

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département : Génie de l'Environnement
Centre de Recherche et de Développement SONATRACH



Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en Génie de l'Environnement

Étude et modélisation de la pollution de l'air par les Composés Organiques Volatils dans la zone industrielle de Rouiba-Reghaia

BELMOUHOUB Nedjoud

SAIB Cyria

Présenté et soutenu le 17/09/2020 devant le jury composé de :

PRÉSIDENT :

M^{me}. BELHANECHÉ Naima Professeur à l'ENP

ENCADREUR :

M^r. KERCHICH Yacine Maître de Conférences A à l'ENP

ÉXAMINATEUR :

M^r. MOUSSAOUI Yacine Professeur à l'Université Kasdi Merbah, Ouargla (UKMO)

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département : Génie de l'Environnement
Centre de Recherche et de Développement SONATRACH



Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en Génie de l'Environnement

Étude et modélisation de la pollution de l'air par les Composés Organiques Volatils dans la zone industrielle de Rouiba-Reghaia

BELMOUHOUB Nedjoud

SAIB Cyria

Présenté et soutenu le 17/09/2020 devant le jury composé de :

PRÉSIDENT :

M^{me}. BELHANECHÉ Naima Professeur à l'ENP

ENCADREUR :

M^r. KERCHICH Yacine Maître de Conférences A à l'ENP

ÉXAMINATEUR :

M^r. MOUSSAOUI Yacine Professeur à l'Université Kasdi Merbah, Ouargla (UKMO)

ملخص

يتمحور هذا العمل حول دراسة ونمذجة تلوث الهواء بالمركبات العضوية المتطايرة (COV) في المنطقة الصناعية بالروبية - الرغاية. لأجل تحديد وتقدير مستويات التلوث بهذه المركبات، تم إجراء حملتين تحليليتين باستخدام طريقتين للقياس: تقنية عينات الأخذ الخامل باستخدام أنابيب من النوع Air Toxic، القياس باستخدام جهاز محمول للكشف عن جودة الهواء. حيث تمّ تحليل العينات الحملة الأولى بواسطة ATD-GC-MS مما سمح لنا بتحديد أربعين من المركبات العضوية المتطايرة (شبه كمياً)، ومعرفة تراكيز BTEX، لم يتم تسجيل أي تجاوزات مقارنة بالقيم المرجعية. أمّا الحملة الثانية فهي تتعلق بقياس COVT والفورمالديهايد في 37 موقعاً. ثم أجريت دراسة للتشتت المكاني لكل من COVT وHCHO باستخدام طريقة الجيوإحصاء بواسطة البرنامج (ArcGis 10.5). حيث أظهرت نتائج النمذجة أن المنطقة الغربية للمنطقة المدروسة هي الأكثر تأثراً بالتلوث العضوي.

الكلمات المفتاحية: COV، تلوث الهواء، تصميم، عينات الأخذ الخامل، ArcGis.

Abstract

This work deals with the study and modeling of air pollution by volatile organic compounds (VOC) in the industrial zone of Rouiba-Reghaia.

For the identification and determination of the pollution levels by these compounds, two analysis campaigns were carried out using two measurement methods: the passive sampling technique using Air Toxic type tubes and the measurement using a portable air quality detection device.

The samples of the first campaign were analyzed by ATD-GC-MS which allowed us to identify forty VOCs (semi-quantitative), BTEX were quantified and qualified, no regulatory thresholds were reported to have been exceeded.

The second campaign involves the measurement of VOC and formaldehyde in 37 different sites.

The exploitation of the results allowed the establishment of a study on the spatial dispersion of VOC and HCHO using the geostatistical method with the ArcGis version 10.5 software. The results of the modelling showed that the western part of the zone is the most affected by organic pollution.

Key-words: VOC, air pollution, modeling, passive sampling, ArcGis.

Résumé

Le présent travail porte sur l'étude et la modélisation de la pollution de l'air par les composés organiques volatils (COV) dans la zone industrielle de Rouiba-Reghaia.

Pour l'identification et la détermination des niveaux de pollution par ces composés, deux campagnes d'analyses ont été effectuées en utilisant deux méthodes de mesure : la technique d'échantillonnage passif par des tubes de type Air Toxic et la mesure à l'aide d'un appareil portatif de la détection de la qualité de l'air.

Les échantillons de la première campagne ont été analysés par ATD-GC-MS ce qui nous a permis d'identifier quarante COV (semi-quantitativement), Les BTEX ont été quantifié et qualifié, aucun dépassement de seuils réglementaires n'a été signalé.

La deuxième campagne porte sur la mesure des COVT et du formaldéhyde dans 37 différents sites. L'exploitation des résultats a permis d'établir une étude sur la dispersion spatiale des COVT et HCHO en utilisant la méthode géostatistique à l'aide du logiciel ArcGis version 10,5. Les résultats de la modélisation ont montré que la partie Ouest de la zone est la plus touchés par la pollution organique.

Mots-Clés : COV, pollution de l'air, modélisation, prélèvement passif, ArcGis.

Remerciement

الحمد لله

En premier lieu, nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté d'achever ce travail et sans lequel il n'aurait jamais été accompli.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur Mr. KERCHICH Yacine pour ses encouragements, relectures, corrections et surtout pour sa disponibilité sa patience et ses conseils qui nous ont beaucoup aidé à améliorer notre travail et développer de nouvelles compétences.

*Nous n'oublions pas non plus Mr BENBETKA Mhammed et Mr BAHLOUL Mohammed
Nous remercions tout particulièrement les membres du jury, pour avoir accepté de participer en tant qu'examineurs à notre soutenance.*

Enfin nous tenons à remercier tous les enseignants qui ont marqué notre cursus universitaire et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Nedjoud & Cyria

Dédicaces

*À ma mère, mon bonheur, ma lumière, qui me soutient dans tout ce que j'entreprends,
À mon merveilleux père qui m'a toujours encouragé,
À ma famille,
À tous ceux que j'aime.*

... Cyria

*Je dédie ce modeste travail.
À mes chers parents, que dieu les protèges.
À ma jumelle Amina la lumière de ma vie et mon frère Hamoudi.
À mon frère Abde allah, son épouse et le petit Aness Abd Arahim.
À la merveilleuse Yasmine, mes anges Raya Meriem et Zakaria.
À mes meilleures amies : Amira, Selma et Raoui.
À ma chère tante Akila et mon oncle Rabah.
À mon professeur Mr.M'EBROUKI que j'estime énormément.
À la mémoire de Nana Yamna Allah yarhamha.
À moi-même.*

... Nedjoua

Table des matières

Résumé	
Remerciement	
Dédicace	
Liste des tableaux	
Table des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale	14
I Pollution de l'air par les COV	17
I.1 Introduction	17
I.2 Généralités sur les COV	17
I.2.1 Définition	17
I.2.2 Familles des COV	18
I.2.3 Source des COV	18
I.2.4 Les voies de transformation chimique des COV dans la troposphère	19
I.2.5 Effets des COV sur la santé et sur l'environnement	20
I.3 Généralités sur les aldéhydes	20
I.3.1 Réactivité des aldéhydes	20
I.3.2 Source des aldéhydes	21
I.3.3 Impact des aldéhydes sur l'environnement et la santé	21
I.4 Structure et propriétés physico-chimiques des BTEX	22
I.4.1 Benzène	22
I.4.2 Toluène	22
I.4.3 Ethylbenzène	23
I.4.4 Xylènes	23
I.5 Sources d'émission des BTEX	23
I.5.1 Le benzène	23
I.5.2 Le toluène	23
I.5.3 L'éthylbenzène	24

I.5.4	Les xylènes	24
I.6	Impacts des BTEX sur l'environnement et la santé	24
I.6.1	Impact sanitaire	24
I.6.2	Impact environnemental	24
I.7	Cadre réglementaire des COV	26
I.7.1	Réglementation algérienne	26
I.7.2	Réglementation internationale	26
I.7.3	Valeurs guides et recommandations	27
I.8	Conclusion	28
II	Techniques d'échantillonnage et d'analyse des COV	29
II.1	Introduction	29
II.2	Méthodes de référence	30
II.3	Méthodes de prélèvement	31
II.3.1	Prélèvement sans pré-concentration	31
II.3.2	Prélèvement avec pré-concentration	32
II.3.3	Nature des adsorbants disponibles pour l'échantillonnage des COV	36
II.4	Analyse des échantillons	39
II.4.1	Le thermodesorbeur	39
II.4.2	Chromatographie en phase gazeuse	40
II.5	Conclusion	41
III	Analyse géostatistique	42
III.1	Introduction	42
III.2	Généralités sur la géostatistique et notion de variable régionalisée	43
III.3	Analyse de la structure spatiale (Variographie)	43
III.3.1	Stationnarité	43
III.3.2	Le variogramme	44
III.4	Approche géostatistique : le krigeage	48
III.4.1	Définition du krigeage	48
III.4.2	Types de krigeage	48
III.5	Modélisation de la structure spatiale	49
III.6	Conclusion	50
IV	Méthodologie expérimentale	51
IV.1	Introduction	51
IV.2	Description de la zone d'étude	51
IV.3	Matériels et Méthodes	52
IV.3.1	Échantillonnage passif des COV par les tubes Air Toxic	52
IV.3.2	Analyse des COV par ATD-GC-MS	54
IV.3.3	Détermination temps de rétention et les courbes d'étalonnage des BTEX	58
IV.3.4	Analyseur portable de la qualité de l'air Life-Basis	59
IV.4	Choix des sites et campagnes de mesures	60

IV.4.1	Première campagne	60
IV.4.2	Deuxième campagne	63
IV.5	Calculs des pourcentages et des teneurs massiques	67
IV.5.1	Calcul des pourcentages massiques de COV	67
IV.5.2	Calcul des teneurs atmosphériques	67
IV.6	Méthodologie d'analyse géostatistique	67
IV.6.1	Calcul du variogramme	68
IV.6.2	Le krigeage	68
IV.6.3	La validation	68
IV.7	Conclusion	69
V	Résultats et discussions	70
V.1	Introduction	70
V.2	Analyse semi quantitative des COV par site d'échantillonnage	71
V.2.1	Sites trafic	71
V.2.2	Sites industriels	74
V.2.3	Comparaison inter-sites des niveaux de pollution par les aldéhydes	78
V.3	Teneurs en BTEX par site d'échantillonnage	79
V.3.1	Sites trafic	79
V.3.2	Sites industriels	80
V.3.3	Rapport (toluène/benzène)	80
V.3.4	Calcul du potentiel de formation de l'ozone par les BTEX	81
V.3.5	Comparaison par rapport aux valeurs de référence	82
V.4	Concentrations des COVT et HCHO par site de mesure	82
V.4.1	Sites trafic	82
V.4.2	Sites industriels	84
V.4.3	Sites du secteur tertiaire (activité commerciale)	89
V.4.4	Comparaison entre les différents types de sites	89
V.5	Cartographie de la pollution par les COVT et le Formaldéhyde dans la zone industrielle Rouiba-Reghaia (Juin 2020)	91
V.5.1	Variographie et krigeage	91
V.5.2	Validation statistique	94
V.5.3	Cartes de distribution de la pollution	95
V.6	Conclusion	96
	Conclusion générale	97
	Bibliographie	99
	Annexes	105

