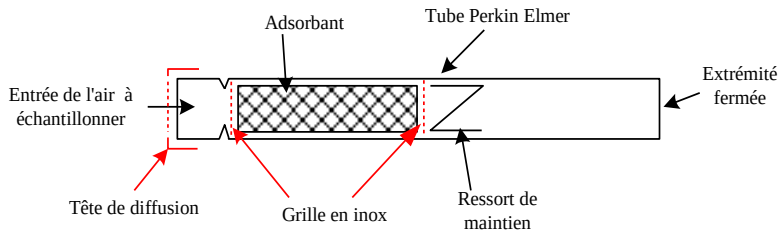


Figure II .9 : Principe du tube passif axial

b.2 Tube à diffusion radiale :

L'échantillonnage se fait sur toute la circonférence du tube et sur toute sa longueur pour améliorer la sensibilité par rapport au tube à diffusion axiale.

Cette catégorie d'échantillonneurs est notamment représentée par les tubes Radiello (Figure II.10).

Les débits d'échantillonnage obtenus sont plus élevés (plusieurs dizaines de $mL.min^{-1}$) que ceux des échantillonneurs axiaux. Il peut donc être utilisé sur des durées d'exposition variant de 15 min à 30 jours.

Pour les COV, le corps diffusif chargé d'atténuer les mouvements de l'air est en polyéthylène microporeux (diamètres des pores : 10 ou 25 µm). Les adsorbants sont principalement du charbon actif naturel ou du Carbograph 4. Des essais effectués en air intérieur montrent que l'on peut obtenir une limite de détection de 2 $\mu g.m^{-3}$ en benzène pour 8 h d'exposition, avec une incertitude de 4 %. Cette limite de détection descend même jusqu'à 0,1 $\mu g.m^{-3}$ pour une exposition de 7 jours. Généralement, les limites de détection obtenues en GC/FID au bout de 7 jours d'échantillonnage sont comprises entre 0,05 et 1 $\mu g.m^{-3}$.

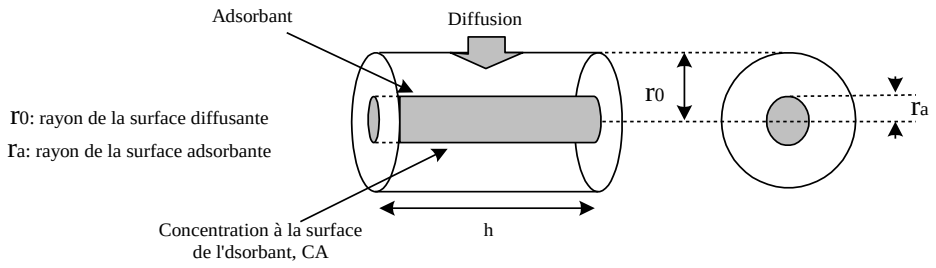


Figure II.10 : Principe du tube passif radial

II.7. Méthodes de séparation et d'analyse des BTEX

Pour l'analyse individuelle des BTEX, la chromatographie en phase gazeuse (GC) est la technique de choix. La chromatographie est une technique séparative qui permet l'identification des différents constituants d'un mélange et leur quantification si le détecteur associé le permet. En GC, les composés sont séparés dans une colonne chromatographique contenant une phase stationnaire parcourue par une phase mobile qui, ici, est un gaz (d'où l'appellation de « chromatographie en phase gazeuse »).

Les constituants du mélange subissent donc deux effets antagonistes qui vont conduire à leur séparation : la rétention par la phase stationnaire, plus ou moins importante selon l'affinité des composés avec celle-ci, et l'entraînement par la phase mobile (gaz vecteur). Il en résulte que les composés évoluent à des vitesses différentes et parviennent séparés en sortie de colonne où ils sont détectés par un détecteur approprié.

Les principaux éléments d'un chromatographe en phase gazeuse sont donc (figure II.11) :

- le système d'introduction de l'échantillon (ou injecteur), qui doit permettre de volatiliser l'échantillon s'il n'est pas déjà à l'état gazeux ;
- la colonne chromatographique, qui est positionnée dans un four programmable en température pour optimiser la séparation ;
- le détecteur, spécifique ou non des composés à analyser. En général, il fournit une réponse proportionnelle à la quantité de composé introduite pour l'analyse quantitative ;
- le système d'acquisition et de traitement des données.

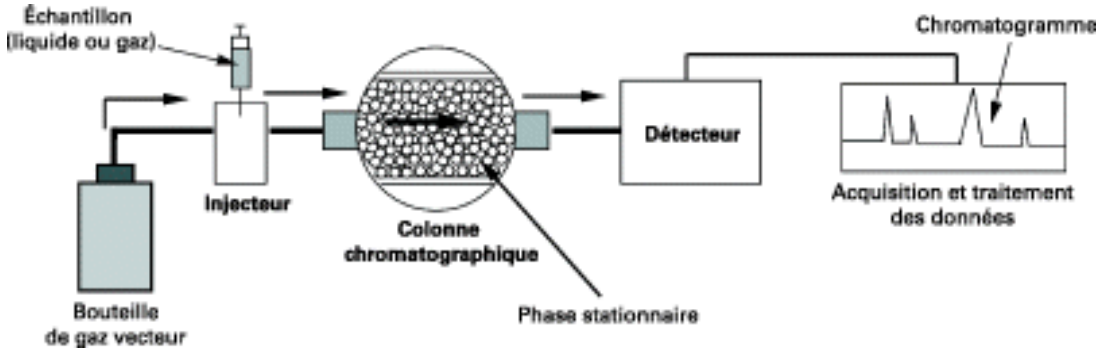


Figure II.11 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse

Le signal obtenu, appelé « chromatogramme », est constitué de pics correspondant aux différents constituants du mélange analysé. L'identification d'un composé se fait par rapport au temps (temps de rétention, t_R) qu'il met à parcourir la colonne.
La surface du pic (ou sa hauteur), proportionnelle à la quantité injectée, permet l'analyse quantitative.

Dans cette technique, l'échantillon subit après prélèvement (active ou passive), une désorption soit thermique (thermodésorption) pour le carbone graphité (Carbograph 4) ou chimique par l'utilisation de quelques mL de solvant pour le charbon actif.

En alternative à la désorption par solvant, la désorption thermique a été développée et est actuellement recommandée dans les nombreuses normes de mesures des COV en traces Tableau (II.7).

Tableau II.7 : Méthodes de référence pour l'analyse des BTEX en traces dans l'air

Polluant	Milieu analysé	Norme	Principe d'analyse
Benzène	Air ambiant	NF EN 14662-1 (2005)	Échantillonnage actif/désorption thermique/GC
		NF EN 14662-2 (2005)	Échantillonnage actif/désorption par solvant/GC
		NF EN 14662-4 (2005)	Échantillonnage diffusif/désorption thermique/GC
		NF EN 14662-5 (2005)	Échantillonnage diffusif/désorption par solvant/GC
		NF EN 14662-3 (2005)	Échantillonnage actif/désorption thermique/GC *in situ*

GC : chromatographie en phase gazeuse

Les principaux avantages de la désorption thermique par rapport à la désorption par solvant sont :

- pas d'utilisation de solvant ;
- sensibilité améliorée d'un facteur 1 000 ;
- pas de préparation manuelle de l'échantillon ;
- technique automatisée avec passeur d'échantillons.

Cette technique s'applique à des échantillons prélevés sur tubes d'adsorbant (échantillonnage dynamique ou passif).

Le principe consiste à chauffer le tube, sous flux de gaz inerte, pour extraire les COV et les véhiculer vers le chromatographe en phase gazeuse. Bien que les composés puissent être, en théorie, transférés en une seule étape du tube d'échantillonnage vers la colonne chromatographique, cela n'est jamais utilisé à cause de limitations pratiques. En effet, le volume d'élution requis pour une désorption complète est trop important (plusieurs mL) et conduit à une mauvaise résolution chromatographique et donc à une faible sensibilité. Par conséquent, la grande majorité des thermodésorbeurs commercialisés sont basés sur une désorption thermique en 2 étapes (figure II.12). Ils mettent en œuvre un système de focalisation pour concentrer les composés issus du tube d'échantillonnage avant de les désorber dans un volume gazeux le plus faible possible. La focalisation peut être réalisée par refroidissement d'un tube capillaire par un fluide cryogénique tels que l'azote ou le dioxyde de carbone liquides. La qualité du signal chromatographique est bonne mais, en plus du coût de fonctionnement, ce système peut conduire à des colmatages ou des restrictions de flux gazeux dus à la formation de glace durant la désorption d'échantillons humides. La focalisation sur un tube d'adsorbant de petites dimensions et refroidi électriquement (effet Peltier) jusqu'à − 30 °C est généralement préférée. Le piège (ou *cold trap*) est ensuite chauffé très rapidement pour désorber quantitativement les COV en quelques secondes. L'adsorbant contenu dans le *cold trap* est généralement similaire à celui des tubes d'échantillonnage. Ce système permet de focaliser des composés très volatils (hydrocarbures en C2) et d'obtenir une bonne résolution chromatographique même sans division (*split*) du flux et donc d'atteindre de très bons niveaux de sensibilité (sub-$\mu g.m^{-3}$ à $ng.m^{-3}$ selon le volume gazeux échantillonné).