Liste des tableaux

I.1	Propriétés physico-chimiques des BTEX[14].	23
I.2	Valeurs règlementaires et valeurs guide des COV.	28
II.1	Méthodes de référence pour l'analyse des COV en traces dans l'air[28].	31
II.2	Caractéristiques de quelques adsorbants.	38
IV.1	Les conditions opératoires de conditionnement des tubes de type Air Toxic.	54
IV.2	Paramètres d'utilisation de l'ATD.	56
IV.3	Conditions opératoires de la GC-MS.	58
IV.4	Temps de rétention des BTEX.	59
IV.5	Emplacement des sites et durée d'échantillonnage (Première campagne).	61
IV.6	Les conditions opératoires de conditionnement des tubes de type Air Toxic.	61
IV.7	Sites de mesures et conditions météorologiques de la deuxième campagne.	64
V.1	Pourcentages massiques des COV identifiés au niveau de l'axe routier.	71
V.2	Pourcentages massiques des COV identifiés au niveau du parc de véhicules.	73
V.3	Pourcentages massiques des COV identifiés à proximité de l'entreprise Géniric Lab.	75
V.4	Pourcentages massiques des COV identifiés à proximité l'entreprise SNVI-CIR.	77
V.5	Concentrations des BTEX dans le site trafic en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	79
V.6	Concentrations des BTEX dans les sites industriels en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	80
V.7	Rapport des concentrations (T/B) dans différents sites d'échantillonnage	81
V.8	Potentiel de formation de l'ozone et réactions avec OH^\bullet	82
V.9	Valeurs de référence des BTEX en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	82
V.10	Concentrations en COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) sur des sites de trafic routier.	83
V.11	Teneurs moyennes et extrêmes des COVT et formaldéhyde mesurées en sites de proximité automobile en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	83
V.12	Concentrations en COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'industries pharmaceutiques.	84
V.13	Teneurs moyennes et extrêmes des COVT et formaldéhyde mesurées à proximité d'industries pharmaceutiques en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	84
V.14	Concentrations en COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'industries alimentaires	85

V.15 Teneurs moyennes et extrêmes des COVT et formaldéhyde mesurées à proximité d'industries alimentaires en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	85
V.16 Concentrations en COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'industries de production de détergents et produits hygiéniques.	86
V.17 Teneurs moyennes et extrêmes des COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité de sites de production de détergents et produits hygiéniques.	86
V.18 Concentrations en COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'industries de fabrication de matériaux de construction.	87
V.19 Teneurs moyennes et extrêmes des COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'industries de fabrication de matériaux de construction.	87
V.20 Concentrations en COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'industries de métallurgie et de fabrication mécanique.	88
V.21 Teneurs moyennes et extrêmes des COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'industries de métallurgie et de fabrication mécanique.	88
V.22 Concentrations en COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'entreprises exerçant uniquement une activité commerciale.	89
V.23 Teneurs moyennes et extrêmes des COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'entreprises exerçant uniquement une activité commerciale.	89
V.24 Coordonnées en UTM des points de mesures et concentrations.	91
V.25 Paramètres d'ajustement des variogrammes empiriques.	94
V.26 Paramètres de la validation statistique.	94

Table des figures

I.1	Cycle de Chapman[8].	19
I.2	Cycle de Chapman modifié[8].	19
I.3	Structure des BTEX	22
II.1	Schéma des principales étapes de l'analyse des COV.	30
II.2	Phénomène de diffusion le long du gradient de concentration[29].	32
II.3	Schéma de deux tubes passifs à deux types de prélèvement, et représentation géométrique du phénomène de diffusion à la surface de l'adsorbant[.	33
II.4	Schéma du principe de prélèvement par diffusion.	34
II.5	Principe du prélèvement actif.	36
II.6	Schéma d'un tube multicouche (Carbotrap TM 349)[35].	38
II.7	Principe schématique de la thermo désorption d'après le guide de Perkin Elmer.	40
II.8	Shéma d'instalation de CPG[36].	40
III.1	Shéma type d'un variogramme théorique.	46
III.2	Principaux modèles de variogrammes.	46
III.3	Exemple de cartographie (logiciel ArcGIS).	50
IV.1	Représentation géographique de la zone d'étude.	52
IV.2	Tube de type Air Toxic.	53
IV.3	Choix des paramètres de conditionnement sur l'écran tactile de l'ATD.	53
IV.4	(a) La chaîne analytique ATD GC-MS (b) Schéma ATD-GC-MS 650 Perkin Elmer [29].	55
IV.5	Perkin Elmer Thermal Désorbeur TurboMatrix TM 650.	55
IV.6	Désorption des échantillons prélevés.	56
IV.7	Chauffage du piège et transfert vers la colonne GC.	57
IV.8	La phase stationnaire de la chromatographie : colonne Rtx-VM.	58
IV.9	Moniteur de qualité de l'air Life-Basis.	59
IV.10	Localisation des sites d'échantillonnage (première campagne).	60
IV.11	Les diagrammes des conditions météorologiques[62].	62
IV.12	Tubes de type Air Toxic emballés dans du papier aluminium.	63
IV.13	Appareil de surveillance de la qualité de l'air Life-Basis dans quelques sites de mesures.	63
IV.14	Localisation des sites de mesures (deuxième campagne).	64

V.1	Distribution des familles de COV dans le tube n°1 prélevé à proximité de l'axe routier.	72
V.2	Distribution des familles de COV dans le tube n°9 prélevé à proximité un parc de véhicules.	74
V.3	Distribution des familles de COV dans le tube n°3 prélevé à proximité de l'entreprise Generic Lab.	75
V.4	Distribution des familles de COV dans le tube n°6 prélevé à proximité de l'entreprise SNVI-CIR.	77
V.5	Comparaison inter-sites entre les pourcentages massiques moyennes en aldéhydes. .	78
V.6	Teneurs atmosphériques en BTEX dans site trafic.	80
V.7	Proportion des concentrations moyennes en COVT (%).	90
V.8	Proportion des concentrations moyennes en formaldéhyde (%).	90
V.9	Variogrammes d'ajustement obtenus avec ArcGIS 10.5.	93
V.10	Cartographie des COVT.	95
V.11	Cartographie du formaldéhyde.	95

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
2,4-DNPH	2,4-DiNitroPhénylHydrazine
AFSSE	Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du travail
AOS	Aérosols Organiques Secondaires
ATD	Automat Termal Desorber : Thermo-désorbeur automatique
B,T	Benzène, Toluène
BTEX	Benzène ; Toluène ; Ethylbenzène ; Xylènes
CEN	Comité Européen de Normalisation
CIRC	Centre International de Recherche contre le Cancer
COV	Composé Organique Volatil
COVNM	Composés Organiques Volatils Non Méthaniques
COVO	Composés Organiques Volatils Oxygénés
COVT	Composés Organiques Totaux
CIRC	Centre International de Recherche contre le Cancer
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
EI	Impact Electronique
ESM	Erreur Standardisée Moyenne
EPA	Environmental Protection Agency (Agence de protection de l'environnement)
GC/FID	Chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme
GC/MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
ISO	l'Organisation International de Standardisation
MIR	Maximum Incremental Reactivity
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PAN	Nitrates de Peroxyacyles
PCB	PolyChloroBiphényles

Liste des abréviations

PM 10	Matière particulaire avec un diamètre aérodynamique des particules inférieur à 10 micromètre
PM 2, 5	Matière particulaire avec un diamètre aérodynamique des particules inférieur à 2,5 micromètre
PTFE	PolytéTraFluoroEthylène
ppb	Partie par billion
ppm	Partie par million
RDM	Régulateur de Débit Massique
RQESM	Erreur Standardisée Quadratique Moyenne
SIG	Systèmes d'Information Géographique
TNT	TriNitroToluène
US-EPA	American Environment Protection Agency
UTM	Universal Transverse Mercator
UV	Ultraviolet

Introduction générale

La qualité de l'air est le résultat d'un équilibre naturel entre les apports de polluants et les phénomènes de dispersion et de transformation dans l'environnement. L'activité humaine représente un facteur perturbateur de ces équilibres naturels, en particulier depuis le début de l'ère industrielle avec l'avènement de la technologie et la croissance démographique faisant augmenter les besoins en énergie.

La pollution de l'air est issue des émissions de composés ou leur transformation dans l'atmosphère. Les Composés Organiques Volatils (COV) constituent une composante majeure de la pollution atmosphérique, les enjeux liés à leur émissions sont de plus en plus importants au regard de la qualité de l'air et de la santé humaine. Ce sont des polluants précurseurs de l'ozone : en présence d'oxydes d'azote et sous rayonnement solaire, ils engendrent la formation d'ozone et autres composés acides ou oxydants formant la pollution photo-oxydante. L'ozone troposphérique a des conséquences sur la santé humaine et sur l'environnement à l'échelle locale en causant le dépérissement de la végétation mais également à l'échelle planétaire car il s'agit d'un gaz à effet de serre. De plus, la dégradation des COV peut conduire à la formation d'espèces cancérigènes et toxiques telles que les nitrates de peroxyacyles (PAN). Certains COV sont considérés comme cancérigènes pour l'homme. Le benzène, qui est un hydrocarbure aromatique monocyclique a été classé cancérigène (groupe 1) par le CIRC (centre international de recherche sur le cancer) depuis 1987. Certains peuvent être à l'origine de maladies chroniques telles que des cancers, des maladies du système nerveux central, des lésions du foie et des reins, des dysfonctionnements de l'appareil reproducteur, des malformations...

Parmi les familles de COV mesurées, on retrouve les BTEX : benzène, éthylbenzène, toluène et les xylènes (dans ses trois isomères) appartenant aux hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM). Un intérêt particulier leur est porté car ils constituent un danger pour la santé humaine et l'environnement notamment en participant à la formation de polluants secondaires. On retrouve également les aldéhydes, dont le formaldéhyde considéré comme cancérigène par l'OMS. Les aldéhydes sont principalement présents dans l'air intérieur, mais au delà de leur intérêt en tant que polluants à surveiller dans certains environnements particuliers, ces composés présentent un intérêt majeur dans l'étude de la chimie de l'atmosphère : en tant qu'intermédiaires dans le processus d'oxydation des composés organiques, ce sont des traceurs de l'état d'évolution de la composition de l'atmosphère car ils permettent d'identifier les chemins réactionnels mis en jeu [1]. En Algérie, nous sommes confrontés à de sérieux problèmes de pollution industrielle car le processus d'industrialisation s'est effectué dans des conditions qui n'ont pas respecté les préoccupations environnementales [2]. Parmi les zones industrielles les plus diverses de part leurs activités, la zone de Rouiba-Reghaia. Elle compte 242 entreprises de divers secteurs. L'air dans cette zone

est donc susceptible de contenir un large panel de composés organiques volatils.

Dans ce contexte, nous avons abordé ce travail sur la pollution de l'air par les COV dans la zone industrielle de Rouiba-Reaghia.

Dans notre étude, nous nous sommes particulièrement focalisés sur les BTEX et le formaldéhyde car ils représentent des enjeux sanitaires et environnementaux importants. De plus le formaldéhyde est l'un des composés organiques volatils oxygénés les plus répandus dans l'atmosphère, qui une fois émis dans la troposphère, forme des radicaux HOx qui peuvent influencer le budget de l'ozone [3].

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'ampleur de la pollution de l'air par les COV (notamment les BTEX et le formaldéhyde) dans la zone industrielle de Rouiba-Reghaia. L'étude concerne deux types de sites : industriels et de proximité automobile. Dans ce cadre, une première campagne a été effectuée dans le but d'identifier les COV présents dans la zone d'étude, et de déterminer les concentrations en BTEX. Pour cela, nous avons utilisé la technique d'échantillonnage passif sur des tubes de type Air Toxic. cette technique offre la possibilité de prospecter la présence de nombreux composés organiques volatils et leurs niveaux de concentration avec la perspective de les comparer aux valeurs sanitaires de référence.

A cause de la pandémie du Covid-19 et des mesures prises lors de la crise sanitaire, notre stage a été interrompu. Par conséquent, l'analyse des tubes restants et la réalisation d'autres séries d'échantillonnages n'ont pas pu être effectuées.

Afin de renseigner les évolutions spatiales des COV et d'estimer les niveaux de pollution, nous avons effectué une deuxième campagne de mesure ponctuelle à l'aide d'un appareil de détection de la qualité de l'air (Moniteur de qualité de l'air Life-Basis). L'obtention de mesures indicatives ont permis d'établir des cartographies de concentrations de COVT et HCHO dans la zone définie. Elles permettront d'avoir une information spatiale sur la qualité de l'air et ainsi, déterminer les zones les plus touchées par la pollution et les industries qui y contribuent le plus.

Le travail est structuré en cinq chapitres :

- Le premier chapitre de ce rapport comporte des généralités sur la pollution de l'air par les COV. Leurs voies de transformations chimiques, leurs sources, leurs effets ainsi que leur cadre réglementaire y sont décrits. Des généralités sur les aldéhydes y sont également abordées. Il s'attarde plus précisément sur les BTEX.
- Le second chapitre décrit les différentes techniques d'échantillonnage et les modes de prélèvement des COV en détaillant les facteurs environnementaux affectant les performances de l'échantillonneur ainsi que les différents adsorbants utilisés à l'heure actuelle pour le prélèvement. Les techniques de mesure des COV sont ensuite expliquées.
- Le troisième chapitre donne des notions de base sur la géostatistique et son utilisation pour la caractérisation des zones polluées. Les deux phases de la géostatistique, à savoir l'analyse des données (variographie) et l'interpolation par krigeage, y sont détaillées.
- Le quatrième chapitre décrit le matériel et les méthodes suivies lors de l'échantillonnage et des analyses. Il comporte une description de la zone étudiée et présente les deux campagnes de mesures effectuées. Il aborde également la méthodologie de l'analyse géostatistique.
- Le cinquième chapitre présente les résultats des deux campagnes de mesures menées afin

d'identifier les différents COV et mesurer les concentrations en BTEX, COVT et formaldéhyde. Une origine est proposée pour chaque composé, les teneurs sont comparées aux valeurs de référence. Pour tous les sites de mesure, les concentrations en COVT et HCHO sont discutées afin d'établir une comparaison sur la contribution de chacun des secteurs. On retrouve également dans ce chapitre l'application de la méthode géostatistique pour la modélisation spatiale de la pollution par les COVT et formaldéhyde (en utilisant le logiciel ArcGIS 10.5) dans la zone industrielle de Rouiba-Reghaia.

Chapitre I

Pollution de l'air par les COV

I.1 Introduction

Comme leur nom l'indique, les COV sont des composés de carbone volatils dans les conditions normales de température et de pression, possédant des propriétés physico-chimiques très différentes. Ils peuvent être regroupés dans des familles selon leurs formules chimiques et leurs propriétés particulières.

Ce chapitre portera sur deux familles de COV : les aldéhydes et les BTEX. Les COV seront d'abord abordés de façon générale, puis les propriétés de ces deux familles seront détaillées ainsi que leurs effets sur l'environnement et la santé.

I.2 Généralités sur les COV

I.2.1 Définition

Est considéré comme COV tout composé qui, à l'exclusion du méthane, contient du carbone et de l'hydrogène, lequel peut être substitué par d'autres atomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes, en particulier le chlore ou le fluor, mais sont exclus les oxydes de carbone et les carbonates [4].

Des ambiguïtés peuvent parfois apparaître dans les définitions des COV car il existe différents critères avec les quels on détermine si le composé est volatil (sa pression de vapeur saturante ou sa température d'ébullition).

La définition de la directive européenne du 11 mars 1999 est souvent reprise, elle donne la définition suivante : « tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. Aux fins de la présente directive, la fraction de créosote qui dépasse cette valeur de pression de vapeur à la température de 293,15 K est considérée comme un COV ».

La norme NF ISO 16000-6 définit les COV selon leur température d'ébullition et distingue, d'après la classification adoptée par l'OMS en 1989, les composés organiques très volatils (température d'ébullition < [50- 100 °C]) et volatils (température d'ébullition allant de [50- 100 °C] à [240 -260 °C]).

Concernant le méthane : du point de vue chimique, il appartient à la famille des COV, cepen-

dant, du fait de sa concentration relativement élevée dans l'atmosphère, de ses sources naturelles ou semi-naturelles, de sa faible toxicité ainsi que de sa contribution dans l'effet de serre, il est d'usage de le comptabiliser séparément des autres composés classés dans la famille des Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM) [4].

I.2.2 Familles des COV

Les grandes familles des composés organiques volatils sont [5] :

I.2.2.1 Les hydrocarbures aliphatiques

Ce sont les hydrocarbures à chaîne carbonée ouverte. On distingue les hydrocarbures saturés (les alcanes) et les hydrocarbures insaturés (les alcènes et les alcynes). D'une façon générale, les alcanes sont moins réactifs et, de ce fait, moins toxiques que les alcènes ou les alcynes.

I.2.2.2 Les hydrocarbures alicycliques

Ce sont des hydrocarbures cycliques dérivés de la série aliphatique. Ils sont formés par le métabolisme des plantes à partir de l'isoprène. Beaucoup de ces substances sont allergisantes.

I.2.2.3 Les hydrocarbures aromatiques

Leur molécule est formée d'au moins un cycle d'atomes de carbone du type de celui du benzène. On parlera de noyau aromatique. Lorsqu'il y a plusieurs noyaux aromatiques, on parle d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Cette famille se caractérise par un nombre important de cancérigènes.

I.2.2.4 Les hydrocarbures substitués

Si la molécule d'hydrocarbure contient un atome autre que du carbone et de l'hydrogène, on parle d'hydrocarbures substitués et, dans le cas d'un cycle, on parle d'hétérocycle, on distingue : les hydrocarbures halogénés, alcools, aldéhydes, cétones, éthers et les esters, acides, amines, amides et nitriles.

I.2.3 Source des COV

Les sources naturelles de COVNM, issues de la végétation et des feux de forêt sont prépondérantes à l'échelle planétaire (90 % des émissions de COV), mais deviennent minoritaires dans les régions industrialisées [6]. On peut distinguer deux types de sources anthropiques d'émission de COV :

I.2.3.1 Les sources fixes

Il s'agit des activités des industries telles que l'industrie minière, l'industrie manufacturière, la foresterie et l'industrie pétrolière et gazière, dont le transport et stockage des produits, (qui émet le plus de COV) ou des pertes de solvants organiques dans les processus industriels.

I.2.3.2 Les sources mobiles

Le transport aérien, routier, ferroviaire et maritime de personnes et de marchandises et les véhicules hors route sont à l'origine de 30,1 % des émissions de composés organiques volatils totaux (COV) [7]. Le trafic routier est avant tout un phénomène urbain. Son ampleur varie avec le degré de motorisation des pays et pour un même pays avec l'intensité de la circulation suivant les régions. La présence des COV dans les effluents des véhicules automobiles est due à la combustion du carburant avec oxydation incomplète. Les émissions varient en fonction de plusieurs paramètres tels que le régime du moteur et sa température, l'entretien du véhicule, l'existence éventuelle d'un catalyseur à bord du véhicule... etc.

I.2.4 Les voies de transformation chimique des COV dans la troposphère

Les COV rejetés dans la troposphère (basse atmosphère : altitude comprise entre 0 et 10 km environ) participent à des réactions radicalaires complexes. Parmi celles-ci on cite la modification du cycle de Chapman, ce qui induit une augmentation de la concentration d'ozone dans la troposphère.

L'ozone est naturellement présent dans l'air à des concentrations plus au moins constantes, il résulte de la combinaison de l'oxygène de l'air O_2 à un atome d'oxygène (qui provient de la photo dissociation du dioxyde d'azote en NO et O). Le monoxyde d'azote réagit avec l'ozone pour établir ainsi le cycle de Chapman (Figure I.1).

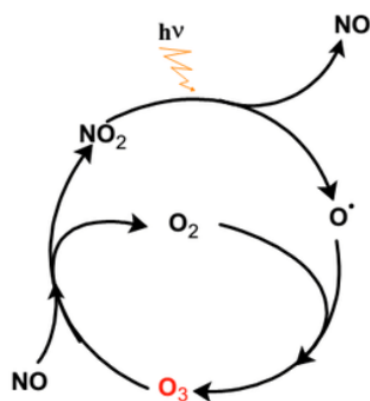


FIGURE I.1 – Cycle de Chapman [8].

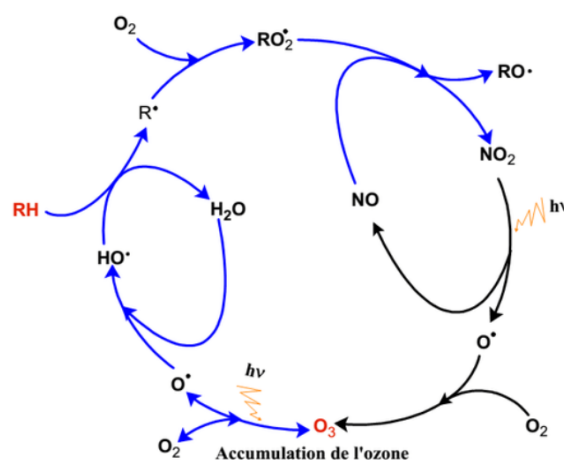


FIGURE I.2 – Cycle de Chapman modifié [8].

Le déséquilibre de ce cycle se produit en présence de COV. En effet, les radicaux peroxy HO_2 et RO_2 résultant de la dégradation des résidus de combustion des COV émis, causent le déséquilibre de ce cycle. Ces radicaux sont des oxydants puissants et provoquent alors une chaîne complexe de réactions photochimiques et radicalaires qui permet la production de NO_2 à partir de NO ce qui permet d'augmenter la quantité d'ozone produite et cause un déséquilibre entre les concentrations d'ozone et d'oxygène présentes dans l'air, comme représenté dans la figure I.2.

I.2.5 Effets des COV sur la santé et sur l'environnement

I.2.5.1 Un effet direct

Certains COV ont des effets directs sur le corps humain de par leur toxicité élevée, ceci justifie la rigueur de leur classification. Une exposition aiguë aux COV peut provoquer des maux de tête, des nausées et des vomissements dus à des dommages sur le système nerveux central. Ces symptômes disparaissent généralement quelques heures après l'arrêt de l'exposition.

I.2.5.2 Un effet indirect

Les COV et les oxydes d'azote sont des précurseurs de la pollution photochimique dans la troposphère. Sous l'effet des rayonnements ultraviolets (UV) solaires, les COV engendrent la formation d'ozone et d'autres composés acides ou oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes dont le formaldéhyde, peroxyacétylnitrate ou PAN, acide nitrique), associé aux autres substances formant la pollution photo-oxydante tel que l'ozone qui est un puissant irritant respiratoire [5]. Sur l'environnement, à des concentrations élevées, l'ozone cause le dépérissement de la végétation.

La dégradation des COV peut conduire à la production d'espèces réputées cancérigènes comme les PAN(nitrates de peroxyacyles), à des espèces ayant des effets sur l'activité chimique de l'atmosphère à plus grande échelle comme les cétones, et à des espèces acides, responsables d'un abaissement du pH des eaux de pluie [9].

Enfin, la pollution photo-oxydante est une source d'aérosols. Certains produits formés par oxydation des COV dans l'atmosphère sont très peu volatils et peuvent se condenser sous forme d'aérosols organiques secondaires (AOS), ils sont couramment associés aux maladies respiratoires, à la réduction de la visibilité, aux retombées acides et au changement climatique mais leurs effets sur l'environnement et la santé restent mal évalués [9].

I.3 Généralités sur les aldéhydes

Les aldéhydes appartiennent à la famille des hydrocarbures substitués qui sont aussi des Composés Organiques Volatils Légers.

Polluants primaires et secondaires, ils sont relativement peu représentés dans les émissions de polluants primaires dans l'air extérieur et sont nettement plus abondants dans les émissions primaires à l'intérieur des locaux (émanations des panneaux de particules de bois agglomérées, colles, mousses) [10]. Ils sont présents dans l'atmosphère en tant que polluants secondaires, comme résultat de l'oxydation de pratiquement tous les composés organiques.