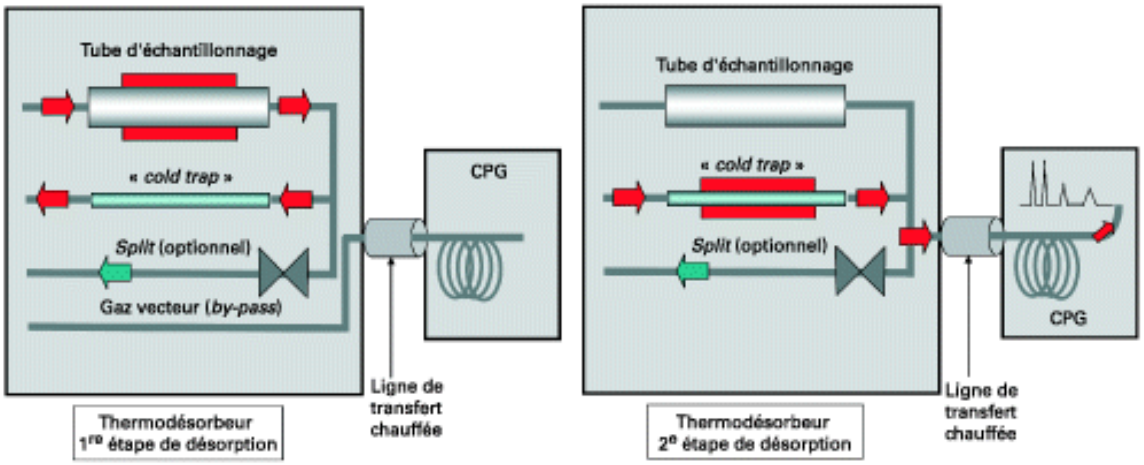


Figure II.12 : Schéma de la désorption thermique en 2 étapes

Exemple de conditions opératoires

Prélèvement préalablement effectué sur un tube Tenax/Carboxen 564.

- **Étape 1** : désorption à 270 °C pendant 5 min sous courant d'hélium à 15 $mL.min^{-1}$ et focalisation des composés sur un *cold trap* Tenax/Carboxen à − 30 °C (effet Peltier) ;
- **Étape 2** : désorption du *cold trap* par chauffage de − 30 à +300 °C à 40 $°C.s^{-1}$ puis 2 minutes à 300 °C.

Flux divisé (*split*) de manière à injecter 10 % dans le système chromatographique.

Ligne de transfert entre le thermodésorbeur et le chromatographe maintenue à 200 °C.

Pour l'extraction dans les solvants, on utilise dans la grande majorité des cas du disulfure de carbone(CS2), qui est très volatil et non détecté en FID (détecteur à ionisation de flamme), ce qui limite les interférences avec les BTEX à doser. Il est aussi possible d'effectuer le dosage en chromatographie gazeuse qui, de plus, conduit à un temps d'analyse plus court (environ 15 min contre 30 min).

Un faible volume de solvant (typiquement 1 µL) est injecté à l'aide d'une seringue dans le chromatographe où il est vaporisé.

Pour cela on utilise un injecteur avec ou sans division (ou « split/splitless ») ou un injecteur PTV (Programmable Temperature Vaporizer) programmable en température (figure II.13).

Ces injecteurs consistent en une chambre d'injection chauffée, parcourue par le gaz vecteur et obturée par un septum (rondelle de silicone). Pour en garantir l'inertie, cette chambre est doublée d'un tube en verre appelé « insert » dont la configuration dépend du mode d'injection choisi (split ou splitless, par exemple). Lorsque l'injecteur est utilisé en mode division (split), seule une partie de l'échantillon est introduite dans la colonne, le reste est éliminé via la sortie « split ». Ce mode est utilisé pour éviter la saturation de la colonne ou du détecteur lorsque de fortes concentrations sont attendues et pour obtenir des pics chromatographiques plus fins (meilleure résolution). Cependant, il peut conduire à certaines discriminations de composés (les composés lourds peuvent être favorisés au détriment des plus légers).

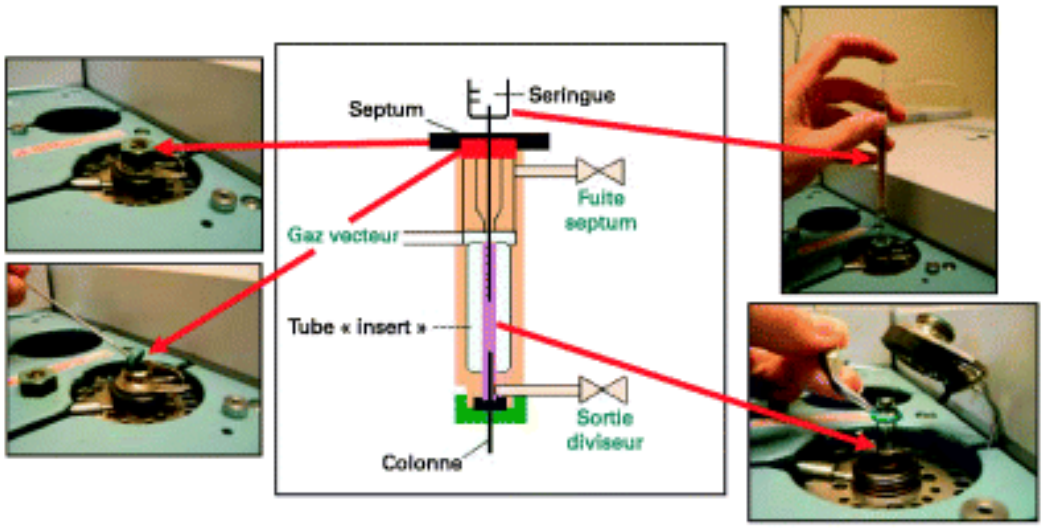


Figure II.13 : Principaux éléments d'un injecteur « split/splitless »

De nombreuses variantes ont été mises au point pour différents composés. Une identification par spectrométrie de masse demande à ce qu'un autre solvant que CS_2 soit utilisé.

La séparation est réalisée par le passage des BTEX préconcentrés sur une colonne d'un chromatographe en phase gazeuse, généralement capillaire apolaire, à film épais de dimethylsiloxane : par exemple, Chrompack CP-Sil5 CB, SGE BP1, J&W DB1…
La détection est réalisée soit par un détecteur à ionisation de flamme (FID), soit par spectromètre de masse (MS).

Le détecteur FID est largement utilise dans les laboratoires de Chromatographie en phase gazeuse.

Il consiste en une combustion de l'échantillon dans une flamme air/hydrogène où les molécules sont ionisées. Le courant d'ionisation produit est proportionnel à la quantité de composé injectée, ce qui permet l'analyse quantitative. Le signal est aussi considéré, en première approximation, comme étant proportionnel au nombre d'atomes de carbone de la molécule.

En toute rigueur, on ne mesure pas un véritable équivalent carbone car les liaisons C-H libèrent plus d'électrons que les autres liaisons C-hétéroatomes. Par conséquent, la réponse en FID sera liée au nombre de carbones effectifs de la molécule. Celui-ci dépend du nombre d'atomes de carbone et des fonctions chimiques dans lesquelles ils sont impliqués. On peut alors définir des facteurs de réponse qui permettront de calculer les concentrations des composés d'une même famille chimique à partir d'une molécule de référence.

avec :

- ki : facteur de réponse du composé i,
- Ar : surface du pic correspondant au composé de référence,
- Cr : concentration en composé de référence,
- nr : nombre de carbones effectifs du composé de référence,
- ni : nombre de carbones effectifs du composé i.