I.3.1 Réactivité des aldéhydes

Les aldéhydes peuvent être à la fois précurseurs et sous-produits, participant aux réactions photochimiques contribuant à la formation de l'ozone troposphérique et résultant de l'oxydation de certains COV [1].

Au-delà de leur intérêt en tant que polluants à surveiller dans certains environnements particuliers, ces composés présentent un intérêt majeur dans l'étude de la chimie de l'atmosphère : en

tant qu'intermédiaires dans le processus d'oxydation des composés organiques, ce sont des traceurs de l'état d'évolution de la « soupe » atmosphérique qui permettent d'identifier les chemins réactionnels mis en jeu ; en tant qu'espèces aisément photolysables, ce sont des sources parfois majeures de radicaux, notamment en ville en cours de journée ou le matin dans les smogs âgés où ils permettent le démarrage d'une chimie très active dès le lever du soleil ; ils sont enfin la dernière étape avant la minéralisation finale du carbone sous forme de CO ou même de CO₂ [10].

I.3.2 Source des aldéhydes

La combustion de la biomasse constitue la source naturelle majeure des aldéhydes. Ils rentrent dans la fabrication de plusieurs produits d'usage courant, on les retrouve dans certains matériaux de construction et d'isolation, certains vernis, les colles, les peintures...

Ils sont également produits par combustion (centrales thermiques, incinérateurs...), ils peuvent être issus de la réaction des composés organiques instaurés avec l'ozone.

Mais le trafic routier reste la plus importante source de formaldéhyde dans les environnements extérieurs [11].

I.3.3 Impact des aldéhydes sur l'environnement et la santé

I.3.3.1 Impact sur la santé

Les aldéhydes sont toxiques pour la santé humaine particulièrement l'acétaldéhyde et le formaldéhyde :

- Le formaldéhyde est classé comme polluant cancérigène par le CIRC (Centre International de Recherche contre le Cancer) depuis juin 2004. Susceptible d'induire fatigue, nausées, céphalées ou migraines, il est surtout irritant pour les yeux, le nez et la gorge [1]. Il est aussi classé comme cancérigène certain du nasopharynx et des fosses nasales selon l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé).
- L'acétaldéhyde est classé comme cancérigène possible par le CIRC, une exposition aigüe peut entraîner une œdème pulmonaire, une perte de conscience et même entraîner la mort.
- Les autres aldéhydes (Acroléine, Propanal, Butanal, Benzaldéhyde, Isopentanal, Pentanal et Hexanal) sont susceptibles de provoquer des irritations des yeux (picotements, conjonctivite) et des voies respiratoires (rhinite, toux, bronchite) et des irritations cutanées pour certains de ces produits [1].

I.3.3.2 Impact sur l'environnement

Les aldéhydes sont généralement présents en plus faibles concentrations dans l'air ambiant extérieur que dans les environnements clos. Même s'ils ne sont pas réglementé en air ambiant, ils ont tout de même un effet sur l'environnement puisqu'il s'agit de précurseur d'ozone qui perturbent la photosynthèse ce qui nuit à la végétation.

I.4 Structure et propriétés physico-chimiques des BTEX

Les BTEX (benzène, toluène, ethylbenzène, ortho-, méta-, para-xylène) sont des Composés Organiques Volatils (COV). Ce sont des hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM), constitués d'un cycle aromatique, substitué par groupements méthyle (CH_3) dans le cas du toluène et des xylènes.

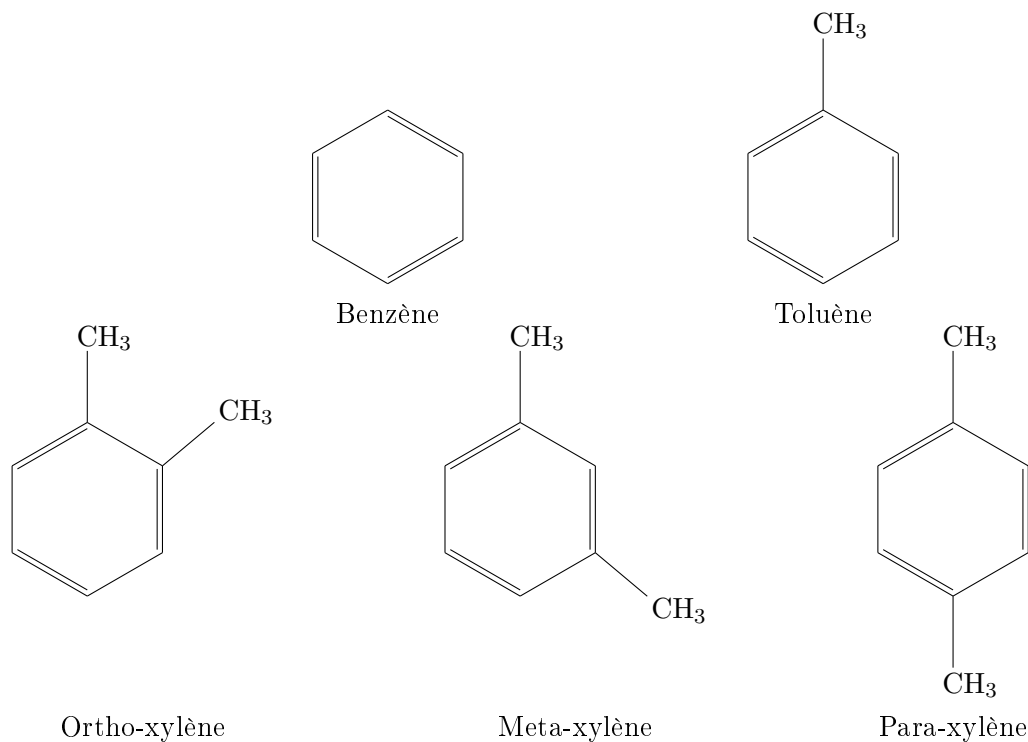


FIGURE I.3 – Structure des BTEX

I.4.1 Benzène

Le benzène (C_6H_6) est un liquide volatil, possédant une odeur aromatique avec un seuil de détection olfactif situé entre 1,5 et 4,7 ppm. Sa durée de vie dans l'atmosphère varie. En fonction de l'environnement du climat et de la concentration d'autres polluants, de quelques heures à quelques jours.

La réaction avec les radicaux des hydroxyles est sa voie de dégradation la plus importante mais il peut être aussi lessivé dans l'air par la pluie (légèrement soluble dans l'eau) [12]. Il est miscible dans de nombreux solvants organiques et constitue un excellent solvant des composés organiques non ou peu polaires [13].

I.4.2 Toluène

Le toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$) est un liquide non corrosif et volatil possédant une odeur aromatique avec un seuil de détection olfactif considérablement variant (moyenne géométrique de 11 ppm). La plupart du toluène contenu dans les eaux se volatilise rapidement dans l'atmosphère, ceci est dû à sa haute volatilité et sa faible solubilité dans l'eau. C'est l'hydrocarbure le plus abondant

dans la troposphère où sa réaction avec les radicaux hydroxyles est le mécanisme principal de sa destruction (durée de vie de plusieurs jours l'été à plusieurs mois l'hiver) [12].

I.4.3 Ethylbenzène

L'ethylbenzène ($C_2H_5-C_6H_5$) est un liquide incolore, son seuil de détection olfactif est de 2 ppm, il s'évapore à la température ambiante et les vapeurs sont plus lourdes que l'air. Il se dégrade par réaction photochimique dans l'atmosphère (demi-vie de 5,5 heures en été et 24 heures en hiver) [12].

I.4.4 Xylènes

Les xylènes sont constitués de deux groupes méthyles liés à un cycle benzénique (formule : $C_6H_4(CH_3)_2$). On en connaît trois isomères : l'ortho, le méta et le para.

Liquides volatils incolores et transparents, ils dégagent une odeur aromatique marquée, les xylènes possèdent une solubilité modérée dans l'eau.

Quelques propriétés physico-chimiques des BTEX sont représentées dans le tableau I.1 :

Tableau I.1 – Propriétés physico-chimiques des BTEX [14].

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylènes
Solubilité à 25°C (mg/L)	1800	520	150	150
Pression de vapeur à 25°C (Pa)	12639	3787	1282	889
Densité	0,8765	0,8669	0,867	0,8685
Viscosité à 20°C (Cp)	0,65	0,59	0,68	0,69

I.5 Sources d'émission des BTEX

I.5.1 Le benzène

Les feux de forêts et les activités volcaniques sont les principales sources d'émission naturelles, elles sont moins importantes comparés aux sources entropiques. La source majeure d'émission en milieu urbain est le trafic routier. Il est aussi émis lors de la synthèse chimique d'hydrocarbures aromatiques substitués (ethylbenzène, phénol, cyclohexane. . .) et l'évaporation de l'essence durant son stockage, son transport et sa distribution.

I.5.2 Le toluène

Les feux de forêts représentent la plus importante source naturelle de toluène. Les principales sources entropiques sont les activités de transport (l'évaporation dans les circuits de distribution des carburants et la combustion incomplète des véhicules) et les procédés industriels utilisant le toluène comme solvant, les rejets de production et les rejets d'incinération.

Dans les environnements intérieurs, le toluène provient principalement des usages domestiques de peintures, diluant et la fumée de cigarette [12].

I.5.3 L'éthylbenzène

La principale source d'émission de l'éthylbenzène est le trafic routier. Les utilisations industrielles représentent aussi des sources importantes vue son utilisation comme intermédiaire réactionnel. Il est également émis lors de la préparation et transport de d'asphalte chaud, du raffinage du pétrole, du transport et du stockage des carburant, ou encore lors de son utilisation comme solvant.

I.5.4 Les xylènes

Naturellement, les xylènes sont émis lors des feux de forêts. Les principales sources de contamination de l'atmosphère par les xylènes est le trafic automobile et leur utilisation comme solvant ou comme intermédiaire chimique [15].

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 [16].

I.6 Impacts des BTEX sur l'environnement et la santé

I.6.1 Impact sanitaire

I.6.1.1 Benzène

De nombreuses études ont mis en évidence des effets hématotoxiques et immuno-toxiques chez l'homme lié à une exposition chronique en milieu professionnel. En outre, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé cette molécule dans le groupe 1 (agent cancérigène pour l'Homme) depuis 1987. A court terme on peut constater les effets suivants : atteinte de la moelle osseuse, irritation des yeux, troubles cardiaques et digestifs, troubles du système nerveux [17].

I.6.1.2 Toluène, éthylbenzène et xylènes

A forte concentration (exposition aigüe), ces molécules sont irritantes pour la peau et les muqueuses (oculaires et respiratoires). Le CIRC a classé l'éthylbenzène parmi le groupe 2B (agent cancérigène probable pour l'Homme). En revanche le toluène et les xylènes figurent parmi le groupe 3 (inclassables quant à leur cancérogénicité pour l'Homme) [16, 18, 19].

I.6.2 Impact environnemental

La réactivité des BTEX (des COV en général) peut tout d'abord être la cause de pics de pollution d'ozone en période de forte activité photochimique, c'est donc en période estivale où l'activité photochimique est la plus intense qu'on rencontrera les plus faibles teneurs [20].

Des concentrations élevées en ozone ont un effet de dépérissement sur la végétation (les forêts de pins et certaines cultures sont particulièrement sensibles) car elles semblent diminuer l'activité photosynthétique des plantes et affectent d'autres fonctions vitales telles que les mécanismes de

la croissance et de la reproduction, même à des concentrations aussi faibles que 0,06 ppm [9,21]. Oxydation des hydrocarbures dans la troposphère a lieu principalement avec le radical hydroxyle pendant le jour, et avec le radical nitrate pendant la nuit [12].