Le FID se caractérise par:

- une bonne sensibilité : limite de détection de l'ordre de 0,2 $mg.m^{-3}$ ou inferieure,
- une très bonne sélectivité dans la mesure où les composes non organiques ne sont pratiquement pas « vus » par le détecteur, mais mauvaise, à contrario pour les COV, celui-ci n'étant pas capable de distinguer la nature des COV présents, dans l'échantillon analysé,
- une dynamique de réponse théorique dépassant 10^6, mais souvent limitée pratiquement à 10^4 par l'électromètre chargé d'amplifier le courant produit par le détecteur.

Le spectromètre de masse, plus délicat à gérer en termes d'étalonnage, permet l'identification de produits inconnus.

Chapitre III

Méthodologie

III.1. METHODOLOGIE :

Dans ce chapitre relatif au protocole expérimental, nous présentons le site étudié, le mode de prélèvement et enfin la technique d'analyse utilisée pour la caractérisation des échantillons.

III.2. Site de prélèvement

Pour l'étude des BTEX issus du trafic automobile dans l'agglomération de Médéa nous avons, en fonction de l'objectif fixé, choisi un site de prélèvement qu'on peut qualifier de « site de proximité » c'est à dire un site qui est directement influencé par les émissions du le trafic routier.

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.

Nous représentons en figure III.1, la localisation de ce site sur la carte de Médéa



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

III.3. Mode de prélèvement :

Le dispositif expérimental utilisé est illustré en figureIII 2. 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.

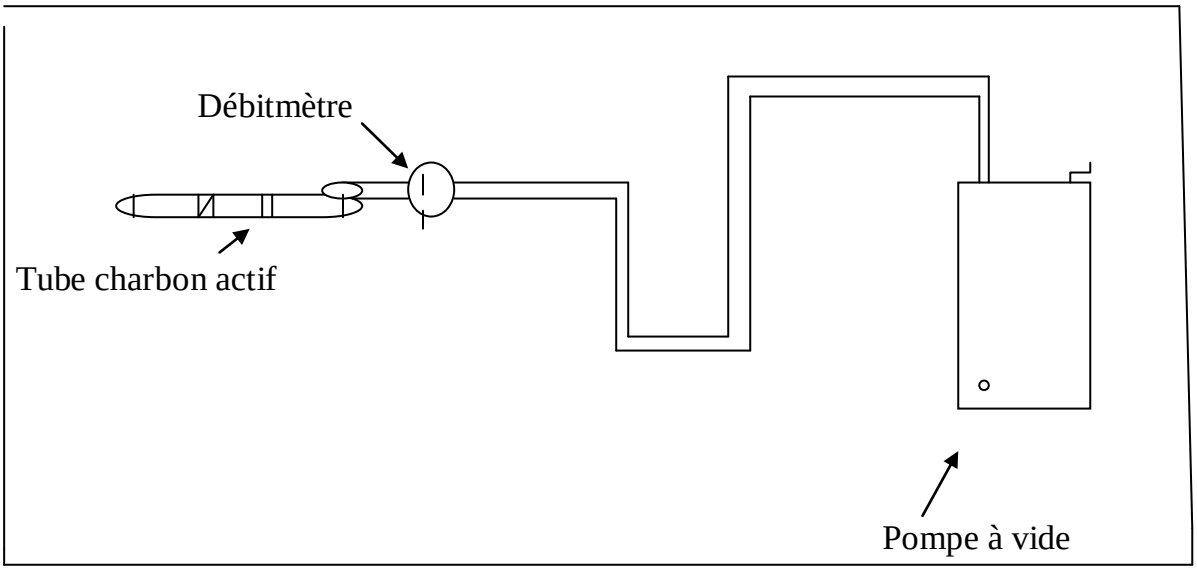


Figure III.2. Schéma de prélèvement

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

- Le débit d'aspiration est de 250 ml/min
- la durée de prélèvement est de :

Tableau III.1. Les Durées de prélèvement

des tubes	Le temps de prélèvement (min)
1	**250**
2	**280**
3	**200**
4	**260**
5	**315**
6	**310**
7	**300**
8	**320**
9	**340**
10	**300**
11	**240**

III.4. EXTRACTION ET ANALYSE :

Les tubes en charbon actif (cat. N° 226-09, USA) ont été extraits par 2 ml de CS_2 en assurant une agitation de 30 min.

Les analyses des extraits sont effectuées par GC/MS sur une colonne capillaire HP-5MS.

La température de la colonne est programmée comme suit :

Les conditions de l'analyse sont :

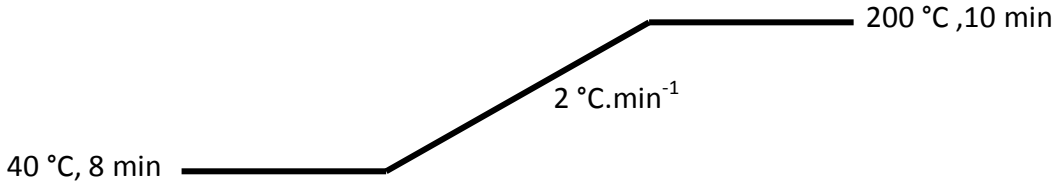


TABLEAU III.2 : LES CONDITIONS OPERATOIRES D'ANALYSE

LES CONDITIONS OPERATOIRES D'ANALYSE	
Colonne	HP-5MS; 30m de longueur x 0.32mm diamètre intérieur, 0.25 µm épaisseur du film
Injection	Splitless (1 µl)
Gaz vecteur	Helium (He), Débit: 0.5 ml/min
Programmation du four	40 °C pendant 8 min, puis programmation à raison de 2 °C.min^{-1} jusqu'à 200 °C pendant 10 min
Détecteur	MSD
Température de l'injecteur	250 °C
Mode	SIM

Chapitre IV

Résultats et Interprétations

IV.1. Etude des BTEX :

La période de prélèvement a été effectuée entre le 18.04.2013 et le 04.05.2013. Durant cette dernière le nombre total de tubes de charbon actif collectés était de 11.

Pour l'analyse des BTEX prélevées, nous avons pu étudier seulement 08 échantillons (les échantillons N° 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10).

IV.2. Teneurs atmosphériques en BTEX :

IV.2.1. Temps de rétention des BTEX

Le temps de rétention des différents BTEX mesurés sur des substances étalons pures sont donnés en tableau IV.1 .

Tableau IV .1 : Temps de rétention des BTEX

	Benzène	**Toluène**	**Ethylbenzène**	**(m-p)-Xylène**	**o-Xylène**
Temps de rétention (mn)	15,44	20,76	26,43	27,13	28,51