L'ozone troposphérique est le résultat d'une série de réactions (de 1 jusqu'à 9) mettant en jeu les oxydes d'azote et les COV tels que les BTEX. La formation des radicaux OH résulte de la photo dissociation de ozone stratosphérique [22].



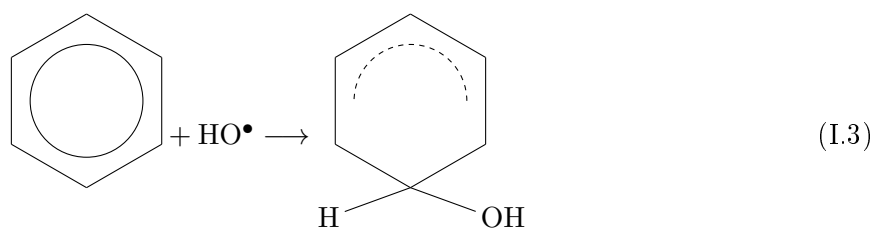
$\text{O}^\bullet(^1\text{D})$: oxygène atomique à l'état excité)

L'oxygène atomique réagit ensuite avec la vapeur d'eau pour donner les radicaux OH :

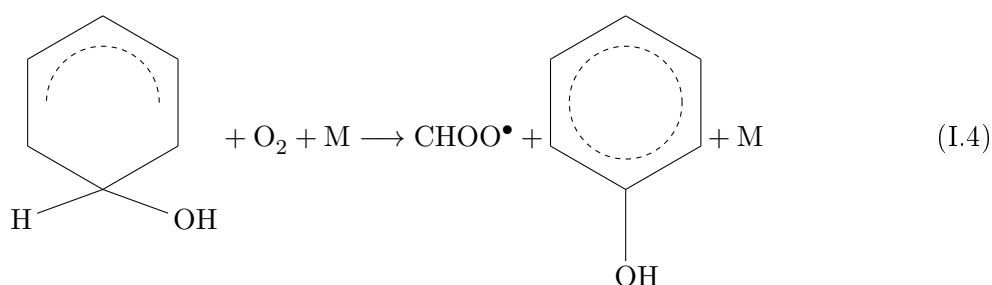


Les radicaux OH réagissent avec quasiment tous les COV de l'atmosphère par arrachement d'un atome d'hydrogène ou par addition sur une double liaison (sur le cycle benzénique dans le cas des BTEX), conduisant à la formation de radicaux alkyles R ou hydroxyalkyles.

Dans ce cas, où des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) sont formés par réaction photochimique entre des atomes d'oxygène singulet et l'eau, les BTEX sont dégradés en radicaux hydroxylés :



Ensuite, en présence d'oxygène moléculaire les radicaux hydroxylés se transforment en radicaux peroxydes (HOO^\bullet) et phénols :

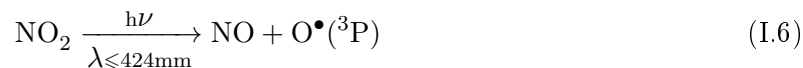


M représente une troisième molécule (par exemple O_2 , N_2) qui absorbe l'énergie excédentaire libérée.

Les radicaux HOO^\bullet réagissent avec l'oxyde nitrique (NO) issu du trafic routier, pour produire du dioxyde d'azote (NO_2) :



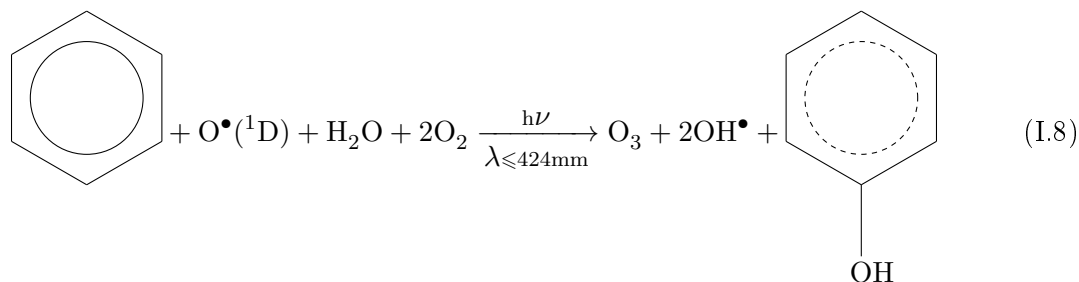
En présence de rayons solaires, le NO_2 produit se dissocie en atomes en absorbant l'énergie du rayonnement UV :



Les atomes d'oxygène ($\text{O}(^3\text{P})$) réagissent rapidement à leur tour avec l' O_2 pour former de l'ozone (O_3) dans la troposphère :



Le bilan de ces réaction est la suivant :



I.7 Cadre réglementaire des COV

I.7.1 Réglementation algérienne

La réglementation cadre relative à l'environnement est constituée par deux lois :

La première loi publiée sous le N°83/03 en date du 05 février 1983 porte intitulé de loi relative à la protection de l'environnement, la seconde est la loi N°03/10 du 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable [23]. C'est cette dernière loi qui est actuellement en vigueur. Elle prévoit 30 décrets d'application dans les différents domaines notamment la protection de l'atmosphère [23]. On retrouve le décret exécutif N° 06/138 du 15 avril 2006 réglementant l'émission dans l'atmosphère de gaz, fumées, vapeurs, particules liquides ou solides, ainsi que les conditions dans lesquelles s'exerce leur contrôle : les émissions atmosphériques ciblées par ce décret sont les rejets atmosphériques des sources fixes et notamment ceux des installations industrielles.

La valeur limite des composés organiques volatils (Rejet total de composés organiques volatils à l'exclusion du méthane) est fixée à 150 mg/Nm³ et à 200 mg/Nm³ dans le cas des anciennes industries . Ce décret a également mis en place des tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques selon les catégories d'installations, les COV ont été cités dans le cas de l'industrie de raffinage et transformation des produits dérivés du pétrole, la limite est fixée à 150 mg/Nm³ et à 200 mg/Nm³ dans le cas des anciennes industries.

I.7.2 Réglementation internationale

Au niveau international, deux protocoles concernent tout particulièrement les COV [24] :

- Le protocole de Genève - Pollution atmosphérique transfrontière à longue distance en 1991,
- Le protocole de Göteborg - Réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique en 1999.

Le premier a pour but de diminuer les émissions de plusieurs polluants atmosphériques — dont les COV — et leurs flux transfrontières de source industriel et domestique, ainsi que les oxydants photochimiques secondaires qui en résultent. Le deuxième est dit « multipolluant/multi-effet » car il concerne plusieurs polluants (dioxyde de soufre, oxydes d'azote, ammoniac), responsables de l'acidification et de l'eutrophisation, et les émissions de composés organiques volatils (COV) qui, avec les NO_x , sont responsables de l'accumulation de l'ozone dans la basse atmosphère [24]. Il prend également en considération les effets sur l'environnement et sur la santé, et met en place les valeurs limites pour les émissions de composés organiques volatils provenant de sources fixes de différentes catégories .

I.7.3 Valeurs guides et recommandations

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a défini « Les lignes directrices OMS relatives à la qualité de l'air » visant à fournir des conseils pour réduire les effets de la pollution de l'air. Il s'agit de valeurs guides concernant la qualité de l'air extérieur et intérieur.

Les valeurs guides représentent des concentrations de polluants dans l'air pour lesquelles la santé humaine n'est pas remise en cause. Toutefois, ces valeurs ne sont pas réglementairement opposables.

Sept composés organiques volatils étudiés dans la présente étude disposent de valeur guide de l'OMS, à savoir le benzène, le trichloroéthylène, le styrène, le tétrachloroéthylène, le toluène, les xylène et l'éthylbenzène.

L'OMS catégorise les polluants selon leurs effets : les polluants classiques (i.e. SO_2 , NO_2 . . .), les polluants non cancérigènes (styrène, tétrachloroéthylène, toluène), et les polluants cancérigènes (benzène, trichloroéthylène, HAP). Pour ces derniers, il n'existe pas de seuil de concentrations pour caractériser la qualité de l'air (i.e. intérieur). En d'autres termes, quelle que soit la concentration de ces polluants, cela induit un risque potentiel pour la santé.

Il n'est pas simple de se situer en terme de concentration de COV totaux car il n'existe pas de valeur de référence pour les COV totaux ni en air ambiant ni en air intérieur en France.

À titre indicatif, l'AFSSET préconise de ne pas dépasser $1\,000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ de COVT en air intérieur sur 28 jours [25]. Pour autant, cette valeur ($1\,000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) est représentative des concentrations communément observées dans les habitations [26].

À l'heure actuelle, le benzène est le seul COV réglementé dans le cadre de la surveillance de l'air. Le benzène est considéré dans plusieurs directives (Directive 96/62/CE, Directive 2000/69/CE) qui ont été intégrées dans la directive 2008/50/CE, et dispose donc d'une valeur limite et d'un objectif de qualité à respecter dans l'air ambiant. Pour le benzène, la valeur limite est établie à $5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle (année civile) depuis le 1er janvier 2010.

Pour autant, la directive 2008/50/CE n'établit pas de cadre réglementaire direct en ce qui concerne les autres composés organiques volatils mais prend des dispositions indirectes. En Métropole, les COV sont mesurés dans l'air ambiant de manière continue essentiellement pour répondre à la problématique de la formation de l'ozone. En effet, cette directive stipule que les états membres doivent assurer une surveillance des principaux précurseurs d'ozone. Or, les COV étant des précurseurs de l'ozone, une liste des 31 COV précurseurs pour lesquels il est recommandé de réaliser des mesures est définie dans l'annexe X de la directive de 2008. Neuf des

précurseurs inscrits sur cette liste ont été relevés au cours de la présente étude.

Tableau I.2 – Valeurs réglementaires et valeurs guide des COV.

Substance - cancérogène* - non cancérogène** - non classée	Directive 2008/50/CE	OMS	Directive 2001/81/CE		Valeurs guide de l'OMS pour l'air ambiant ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Valeur limite annuelle (civile) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Objectif annuel de qualité de l'air ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Plafond d'émission National (kilo- tonnes)	Plafond d'émission France (kilo- tonnes)	30 min	24 h	Semaine	Année
Benzène*	5	5	-	-	-	1	-	-
Trichloro- éthylène*	-	-	-	-	-	1	-	-
Styrène**	-	-	-	-	-	-	200	-
Tétrachloro- éthylène**	-	-	-	-	-	-	-	250
Toluène**	-	-	-	-	1000	-	260	-
Xylène	-	-	-	-	-	4800	-	-
Ethylbenzène	-	-	-	-	-	-	-	22000
COV totaux	-	-	7575	1020	1000 (air intérieur)			

I.8 Conclusion

Les COV sont à considérer de façon individuelle pour leur spécificité toxique, mais aussi de façon globale, en raison de propriétés toxiques communes, ainsi que du rôle qu'ils jouent dans la formation des polluants photo oxydants dans l'environnement extérieur et intérieur.

Pour déterminer le niveau d'exposition des populations et le risque concouru ainsi que l'impact environnemental d'une pollution par les COV, il est nécessaire d'effectuer un échantillonnage et des analyses, ceci représente la première étape. Le prochain chapitre abordera donc les différentes techniques d'échantillonnage et d'analyse des COV.

Chapitre II

Techniques d'échantillonnage et d'analyse des COV

II.1 Introduction

L'étape de prélèvement est nécessaire à l'évaluation de la concentration en COV dans l'atmosphère. C'est l'étape la plus délicate de toute la chaîne d'analyse, car elle génère le plus d'incertitudes.

Les travaux issus de la collaboration depuis 1992 du Comité Européen de Normalisation (CEN) et de l'Organisation International de Standardisation (ISO) ont permis de développer plusieurs normes d'essais pour l'échantillonnage en vue du dosage des COV dans l'air [27].

Après échantillonnage, la méthode la plus courante adaptée à l'analyse de la majorité des COV est la chromatographie en phase gazeuse couplée à un système de détection adapté.