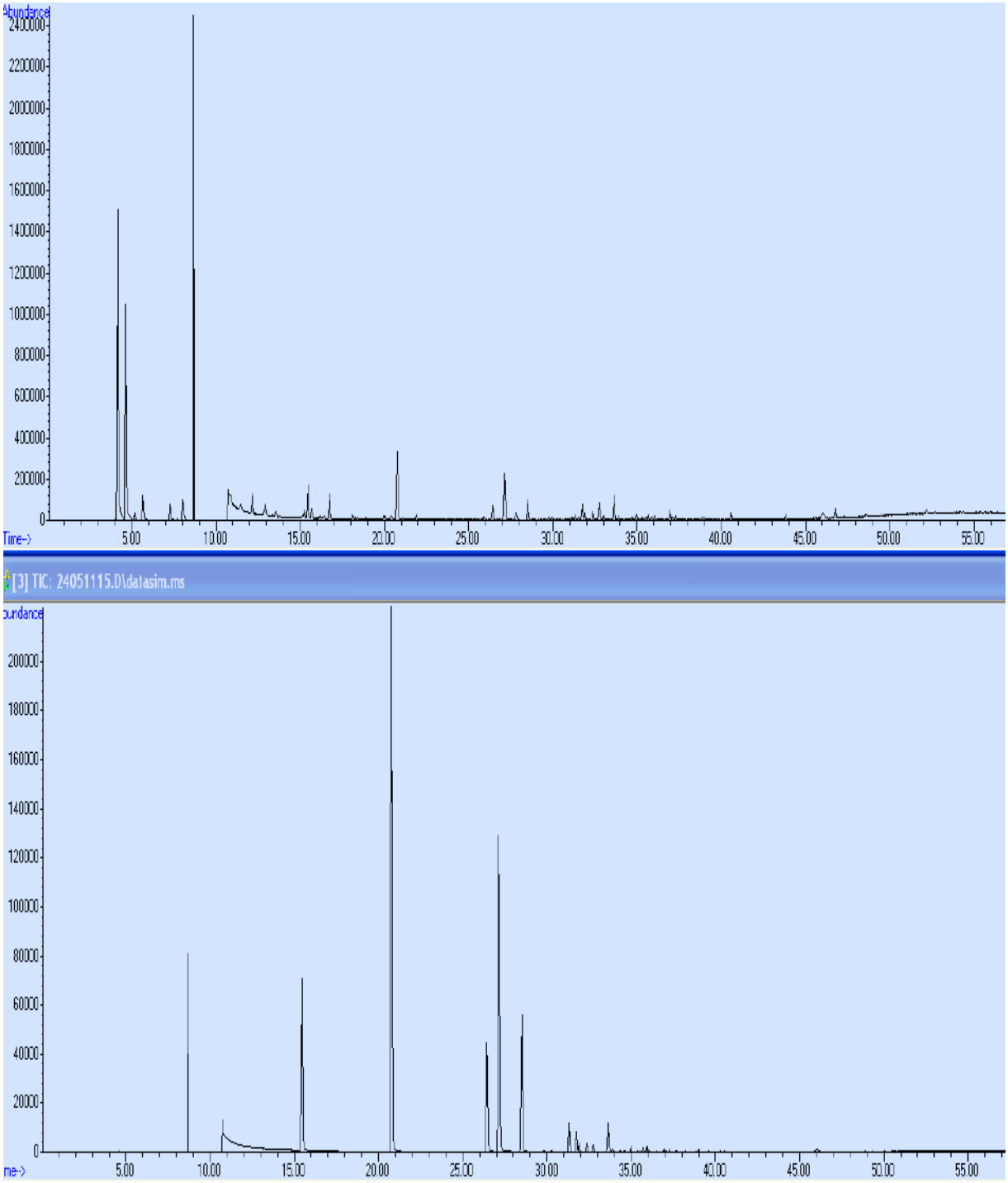


Figure IV .1 Chromatogramme de l'échantillon N°3

L'analyse qualitative, par chromatographie en phase gazeuse, des échantillons a révélé la présence de plusieurs composés organique volatils et en particulier les BTEX (figure IV.1).

Le tableau IV.2 résume les teneurs en BTEX mesurées en site de proximité automobile. Dans le tableau IV.3 et la figure IV .2 nous présentons les teneurs moyennes des BTEX.

Tableau IV. 2 : Teneurs atmosphériques des BTEX (en µg/m^3) mesurées à MEDEA en site de proximité

composé / tubes	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	(m,p)-Xylène	o-Xylène	BTEX
3	26.03	47.70	11.86	26.96	25.50	138.05
4	15.58	32.87	6.53	14.26	14.76	83.99
5	9.54	16.86	3.16	7.26	7.93	44.75
6	9.11	18.19	3.96	0.88	8.56	40.70
7	16.30	44.18	19.89	8.32	4.76	93.46
8	16.81	34.75	3.58	7.76	8.29	71.18
9	13.09	29.92	5.97	13.09	13.59	75.66
10	22.39	30.29	4.16	9.19	9.50	75.52

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.

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.

Tableau IV.3 Teneurs moyennes des BTEX mesurées en sites de proximité automobile en µg/m3.

	Benzène	**Toluène**	**Ethylbenzène**	**(m,p)-Xylène**	**o-Xylène**	**BTEX**
Moyenne	16.11	31.84	7.39	10.96	11.61	77.92
Minimum	9.11	16.86	3.16	0.88	4.76	40.70
Maximum	26.03	47.70	19.89	26.96	25.50	138.05
Ecart type	5.85	10.89	5.78	7.63	6.46	30.32

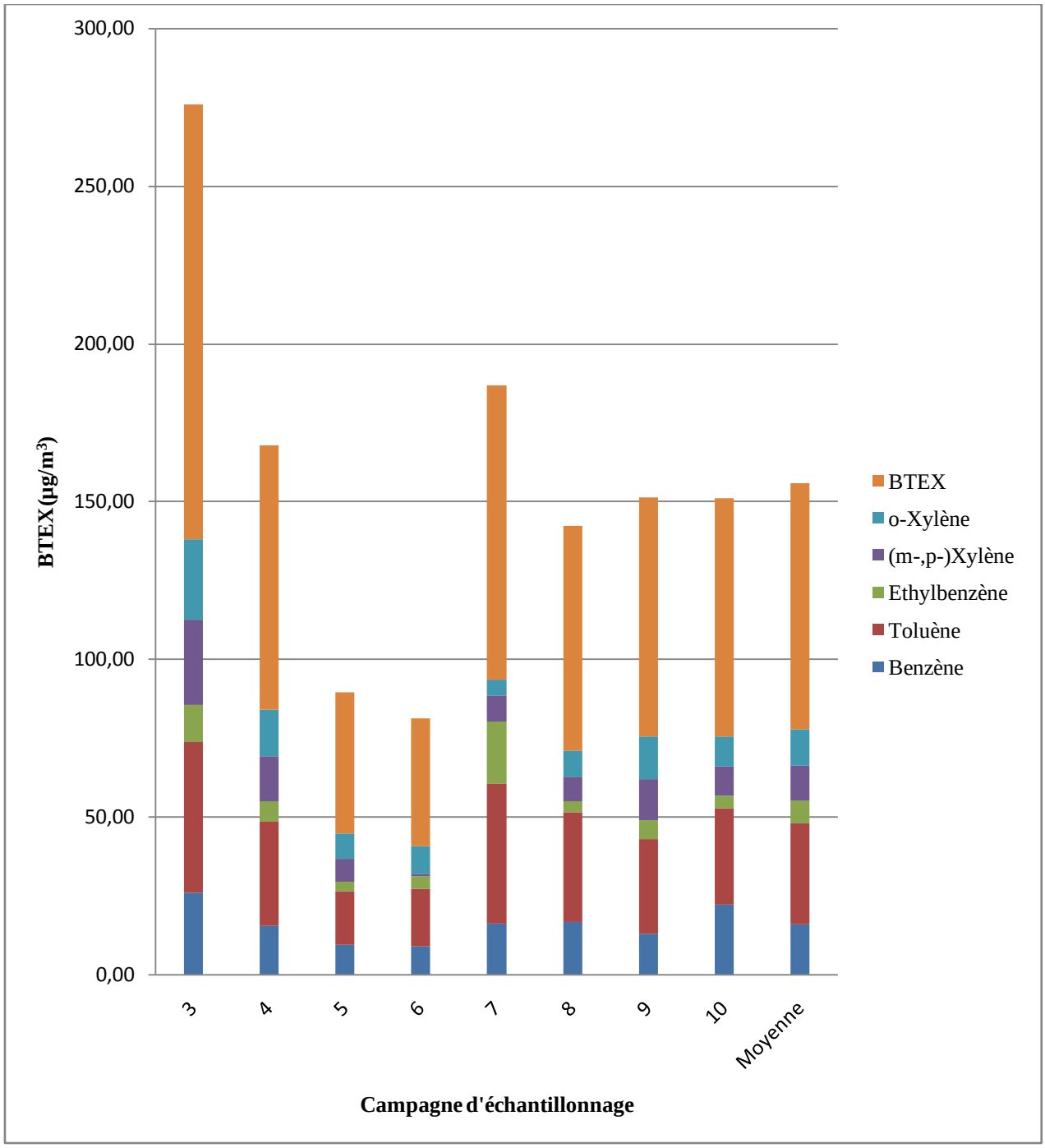


Figure IV.2 Teneurs moyennes des BTEX mesurées en sites de proximité automobile en µg/m3.

Les résultats ainsi obtenus montrent aussi que parmi les BTEX, le toluène est le composé majoritaire. Il atteint une teneur moyenne de 31,84 $\mu g.m^{-3}$ et un maximum de 47,70 $\mu g.m^{-3}$. La teneur moyenne en benzène s'élève à 16,11 $\mu g.m^{-3}$, un maximum de 26,03 $\mu g.m^{-3}$ a été mesuré. Pour les BTEX totaux nous mesurons une teneur moyenne de l'ordre de 77,92 $\mu g.m^{-3}$.

En Algérie, la réglementation de 2007 sur la qualité de l'air [51] n'a pas fixé de normes pour le benzène et ses homologues supérieurs. Selon la directive européenne 2000/69/CE la limité tolérée de benzène dans l'air est de 5 $\mu g.m^{-3}$ [52].
La concentration de benzène dans ce site de mesure dépasse largement le seuil-limite européen.

Les concentrations moyennes des autres composés mesurées tels que l'éthylbenzène, m-, p- et o-xylène s'élèvent respectivement à 7,39 ; 10,96 et 11,61 $\mu g.m^{-3}$ (tableau IV .2). Les résultats obtenus confirment l'existence des COVs et en particulier des BTEX à des niveaux plus importants dans les sites de proximité de l'agglomération de Médéa.

On croit que les niveaux élevés enregistrés en BTEX à Médéa sont les résultats d'une combustion incomplète dans les moteurs de voitures anciennes, la non-existence de pots catalytiques dans la plupart des voitures et la mauvaise routine d'entretien des véhicules.

IV.3. 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 IV .4 résume quelques rapports significatifs des composés BTEX.

Tableau IV.4 Rapports entre les teneurs atmosphériques des composés BTEX

Rapport	Toluène/ Benzène	Ethylbenzè/ Benzène	(m-,p-) Xylène/ Benzènene	o-Xylène/ Benzène
	1.83	0.46	26.96	0.98
	2.11	0.42	14.26	0.95
	1.77	0.33	7.26	0.83
	2.00	0.44	0.88	0.94
	2.71	1.22	8.32	0.29
	2.07	0.21	7.76	0.49
	2.29	0.46	13.09	1.04
	1.35	0.19	9.19	0.42
Moyen	**1.98**	**0.46**	**10.96**	**0.72**

Le rapport toluène/benzène est de l'ordre de 2 (compris entre 1,35 et 2,71). 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 [53]. Ces résultats suggèrent que la pollution par les BTEX dans ce site est issue en majeur partie des émissions automobile.

IV.4. COMPARAISON DES TENEURS MESUREES A MEDEA AVEC D'AUTRES RESULTATS

Nous présentons dans le tableau IV.5 à titre comparatif, les teneurs mesurées dans quelques villes du monde par des études similaires à la notre. MEDEA aussi y figure puisque d'autres études y ont été réalisées, cela nous permettra de connaitre l'évolution de la pollution par les BTEX depuis quelques années.

Tableau IV .5. Teneurs des BTEX mesurées dans certaines villes (µg/m^3).

Villes	Type de site	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylènes	Réf
Santiago (chili)	Urbain	19,5	83,5	ND	63,4	[54]
Karachi (Pakistan)	Urbain	18,2	27,2	ND	13,5	[55]
Londres (Angleterre)	Urbain	2,70	7,20	1,40	5,2	[56]
MEDEA (2011)	Urbain	23.38	39.97	6.04	30.6	[57]
MEDEA (2013)	Urbain	16.11	31.84	7.39	22.57	Présente étude

On voit bien que les concentrations en BTEX dans l'air de MEDEA que nous avons obtenu durant cette étude sont beaucoup plus importantes que celles enregistrées auparavant.

Sachant que le parc automobile à MEDEA ne cesse de croître, les concentrations en polluants ont augmenté de manière significative au cours des dernières années ; c'est pourquoi, les teneurs enregistrées durant notre étude sont plus importantes que celles relevées au cours des études précédentes.

On remarque aussi, en analysant les données du tableau IV.5, que les plus fortes teneurs en BTEX dans l'air ambiant sont enregistrées au niveau d'agglomérations se trouvant dans des pays en voie de développement tels Chili et le Pakistan,. Tandis que dans les pays développés tel que l'Angleterre, de faibles teneurs en polluants sont observées.

Ceci est probablement 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.

Aussi, la vétusté et l'âge des véhicules contribuent à l'augmentation des émissions de polluants.

En moyenne, la pollution par les BTEX à MEDEA est importante, si l'on se réfère aux normes européennes; mais elle reste quand même bien inférieure à ce qu'elle peut être au niveau de certaines grandes villes telles le Caire ou Delhi.

IV.5 .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'éthylbenzène est un cancérogène possible pour l'homme (classé dans le groupe 2B cancérigène par le CIRC classification) [58-59]. La moyenne du niveau de pollution par le benzène observée dans cette étude (16,11 $\mu g.m^{-3}$) se trouve dans la fourchette exigée par la directive de l'OMS pour le benzène de 5-20 $\mu g.m^{-3}$ [60]. 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) [7] comme :

$$\textbf{Risque = Conc. x Unité de Risque} \qquad (10)$$

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 « unité Risque » donne par l'USEPA qui s'élève à 8,3 10^{-6} et en tenant compte de la concentration moyenne du benzène à Médéa, le risque de contracter un cancer au environ du site d'échantillonnage serai de 1,34 10-4, soit un risque d'environ un cancer pour 10 000 habitants et ce indépendamment des effets d'autres polluants.

Conclusion

CONCLUSION :

L'étude montre que la méthode d'échantillonnage actif parfaitement adaptée pour l'évaluation des niveaux moyens de pollution de l'air par les composés aromatiques BTEX.

On relève que les teneurs varient de 9,11 à 26,03 $\mu g.m^{-3}$ pour le benzène, de 16,86 à 47,70 $\mu g.m^{-3}$ pour le toluène et de 40,70 à 138,05 $\mu g.m^{-3}$ pour les BTEX totaux. La teneur atmosphérique moyenne du benzène mesurée sur l'ensemble des echnatillons s'élèvent à 16,11$\mu g.m^{-3}$.

L'étude montre également que la norme européenne de 5 µg/m 3 régissant le benzène est très largement dépassée.

Les résultats obtenus montrent aussi que parmi les BTEX, le toluène et le benzène sont en général les composés majoritaires quel que soit l'échantillon.

L'étude des rapports entre les différents composés nous a permis de suggérer qu'à Médéa, la principale source des BTEX est le trafic routier : émission par les gaz d'échappement du fait des processus de combustion incomplète, évaporation du carburant des moteurs chauds, pertes diverses.

Cette étude nous a permis de constater que :

- La pollution par les BTEX à Médéa a fortement augmenté durant ces dernières années.

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

- Réduire l'âge du parc automobile.
- Réduire la consommation de carburant par un meilleur entretien du moteur.
- Eviter le gaspillage de carburant lors de son transport et pendant le remplissage des réservoirs.
- Réduire les teneurs en benzène dans les carburants (au niveau des raffineries).
- Intégrer, au niveau des stations service, des systèmes de récupération des vapeurs d'essence.
- L'intégration du catalyseur dans tous les véhicules.
- L'utilisation des énergies propres comme le gaz naturel et le GPL.

Enfin, il faudrait élargir cette étude à d'autres sites dans ville de Médéa afin d'évaluer le niveau exacte de la pollution par les COV et de constituer une bonne base de données qui servirait à fixer des seuils limite, à mettre au point des normes algériennes et au-delà, respecter les normes internationales.

Références

Bibliographie

Références

[1] Derwent, R.G., T.J. Davis, M. Delanay, G.J. Dollard, R.A. Field, P. Dumitrean, P.D. Nason, B.M.R. Jones, and S.A. Pepler. 2000. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for C2–C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. Atmospheric Environment. 34:297-312.

[2] Edgerton, S.A., M.W. Holdren, D.L. Smith, and J.J. Shah. 1989. Inter-urban comparison of ambient volatile organic compound concentrations in U.S. cities. Journal of the Air and Waste Management Association. 39:729-32.

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

[4] Del-Gratta, F.; Durif, M.; Fagault, Y.; Zdanévitch, I. Exposition par inhalation au benzene, toluene, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air. INERIS-DRC-04-56770-AIRE-n°1056-IZd. Ministère de l'Écologie et du Développement
Durable : Paris, 2000, 26 p.

[5] Finlayson-Pitts, B.J., and J.N. Pitts. 1993. Atmospheric chemistry of tropospheric ozone formation: scientific and regulatory implications. Journal of Air and Waste Management Association. 43: 1091–1100.

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

[7] Lee, S.C., M.Y. Chiu, K.F. Ho, S.C. Zou, and W. Xinming. 2002. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. Chemosphere. 48:375-382.

[8] DIRECTIVE 2003/17/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 3 March 2003, amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels (Text with EEA relevance). J.O L 76/10 du 22-03-2003.

[9] ONS (Office National des Statistiques), Alger, 2009. http://www.ons.dz.

[10] Del-Gratta, F.; Durif, M.; Fagault, Y.; Zdanévitch, I. *Exposition par inhalation au benzene, toluene, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air*. INERIS-DRC-04-56770-AIRE-n°1056-IZd. Ministère de l'Écologie et du Développement
Durable : Paris, 2000, 26 p.