Dans ce chapitre nous allons détailler les principales étapes de l'analyse des COV (Figure II.1). Commenant par ces différents paramètres : les méthodes de prélèvement (avec ou sans pré-concentration), les techniques d'échantillonnage (passif ou actif). Enfin nous décrirons les méthodes d'analyse actuellement disponibles : la technique d'extraction thermique et l'analyse chromatographique.

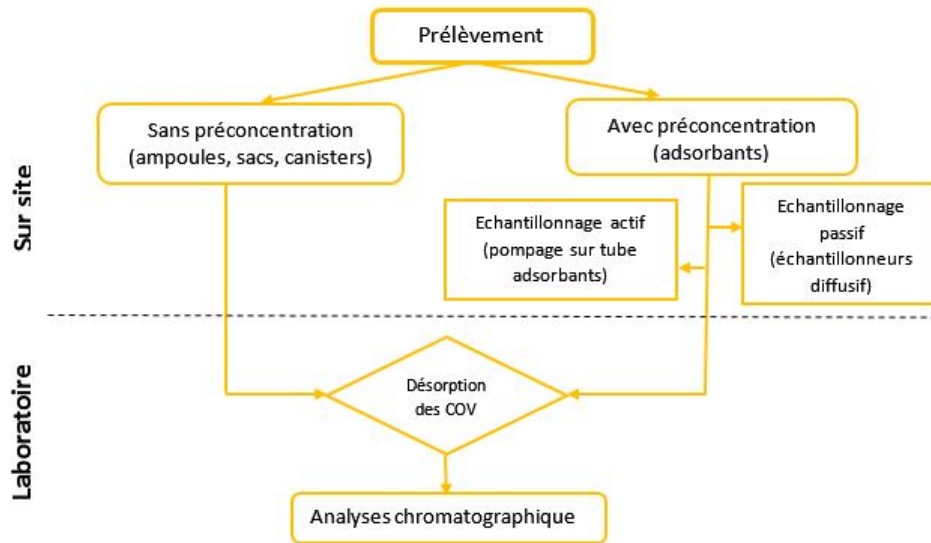


FIGURE II.1 – Schéma des principales étapes de l'analyse des COV.

II.2 Méthodes de référence

Selon le milieu analysé (émission de source fixe, air ambiant, air des lieux de travail ou air intérieur, le tableau II.1 regroupe une description détaillée des méthodes d'analyse selon les différentes normes internationales et le milieu analysé.

Toutes les méthodologies décrites dans ces normes mettent en jeu une étape de pré concentration de l'échantillon gazeux par adsorption sur un matériau solide (adsorbant, sauf dans le cas des composés carbonylés ou les molécules réagissent avec la 2,4- dinitro phényl hydrazine (DNPH) imprégnée sur un support. Les COV sont ensuite désorbés soit par un solvant, soit thermiquement.

Leur analyse est dans la plupart des cas effectuée en chromatographie gazeuse, sauf pour les aldéhydes et cétones où la chromatographie en phase liquide haute performance est recommandée [28].

Tableau II.1 – Méthodes de référence pour l'analyse des COV en traces dans l'air [28].

Polluant	Milieu analysé	Norme	Principe d'analyse
COV	Émissions de sources fixes	NF EN 13649 (2002)	Échantillonnage actif sur tube de charbon actif/désorption par solvant/GC (1)
	Air intérieur, air ambiant, air des lieux de travail	NF EN ISO 16017-1 (2001)	Échantillonnage actif sur tube d'adsorption/désorption thermique GC
		NF EN ISO 16017-2 (2003)	Échantillonnage diffusif sur tube d'adsorbant/désorption thermique/GC
	Air des lieux de travail	ISO 16200-1 (2001)	Échantillonnage actif/désorption par solvant GC
		NF EN ISO 16200-2 (2000)	Échantillonnage diffusif par solvant GC
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
Formaldéhyde et COV carbonylés	Air ambiant	NF ISO 16000-3 (2002)	Échantillonnage actif sur cartouche de DNPH (2)/désorption par solvant/ HPLC (3)
		NF EN 16000-4 (2006)	Echantiollonnage diffusif sur cartouche DNPH/désorption par solvant/ HPLC
	Air des lieux de travail	NF X43-264(2002)	Échantillonnage actif sur cartouche de DNPH/désorption par solvant/HPLC

II.3 Méthodes de prélèvement

II.3.1 Prélèvement sans pré-concentration

Le prélèvement sans pré-concentration ne peut être envisagé que lorsque les limites de détection associées à l'appareil utilisé pour l'analyse sont suffisantes pour l'analyse directe du prélèvement (incluant éventuellement une pré-concentration dans le système analytique).

Ainsi, les COV peuvent être prélevés soit dans des sacs (en général en téflon ou tedlar), soit dans des ampoules en verre ou encore dans des canisters (acier inoxydable).

Selon le choix du conteneur, les volumes échantillonnés varient, allant de 0,25 à 3 litres pour les ampoules et de 5 à 100 litres pour les sacs, les canisters présentant un volume de prélèvement compris entre 1 et 15 litres. Chacun de ces trois types de conteneurs présentent néanmoins l'in-

convénient d'une modification possible de l'échantillon prélevé.

En effet, malgré l'inertie des matériaux utilisés pour la confection de ces conteneurs, les adsorptions des composés sur les parois ne sont pas inexistantes, et les réactions au sein de l'échantillon peuvent également se produire, modifiant ainsi la composition du prélèvement [29].

II.3.2 Prélèvement avec pré-concentration

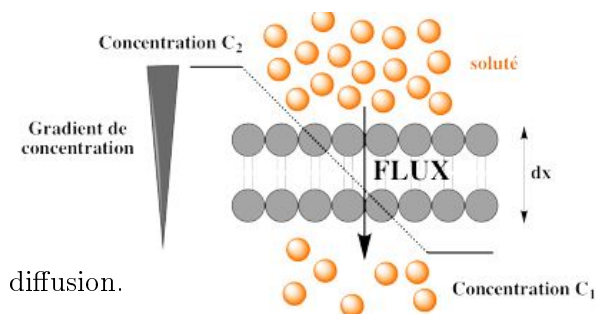
Le prélèvement avec pré-concentration, quant à lui, permet l'échantillonnage sur site d'un volume d'air important. Cette pré-concentration permettra ainsi d'atteindre des concentrations en composés cibles en adéquation avec les limites de performance des systèmes analytiques.

Pour ce type de prélèvement, des techniques comme la condensation cryogénique, l'absorption ou encore l'adsorption sur supports peuvent être utilisées [29].

Dans le cas d'un prélèvement sur support adsorbant, un prélèvement passif ou actif sera possible, ces deux techniques d'échantillonnage seront présentés dans le paragraphe suivant.

II.3.2.1 Échantillonnage passif sur des tubes d'adsorbants

L'échantillonnage passif se base sur le principe physique de la diffusion des molécules en phase gazeuse dans l'air et leur piégeage sur un adsorbant. L'air pollué traverse ainsi un adsorbant sans qu'une pompe ne l'aspire à travers [27]. Les COV diffusent vers l'adsorbant selon leur coefficient de diffusion moléculaire (Figure II.2).



Avec :

- C_1 : concentration à la surface de l'adsorbant,
- C_2 : concentration dans l'air,
- dx : épaisseur de la couche de

FIGURE II.2 – Phénomène de diffusion le long du gradient de concentration [29].

Un dispositif d'échantillonnage passif permet d'évaluer la masse d'un polluant piégé. Cette masse est reliée à la concentration dans l'air par la **loi de Fick** qui fait intervenir la durée d'exposition, elle est en général de 7 heures mais peut s'étendre sur plusieurs semaines.

Cette méthode possède l'avantage d'être peu coûteuse (à condition de faire un nombre limité d'analyses), relativement rapide et ne nécessite aucune source d'énergie pour sa mise en fonctionnement. Elle est donc souvent utilisée à grande échelle et permet une importante couverture de l'espace [27]. Depuis, elle a été appliquée aux mesures dans l'air extérieur et dans les environnements intérieurs.

Plusieurs géométries de tubes de prélèvements sont commercialement disponibles proposant **une diffusion axiale ou radiale** (Figure II.3).

Quelle que soit la géométrie choisie, le tube de prélèvement sera toujours rempli d'une phase adsorbante [29].

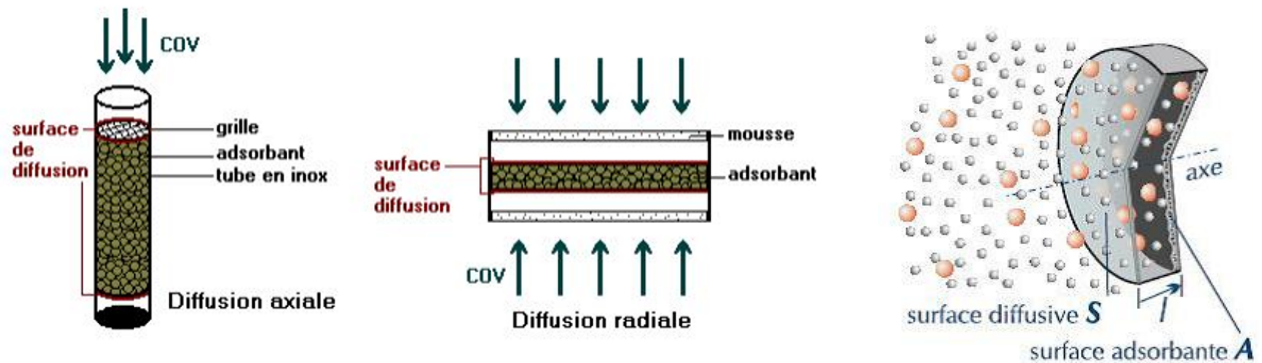


FIGURE II.3 – Schéma de deux tubes passifs à deux types de prélèvement, et représentation géométrique du phénomène de diffusion à la surface de l'adsorbant [29, 30].

II.3.2.2 Principes de fonctionnement du prélèvement par diffusion

◆ Loi de Fick :

Le flux de matière sous l'effet d'un gradient de concentration correspondant à la diffusion d'un composé dans l'air à travers le tube, est régi par la loi de Fick (Équation II.1) [29] :

$$F = D_g \cdot A \cdot \frac{dC}{dx} = \frac{dm}{dt} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

F : flux de diffusion de la matière en $[\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$,

D_g : coefficient de diffusion moléculaire du composé dans l'air $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$,

A : l'aire de la section transversale - surface diffusive - $[\text{m}^2]$,

dC : variation de la concentration $[\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$,

dx : épaisseur de la couche de diffusion [m]

$\frac{dC}{dx}$: gradient de concentration du composé,

dm : masse du composé analysé $[\mu\text{g}]$,

dt : temps nécessaire de la diffusion [s],

$\frac{dm}{dt}$: flux de transfert diffusif du composé.

La masse de l'analyte qui peut diffuser en un adsorbant approprié au bout d'un temps donné est déterminée par l'équation (II.2), dérivée de la première loi de **la diffusion de Fick** [31] :

$$m = \frac{A \cdot D_g \cdot (C_1 - C_2) \cdot t}{l} \quad (\text{II.2})$$

Où :

C_1 : concentration de l'analyte au niveau du bouchon de diffusion $[\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$,

C_2 : la concentration de l'analyte au niveau du lit d'adsorbant-concentration dans l'air- [$\mu g.m^{-3}$],
 l : la longueur de la surface de l'adsorbant au bouchon de diffusion [m],
 t : temps d'échantillonnage [s].

La figure II.4 illustre le principe du prélèvement par diffusion :

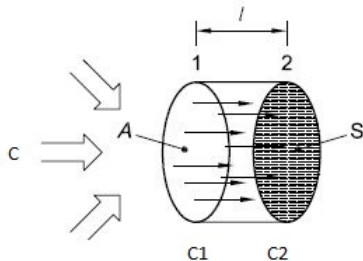


FIGURE II.4 – Schéma du principe de prélèvement par diffusion.