[11] Zwank, L.; Schmidt, T. C.; Haderlein, S. B.; Berg, M. 2002. Simultaneous determination of fuel oxygenates and BTEX using direct aqueous injection gas chromatography mass spectrometry (DAI-GC/MS). *Environ. Sci. Technol.* 36, 2054–2059.

[12] Walker, C. H., HOPKIN, S. P., SIBLY, R. M. et PEAKALL, D. B. 2006. *Principles of Ecotoxicology* . Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. 315p.

[13] VANDECASTEELE, J-P. *Microbiologie pétrolière* – concepts, implications environnementales, applications industrielles. Volume 1. Publications de l'institut français du pétrole, Paris,2005, 412p.

[14] RAIS (The Risk Assessment Information System). *Toxicity and Physical Properties- Chemicals*. Available at http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tox/TOX_select=chem. Accessed January 2009.

[15] Kelly, K.; Harder, B. *BTEX: Complete Resolution in Under 6.5 Minutes*. In The Application Notebook, LC GC Europe; Matheson, A., Ed. Advanstar Communications: Chester, 2005, pp. 1-2.

[16] Forget, D. 1997.*Caractérisation d'un nouveau milieu filtrant pour la biofiltration in situ des BTEX dans les eaux souterraines*. Mémoire 0-612-26469-6. Université de Montréal : Montréal. 167 p.

[17] Wallace, L. A.; Pellizzari, E. D.; Leaderer, B.; Zelon, H.; Sheldon, L. S. Emissions of volatile organic compounds from building materials and consumer products. *Atmos. Environ.* 1987, 21, 385–393.

[18] GUESTEN, H., FILBY, W.G. and SCHOOP, S. Prediction of Hydroxy Radical Reaction Rates with Organic Compoounds in the Gas Phase. *Atmos. Environ*. 1981, 15, p.1763-1765.

[19] JAPAR, S.M., WALLINGTON, T.J., RUDY, S.J. and CHONG, T.Y. (1991). Ozone-forming potential of a series of oxygenated organic compounds. *Environ. Sci. Technol*., 25, p. 415-420.

[20] THOMAS, R.G. (1982). Volatilization, In: Handbook of chemical properties estimation methods, Lyman, Reehl and Rosenblatt (eds.) McGraw-Hill Book Co., New York.

[21] MACKAY, D., SHIU, W.Y. and MA, K.C. (1992). Illustrated handbook of physical-chemical proprieties and environmental fate for organic chemicals, Volume 1, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.

[22] HOROWITZ, A., SHELTON, D.R., CORNELL, C.P. and TIEDJE, J.M. (1982). Anaerobic degradation of aromatic compounds in sediment and digested sludge. *Dev. Ind. Microbiol.*, 23, p. 435-444.

[23] VAISHNAV, D.D. and BABEU, L. (1987). Comparison of occurrence and rates of chemical biodegradation in natural waters. *Environ. Contam. Toxicol*., 39, p. 237-244.

[24] SCHEUNERT, I., TOPP, E., SCHMITZER, J. and KLEIN, W. (). Formation and fate of bound residues of 14C benzene and 14C chlorobenzenes in soil and plants. *Ecotoxicol.Environ. Saf.*, 9, p.159-170.

[25] NIPHEH (National Institute of Public Health and Environment Hygiene) (1988). Integrated criteria document: Benzene, RIVM Report No. 758476003, Bilthoven, Pays-Bas.

[26] INERIS (Institut national de l'environnement et des risques) (2006c). Données technicoéconomiques sur les substances chimiques en France : Benzène, 74 p [En ligne]http://www.ineris.fr/fr/rapports-d%C3%A9tude/toxicologie-et environnement/fiches-dedonn%C3%A9es-toxicologiques-et-environnementales- (Page consultée le 6 février 2010).

[27] Atkinson, R. (2000) Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmos. Environ.* 34, 2063–2101.

[28] Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. Jr. (1986). *Atmospheric Chemistry*. John Wiley and Sons: NewYork. p. 478. 1098 p.

[29] vanLoon, G. W.; Duffy, S. J. (2005). *Environmental chemistry-A global prespective*, 2nd ed. Oxford University Press: New York. 515 p.

[30] Fleming, Z. L.; Monks, P. S.; Rickard, A. S. Heard, D. E.; et al. (2006) Peroxy radical chemistry and the control of ozone photochemistry at Mace Head, Ireland during the summer of 2002. *Atmos. Chem. Phys*, 6, 2193–2214.

[31] NOJIMA, K., FUKAYA, K., FUKUI, S. and KANNO, S. (1975). Studies on photochemistry of aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, 4, p. 77-82.

[32]- IARC.1987. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. International Agency for Research on Cancer (IARC). Supplement 7:(p. 120).

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

[34] World Health Organization (WHO). 1993. Benzene. Environmental Health Criteria 150.International Programme on Chemical Safety. Geneva, p. 148.

[35] USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1998. Carcinogenic Effects of Benzene. Update EPA/60/P-97/001F. US Government Printing Office: Washington, DC. p. 28.

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

[37] 15- Le Cloirec P., COV (composés organiques volatils), Technique d'ingénieur, G1 835, 2007.

[38] Carlier p., Hannachi H., Mouvier G. 1986. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere- Areview. Atmosppheric Environment, 20 (11), 2079-2099.

[39] Sander R.1999.Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3). www.henrys-law.org.

[40] Yaws C.L., Yang H.C. (1992). Henry's law constant for compound in water. In C.L. Yaws, editor, Thermodynamic and Physical Property Data, pages 181-206, Gulf Publishing Company Houston, TX.

[41] Schade W.G., Goldstein H.A. (2006). Seasonal measurments of acetone and methanol: Abundances and implications for atmospheric budets. Global Biogeochemical Cycles. 20 GB1011, doi:10.1029/2005GB002566.

[42] Atkinson R. And Arey J. 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. Chemical Review, 103, 4605-4638.

[43] Wallington T.j., Skewes K.M., Siegl W.O. 1988. Kinetics of the gas phase reaction of chlorine atoms with a series of alkenes, alkynes and aromatic species at 295 K. Journal of photochemistry and photobiology, 45(2), 167-175.

[44] Derwent R. C., Jenkin M.E., Saunders S. M., Pilling M.J. 2001. Characterization of the reactivities of volatile organic compounds using a master chemical mechanism. Jounal of the Air and Waste Management Association, 51, 699-707.

[45] Derwent R. C., Jenkin M.E., Saunders S. M., Pilling M.J. 1998. Photochemical of ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europ calculated with a master chemical mechanism. Atmospheric Environment, 32, (14/15), 2429-2441.

[46] Masclet, P., (2005). Pollution Atmosphérique « Causes, Conséquences, Solutions, Perspectives », Edition Ellipses.

[47] Margarita G. E., Teresa N., Casimiro P., Carla S.C. 2006. Photochemical pollution under sea breeze conditions, during summer, at the Portuguese West Coast, Atmospheric Environment 40 (2006) 6277–6293.

[48] Bonsang, B., Moortgat, G.K., Pio, C.A.. 2001. Overview of the FIELDVOC'94 experiment in a eucalyptus forest of Portugal. Chemosphere Global Change Science 3, 211–226.

[49] KRIBY S. 2011. Etude de l'impact des gaz issus de la décharge de Draa Essemar sur la ville de Médéa. Département Génie Mécanique. Université de Médéa.

[50] Valérie DESAUZIERS. 2009. Analyse des COV en traces dans l'air. Technique de l'ingénieur. G1634.

[51] Décret exécutif n° 06-02 du 7 Dhou El Hidja 1426 correspondant au 7 janvier 2006 définissant les valeurs limites, les seuils d'alerte et les objectifs de qualité de l'air en cas de pollution atmosphérique.

[52] Directive 2000/69/CE du Parlement Européen et Du Conseil du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant (J.O L331/12 du 13-12-200).

[53] Meybeck, M., V. Simon, E. Grasset, J. P. Della massa, L. Jorres. 2000. 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.

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

[55] Barletta, B., S., Meinardi, I.J., Simpson, H.A., Khwaja, D.R., Blake, F.S., Rowland. 2002. Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. Atmospheric Environment. 36, 3429–3443.

[56] Monod, A., B.C., Sive, P., Avino, T., Chen, D.R., Blake, F.S., Rowland. 2001. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. Atmospheric Environment. 35, 135–149.

[57] Hanane Kamel.2011. Etude de la pollution par les BTEX dans l'agglomération d'Alger. Projets fin d'études. Université de Médéa.

[58] IARC.1987. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. International Agency for Research on Cancer (IARC). Supplement 7:(p. 120).

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

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

ANNEXE

1. DOSAGE DES BTEX :

Afin d'évaluer les teneurs en benzène, toluène, éthylbenzène, et en xylènes de nos échantillons prélevés, cinq gammes d'étalonnage ont été préparées avec les concentrations suivantes : 0.001, 0.002, 0.004, 0.006, et 0.01 µl/ml de CS_2. Dans chaque solution, nous avons ajouté 0,005 µl/ml de cyclo octane, c'est l'étalon interne que nous avons utilisé.

La préparation de ces gammes a nécessité l'utilisation d'étalons pur en BTEX, nous présentons dans le tableau 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

Une injection de 1µl pour chaque solution témoin est répétée 3 fois pour évaluer la reproductivité de la réponse en surface des pics chromatographiques.

Nous présentons dans le tableau suivant les surfaces des pics des BTEX aux différentes concentrations utilisées de CS_2.

C (µl/ml)	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	(m+p) xylène	O Xylène
0,02	61828	53042,5	41198	44415,5	42368,5
0,03	94256,5	85696	56777	74531,25	75312
0,04	108269,5	90846	68737	73453	72496
0,06	174370,05	146767,5	118722,5	127470,75	128726
0,08	247329	207022,5	168556	182552,75	185464

Les figures A, B, C, D, et E illustrent les courbes d'étalonnage pour les composés BTEX, le *p*-xylène et le *m*-xylène ont été dosés ensemble.