L'entrée de l'échantillonneur de section A en position 1 définit le début du trajet de diffusion d'un analyte de concentration C_1 . Un adsorbant (S) en position 2, qui ramènera la concentration de l'analyte (C_2) à zéro (idéalement) en raison de l'adsorption ou d'une réaction chimique, est utilisé comme force d'entraînement de la diffusion le long de l.

Donc l'équation (II.2) se réfère à une situation où C_2 peut ne pas être égale à zéro. Idéalement, C_1 est égale à la concentration de l'analyte considéré dans l'air à l'extérieur de l'échantillonneur par diffusion et C_2 est égale à zéro (état source) [31].

L'équation (II.2) devient :

$$m = D_g \cdot \frac{S}{l} \cdot C_2 \cdot t \quad (\text{II.3})$$

Dans ce cas, l'amplitude du débit de prélèvement par diffusion, dépend uniquement du coefficient de diffusion de l'analyte concerné et de la géométrie de l'échantillonneur par diffusion utilisé (Équation II.4) :

$$q_v = D_g \cdot \frac{A}{l} \quad (\text{II.4})$$

q_v : Débit équivalent d'échantillonnage [$m^3.s^{-1}$].

◆ Dimensions du débit de prélèvement par diffusion :

Pour une concentration en masse C donnée en microgrammes par mètre cube de gaz ou de vapeur, le débit de prélèvement par diffusion q_v est donné par la formule :

$$q_v = \frac{m}{C \cdot t} \quad (\text{II.5})$$

Et puis :

$$C = \frac{m \cdot t}{q_v} \quad (\text{II.6})$$

m : la masse de l'analyte considérée en picogrammes,

C : concentration massique dans l'air échantillonné [$\mu.g.m^{-3}$],

q_v : débit équivalent d'échantillonnage du tube passif.

Facteurs environnementaux affectant les performances de l'échantillonneur :

◆ **Température et pression :**

À partir de l'équation de Maxwell, le coefficient de diffusion D dépend de la température et de la pression absolues [32] :

$$D = f(T^{3/2}, P^{-1}) \quad (\text{II.7})$$

Et selon la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad (\text{II.8})$$

Donc :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (\text{II.9})$$

Où :

n : le nombre de moles,

R : la constante des gaz.

En remplaçant les équations (II.8) et (II.10) dans (II.1), on obtient :

$$m_s = f\left(\frac{P}{T}, \frac{T^{3/2}}{P}\right) = f(T^{1/2}) \quad (\text{II.10})$$

Ainsi, m_s est indépendante de la pression, mais est fonction de la racine carrée de la température absolue, c'est-à-dire elle augmente d'environ 0,2% par degré Celsius.

Si un faible adsorbant est utilisé, la température peut également affecter la capacité d'adsorption, ce qui réduira légèrement la masse récupérée.

◆ **Humidité :**

Durant l'analyse, l'adsorption d'une quantité importante d'eau peut entraîner une dérive des temps de rétention. L'accumulation d'eau peut également provoquer une réduction du débit de gaz vecteur dans la colonne, un changement de viscosité du gaz vecteur, un changement de la polarité de la phase stationnaire, une apparition d'un pic parasite sur une colonne polaire et la modification du ratio de split (dans le cas de l'utilisation d'un split) au moment de l'injection. L'eau peut également empêcher la réalisation d'une analyse complète par extinction de la flamme du FID [33].

◆ **Vitesse du vent :**

Le mouvement de l'air peut affecter le transfert de masse du polluant lors de la diffusion de deux façons [33] :

- Si le vent est faible, une zone pauvre en polluant va apparaître à l'entrée de l'échantillonneur provoquant un rallongement du parcours de diffusion. Ceci aura pour effet de sous estimer la concentration.
- Si le vent est important à l'entrée du capteur, il se crée de la turbulence qui va raccourcir la longueur de diffusion. Ce processus va accélérer le transfert de masse et créer ainsi une surestimation de la concentration.

II.3.2.3 Échantillonnage actif sur des tubes d'adsorbants

Les prélèvements d'air par échantillonnage actif consistent à faire traverser un débit d'air constant au travers d'un tube (en acier inoxydable ou en verre), remplissant ainsi un, deux ou trois lits d'adsorbants sur lequel les COV vont être piégés.

Cette étape de concentration requiert l'utilisation d'une pompe et d'un régulateur de débit massique (RDM) pour piéger l'air à des débits de l'ordre de 20 à 200 $mL.min^{-1}$ [27].

Les volumes recommandés vont de 1 à 10 mL maximum. La combinaison de ces deux paramètres permet des échantillonnages allant de 10 min à plus de 2h. Il ne faut pas dépasser cette durée sous peine d'atteindre le volume de rupture [29].

Ce type d'échantillonnage permet donc de faire des prélèvements sur des périodes beaucoup plus courtes que les capteurs passifs. En revanche, il est nécessaire de disposer d'une source d'énergie à proximité. De plus le déploiement sur de grands espaces est plus compliqué et coûteux car chaque prélèvement requiert l'usage d'un RDM et d'une pompe [27]. Le principe du prélèvement actif est illustré dans la figure II.5 :

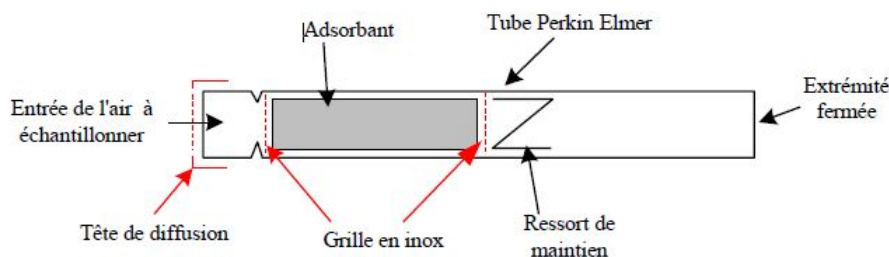


FIGURE II.5 – Principe du prélèvement actif.

II.3.3 Nature des adsorbants disponibles pour l'échantillonnage des COV

Le charbon actif est l'un des premiers adsorbants utilisés, possédant une grande surface spécifique ($800-1500 m^2.g^{-1}$), son utilisation est adaptée au piégeage de nombreux COV notamment les hydrocarbures [27].

D'autre part, les inconvénients peuvent dans certains cas être très gênants. On cite :

- Capacité insuffisante pour de nombreux polluants volatils (chlorure de méthylène, hydrochlorofluorocarbures et hydrofluorocarbures, chlorure de vinyle...),
- Désorption par solvant incomplète ou aléatoire pour certaines familles chimiques : cétones, éthers, éthers-esters, glycols.
- Influence de l'humidité relative au moment du prélèvement qui diminue la capacité de piégeage et nuit à la désorption.

Pour éviter les défauts du charbon actif, les fabricants et fournisseurs de phases chromatographiques proposent différentes familles de supports adsorbants utilisables pour la désorption thermique, on peut les classer en trois groupes : les produits dérivés du carbone par modification

physico-chimique comme la graphitisation, les tamis moléculaires carbonés obtenus par carbonisation contrôlée de polymères organiques de synthèse et enfin les polymères poreux.

- ◆ **Les carbones graphités** : ils sont hydrophobes, non poreux et non spécifiques.

Les Carbographe type 1 et 2 sont des noirs de carbone graphitisés marqués par leur surface spécifique respective de 90 et $12 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Dans la même famille, les Carbotrap (20/40 mesh) et Carbopack (60/80 mesh) se caractérisent par leurs surfaces spécifiques respectives de $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour la série B et $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour la série C [27].

Ils servent surtout au remplissage de tubes de prélèvement à lits unique ou multiples destinés à la désorption thermique [34].

- ◆ **Les tamis moléculaires carbonés** : Carbosieve, Carboxen, Anasorb CMS ou Ambersorb sont obtenus par pyrolyse contrôlée (température, gaz de pyrolyse) de polymères précurseurs dont les caractéristiques physico-chimiques conditionnent les caractéristiques du produit carboné obtenu. Ils se présentent sous forme de billes noires, très dures, ne tachant pas les doigts, de surface spécifique importante, pouvant égaler parfois celle des charbons actifs [34].

Ils sont micro poreux et caractérisés par leur grande surface spécifique (800 à $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et leur stabilité thermique allant jusqu'à 400°C [27].

Ils permettent l'échantillonnage dans des atmosphères d'humidité relative élevée [34].

L'adsorption des composés est non-spécifique et surtout adaptée au piégeage des composés très volatils [27].

- ◆ **Les polymères poreux** : parmi les différentes familles on cite les résines Amberlite XAD et les Tenax TA et GR. Ce sont des polymères d'oxyde 2,6-diphényle (le GR contient en plus du carbone graphité) :

1. Les Amberlites XAD (Rohm et Haas) : ce sont des billes dures et insolubles de polymères poreux à grande surface spécifique. Il en existe une grande variété, de polarité et de surface différentes. Les phénomènes d'adsorption mettent en jeu de nombreux types d'interaction support/adsorbat (forces de Van der Waals, interactions dipolaires, liaisons hydrogène...).
2. Le Tenax TA : est un polymère d'oxyde de 2,6-diphényle. C'est le matériau de choix pour le remplissage de tubes de prélèvement destinés à la désorption thermique de polluants volatils et semi-volatils.
3. Le Tenax GR : est un matériau composite à 30% de carbone graphité et 70% de Tenax TA. Il permet la rétention de composés relativement lourds. Ces deux matériaux ont une faible affinité pour l'eau et une bonne stabilité thermique jusqu'à 350° [34].

Afin d'élargir la gamme de polluants piégés, il est possible d'associer 2 voire 3 adsorbants différents au sein du même tube de prélèvement. Le principe consiste à associer des adsorbants de forces différentes à savoir des adsorbants considérés comme « forts » de type tamis moléculaire (CarbosieveTMSIII et CarboxenTM1000) pour piéger les molécules les plus volatiles avec des adsorbants de force moyenne à faible (CarbopackTMB ou C) pour les moins volatils [27].

Ces adsorbants sont disposés par pouvoir d'adsorption croissant et ils sont séparés par de la

laine de verre désilanisée, l'adsorbant le plus faible étant le plus proche possible de l'extrémité de l'entrée d'échantillonnage marquée du tube (Figure II.6) [32].

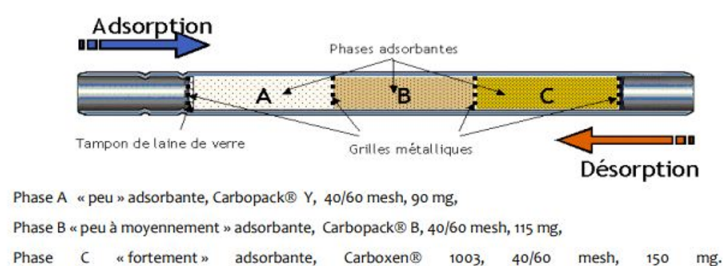


FIGURE II.6 – Schéma d'un tube multicouche (CarbotrapTM349) [35].

Le choix des tubes remplis par un ou plusieurs adsorbants doivent être appropriés pour le composé ou le mélange à échantillonner. Le tableau II.2 comporte les lignes directrices portant sur le choix des adsorbants adaptés [31].

Tableau II.2 – Caractéristiques de quelques adsorbants.