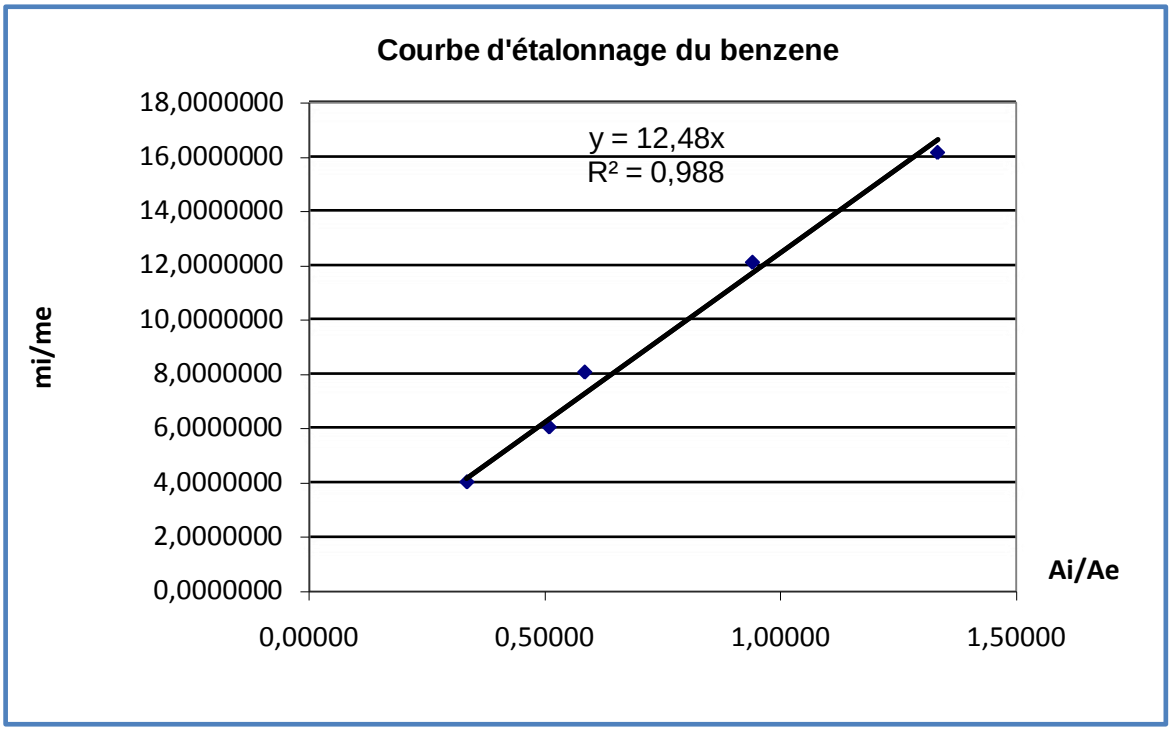


Figure A

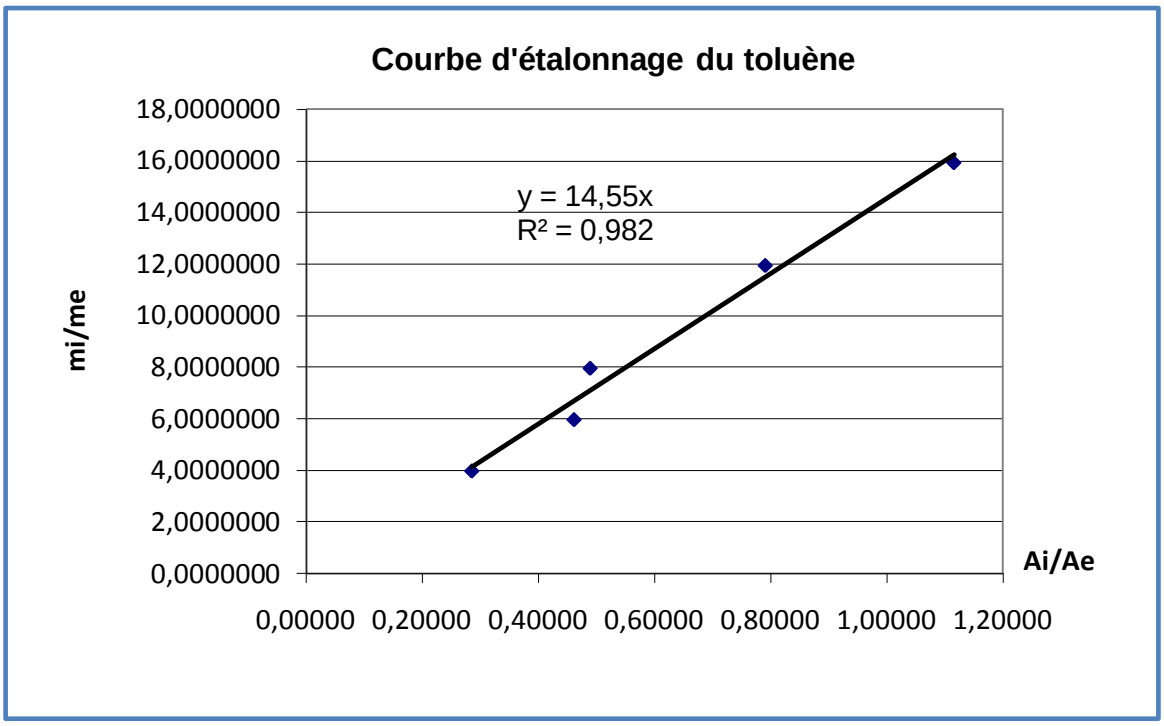


Figure B

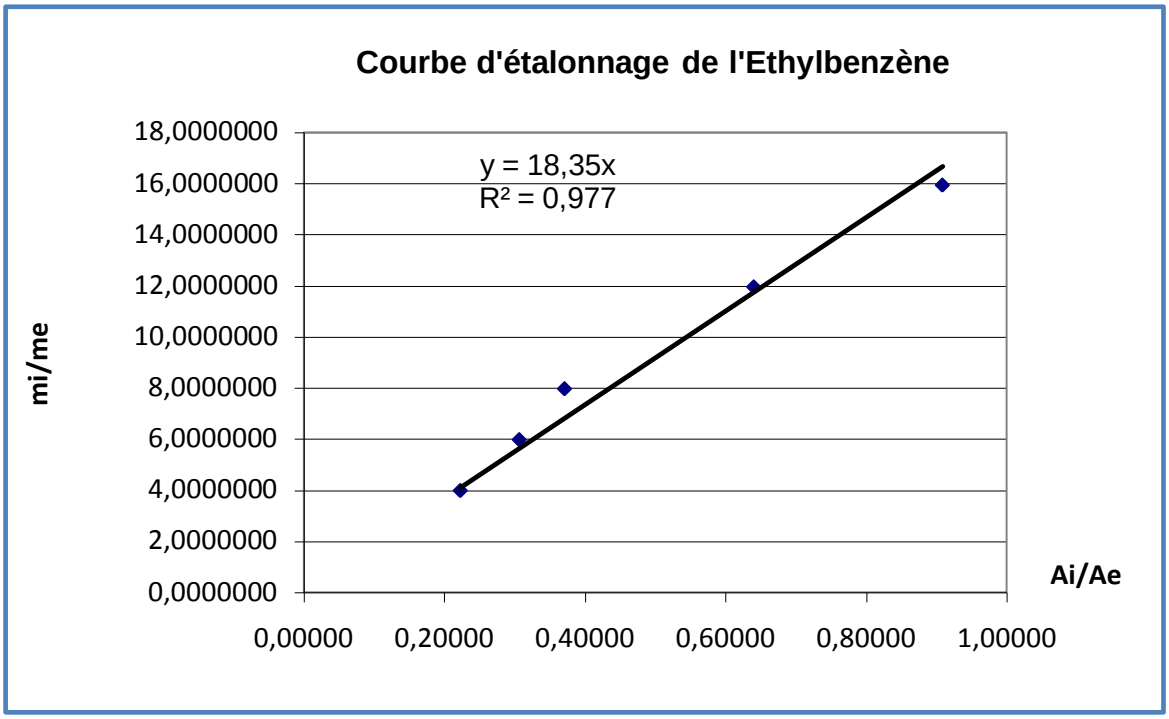


Figure C

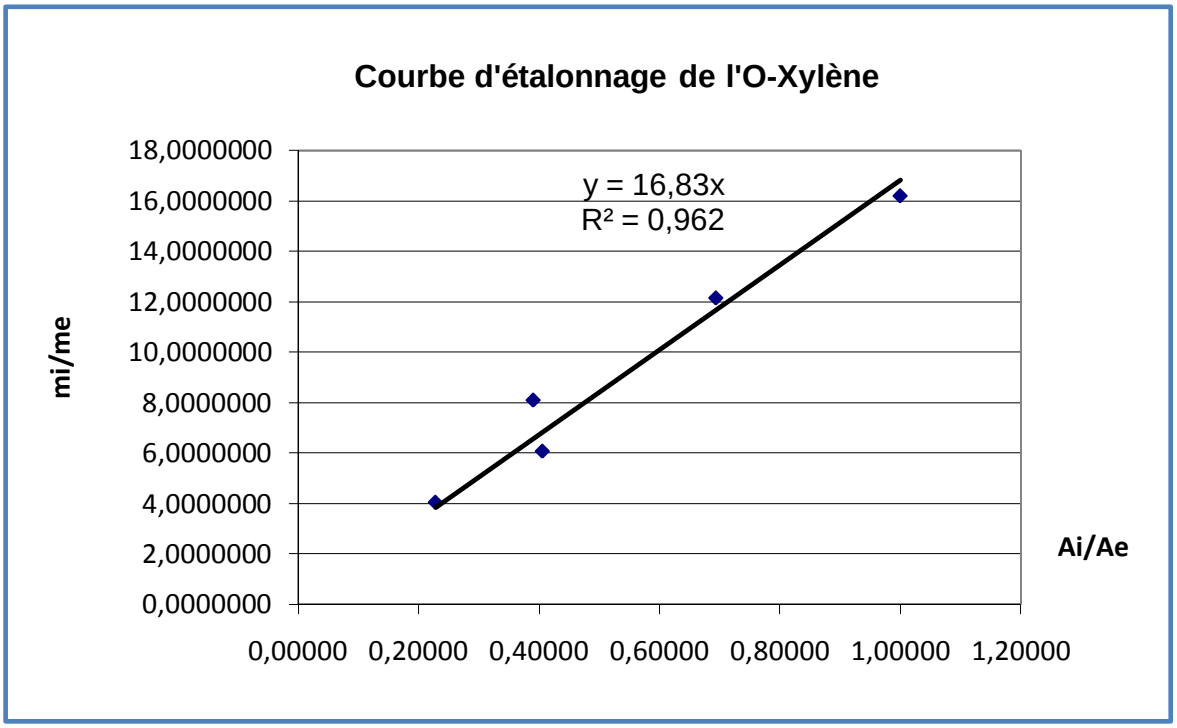


Figure D

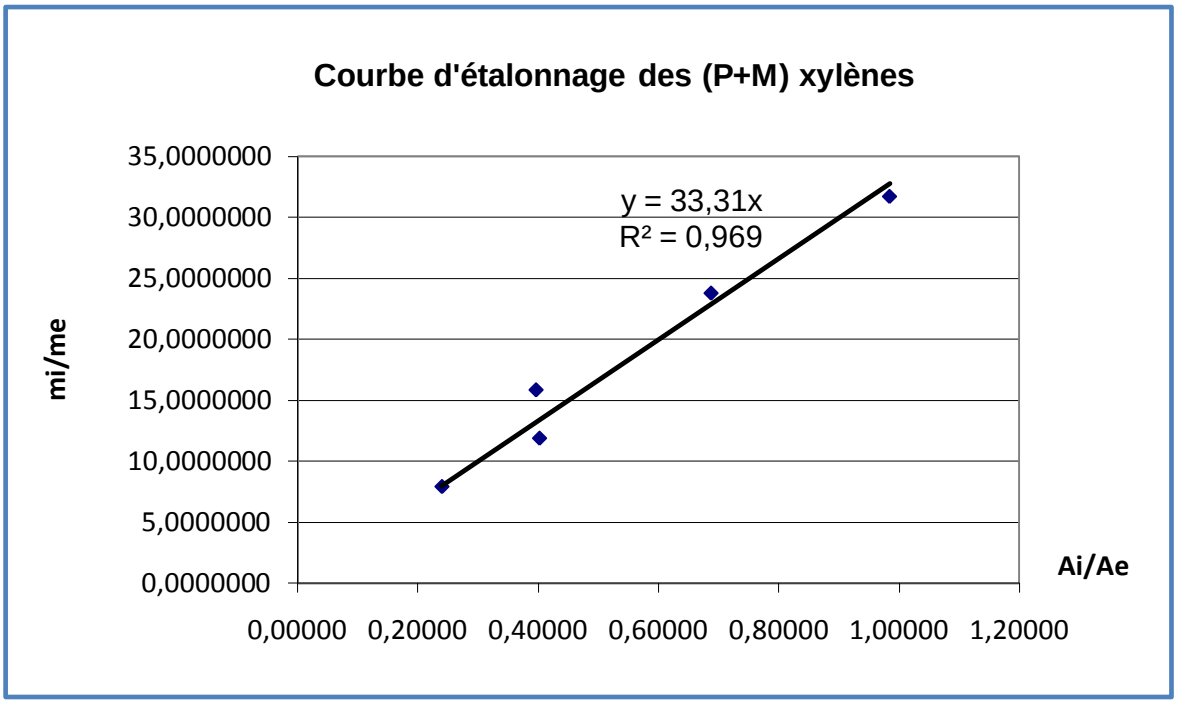


Figure E

1. CORRECTION DES DEBITS DE PIEGEAGE :

Les débits de prélèvement des tubes passifs sont déterminés (ou calculés à partir des coefficients de diffusion dans l'air) à 25°C. Pour les prélèvements d'air ambiant, lorsque la température moyenne est très différente (en particulier plus basse), on doit effectuer une correction de la température sous la forme :

$$Q_K = Q_{298} \left(\frac{K}{298}\right)^{1,5}$$

Où :

- Q_{298} est le débit de prélèvement de la littérature, à 25°C ; 298 K.
- T est la température moyenne lors du prélèvement, en °C.

Les débits de piégeage à 25°C sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Débits de piégeage des différents BTEX.

Composé	Débit (ml/mn)
Benzène	80
Toluène	74
Ethylbenzène	68
M.xylène	70
P.xylène	70
O.xylène	65

2. CALCUL DES TENEURS ATMOSPHERIQUES :

Les masses des BTEX sont trouvées en combinant ces surfaces avec les courbes d'étalonnages.

En tenant compte du volume de prélèvement (en m^3) et la masse du polluant adsorbée la formule menant à la concentration est donnée par :

$$C\ (\mu g.m^{-3}) = \frac{m[\mu g]}{Q[ml.mn^{-1}].t[min]}$$

Où :

C : concentration massique dans l'air en µg/m^3.

m : masse de produit analysée en µg.

Q : vitesse (ou débit) de prélèvement du tube passif en ml/mn.

t : temps d'exposition en min.