Groupes adsorbant	Adsorbant du tube échantillon	Plage de volatilité de l'analyte	Temp max (°C)	Superficie spécifique (m ² /g)	Exemples d'analytes
Carbones graphités	Carbotrap TMC Carbo-packTMC	de n-C8 à n-C20	> 400	12	Alkylbenzènes et aliphatiques se situant dans une plage de volatilité comprise entre n-C8 et n-C16.
	Carbotrap B Carbograph TD-1 Carbo-pack B	de n-C4 à n-C14	> 400	100	Plage étendue de COV comprenant des cétones, des alcools et des aldéhydes (point d'ébullition > 75°C) et tous les composés non-polaires se situant dans la plage de volatilité spécifiée. Plus gaz traceurs de perfluorocarbure.
Tamis moléculaires carbonés	Carbosieve TM S-III ou Carboxen TM1 000	de -60°C à 80°C	400	800	Convient aux composés ultra volatils tels que les hydrocarbures C3, C4, les haloformes volatils et les fréons.

Polymères poreux	Tenax TA	point d'ébullition de 100°C à 400°C de n-C6 à n-C26	350	35	Aromatiques, composés nonpolaires (point d'ébullition > 100°C) et composés polaires moins volatils (point d'ébullition > 150°C).
	Tenax GR	point d'ébullition de 100°C à 450°C de n-C7 à n-C30	350	35	Alkylbenzènes, PNA et Biphényles PolyChlorés en phase vapeur et comme pour Tenax TA ci-dessus.

II.4 Analyse des échantillons

Après le choix des tubes à adsorption appropriés pour le composé ou le mélange à échantillonner, l'analyse des composés adsorbés sur ces tubes est réalisée. La chaîne analytique comprend un thermo désorbeur (ATD) pour l'extraction et un chromatographe en phase gazeuse (GC) couplée à un détecteur (spectromètre de masse (MS) ou ionisation de Flamme (FID)) pour la séparation et l'identification.

II.4.1 Le thermodesorbeur

La thermodesorption est une méthode extractive très répandue dans le domaine de la qualité de l'air, comme en témoignent les protocoles des méthodes de référence (déjà détaillées dans le 1er titre). Elle est considérée comme une alternative fiable à la désorption par solvant.

L'appareillage type contient un mécanisme qui permet de maintenir les tubes à désorber pendant leur chauffage et une purge simultanée avec du gaz vecteur inerte. La température et la durée de désorption sont réglables, ainsi que le débit du gaz vecteur.

La désorption des composés de l'adsorbant se fera toujours à contre-courant du débit d'échantillonnage. Elle s'effectue en deux étapes nécessaires (Figure II.7) :

- Désorption primaire : la désorption des composés du tube et leur transfert vers un second piège (trap) froid qui contient un adsorbant sur lequel les composés vont s'adsorber de nouveau.
- Désorption secondaire : la désorption très rapide de ce trap, qui entraînera une injection flash en chromatographie, évitant ainsi une dispersion trop importante à l'injection qui serait présente si l'injection se faisait pendant la désorption du tube de prélèvement qui ne peut être chauffé que très lentement en raison de sa géométrie (migration lente des composés du tube).

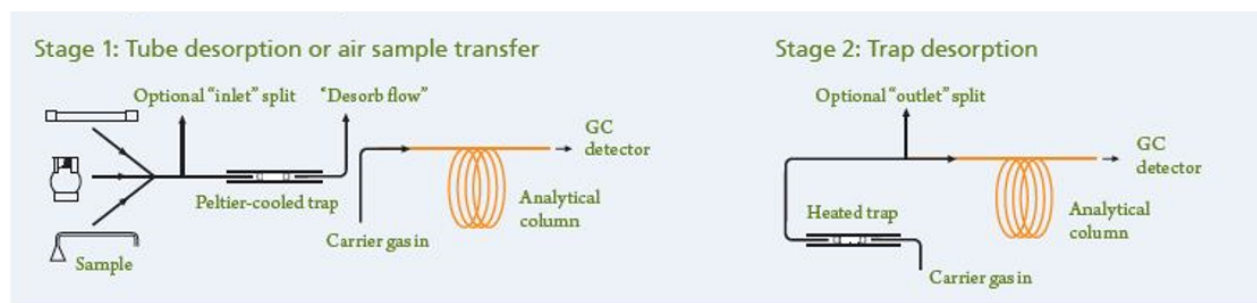


FIGURE II.7 – Principe schématique de la thermo désorption d'après le guide de Perkin Elmer.

II.4.2 Chromatographie en phase gazeuse

II.4.2.1 Principe d'une installation de CPG

Un appareil de CPG réunit dans un bâti unique, outre les trois modules classiques, injecteur, colonne et détecteur (Figure II.8). L'analyse débute à l'instant où une très petite quantité de l'échantillon est introduite, sous forme liquide ou gazeuse, dans l'injecteur qui a la double fonction de le porter à l'état de vapeur et de l'amener dans le flux gazeux en tête de la colonne. La phase gazeuse qui a traversé la colonne passe dans un détecteur avant de sortir à l'air libre [36].

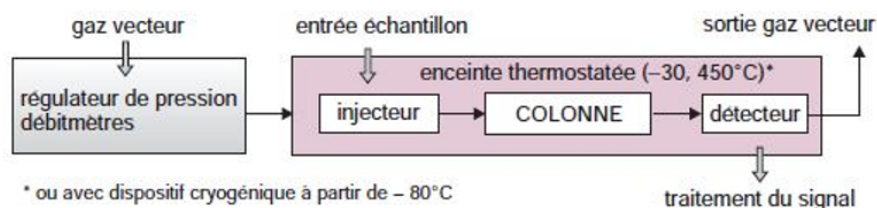


FIGURE II.8 – Schéma d'installation de CPG [36].

II.4.2.2 Détecteurs

◆ GC-FID :

Ce détecteur est l'un des plus utilisés pour la quantification des COV. La détection par ionisation de flamme consiste en la pyrolyse des composés organiques par une flamme obtenue par combustion d'hydrogène et d'air. Les analytes pyrolysés forment des ions collectés au moyen de deux électrodes entre lesquelles une différence de potentiel est appliquée. Un courant électrique est ensuite recueilli par un électromètre et enregistré. L'intensité du courant d'ionisation est directement proportionnelle au nombre d'ions formés.

La réponse du FID pour un composé est directement liée au nombre d'atomes de carbone que possède la molécule ainsi qu'à la nature des fonctions chimiques qu'elle possède [27].

◆ GC-MS :

La spectrométrie de masse est une méthode également très employée dans le domaine de l'analyse de l'air. Elle occupe souvent deux fonctions, soit elle est utilisée seule pour faire

de la quantification, soit en complément de la détection FID pour confirmer la présence des espèces.

Son principe de fonctionnement consiste à ioniser les molécules par une source à impact électronique (EI) dont l'énergie d'ionisation est fixée à 70 eV. Un faisceau d'électrons très énergétique généré par un filament qui va provoquer l'ionisation des molécules qui vont le traverser selon l'équation (II.14)



Le radical cation formé $M^{\bullet+}$ est appelé ion moléculaire, à partir de cet ion moléculaire, il est possible de générer d'autres fragments de masses inférieures. Sous l'effet d'un champ électrique les ions chargés vont être séparés en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Le détecteur va convertir le courant ionique en signal électrique [27].

II.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de connaître le principe de deux techniques d'échantillonnage, les conditions météorologique qui influent sur les performances de prélèvement, les critères de choix des adsorbants pour piéger les COV ainsi que le principe de la désorption thermique automatique (ATD) couplée à un capillaire la chromatographie en phase gazeuse (GC) et les détecteurs (MS/FID).

Chapitre III

Analyse géostatistique

III.1 Introduction

L'interpolation a pour but d'obtenir une information spatiale continue sur la qualité de l'air à partir de mesures ponctuelles de concentrations. Elle met en œuvre des algorithmes mathématiques ou probabilistes afin d'estimer les concentrations de polluants entre les points d'échantillonnage [37].

Il existe de nombreuses méthodes d'interpolation parmi lesquels il faut faire un choix.

Nous distinguerons deux familles :

- Les méthodes d'interpolation classiques basées sur des algorithmes purement mathématiques.
- Les méthodes d'estimation géostatistiques qui s'appuient sur une modélisation probabiliste du phénomène étudié [38].

Les méthodes classiques ignorent la structure spatiale de la variable avec le risque d'aboutir à des cartes peu réalistes. Quant à l'approche géostatistique, et notamment la méthode du krigeage, prend en considération la structure de dépendance spatiale des données afin de minimiser l'erreur de prédiction.

Pour ces raisons, nous avons opté pour l'approche géostatistique, de plus l'interpolation par krigeage est considérée comme la méthode optimale d'interpolation pour les phénomènes environnementaux [39].

La mise en œuvre de la méthode de krigeage passe par une étape d'analyse des données (variographie), elle est destinée à décrire la structure spatiale de la variable régionalisée.

La géostatistique présente donc deux phases, elles seront détaillées dans le présent chapitre.

III.2 Généralités sur la géostatistique et notion de variable régionalisée

La géostatistique constitue une branche très importante de la statistique spatiale. Il s'agit d'une application des méthodes d'analyse probabiliste à l'étude de phénomènes corrélés dans l'espace appelés phénomènes régionalisés [37]. On suppose que le phénomène régionalisé (le phénomène étudié, corrélé dans l'espace) peut être décrit par la donnée d'une fonction aléatoire Z appelée variable régionalisée, définie dans un champ. Très souvent, elle a un comportement irrégulier, aléatoire, rendant la prévision incertaine, d'où la nécessité d'étudier ce comportement, et d'en dégager la structure.

Cet aspect erratique de la variable régionalisée et l'existence d'une certaine structure spatiale sont traduits par la notion de fonction aléatoire.

Dans notre cas cette fonction représente la concentration du polluant, elle est connue dans les points d'échantillonnage.

Le problème qui se pose est que la variable régionalisée est observée qu'une seule fois à un endroit précis. En d'autres termes, nous n'avons qu'une seule réalisation de la variable aléatoire, ce problème ne concerne pas la quantité d'information disponible mais le fait que l'on essaie de décrire un phénomène unique, qui ne se répète pas, à l'aide de lois de probabilités [39].

La géostatistique consiste donc à étudier les phénomènes corrélés dans l'espace, au moyen d'un outil probabiliste : " la théorie de variables régionalisées ", le but initial étant d'estimer la répartition de ces variables régionalisées dans un espace connu, on cherche alors à prévoir une quantité qui dépend de la variable en dehors des points de données [40].

III.3 Analyse de la structure spatiale (Variographie)

III.3.1 Stationnarité

Trois acceptions de la stationnarité sont utilisées en géostatistique :

- La stationnarité stricte,
- La stationnarité au second ordre,
- La stationnarité intrinsèque.

III.3.1.1 Stationnarité stricte

La stationnarité stricte renvoie directement à la loi de probabilité du processus. Il y a stationnarité stricte si en se déplaçant par translation, toutes les caractéristiques de la fonction aléatoire restent les mêmes.

Formellement la distribution jointe des $Z(x_i)$ est la même que celle des $Z(x_i+h)$, h indiquant une translation par rapport à la position initiale. Cette forme de stationnarité n'est pas opérationnelle, et très restrictive [41].

III.3.1.2 Stationnarité du second ordre

Nous posons comme hypothèse que la variable régionalisée est stationnaire, concrètement cela veut dire que deux paires de points espacés d'un même vecteur ont des caractéristiques (moyenne et covariance) semblables [39]. Ou encore, la variable régionalisée ne dépend pas de sa position dans l'espace, elle garde les mêmes caractéristiques.

Une fonction aléatoire est dite stationnaire d'ordre II si [42] :

- L'espérance mathématique existe et elle est constante :

$$E(Z(x)) = m, \forall x \quad (\text{III.1})$$

- La covariance pour chaque couple existe et ne dépend que de l'interdistance (h)

$$Cov(h) = E(Z(x)), Z(x+h) = m^2, \forall x \quad (\text{III.2})$$

III.3.1.3 Stationnarité intrinsèque

Cette hypothèse permet de dire que la variabilité entre les valeurs prises en deux points différents ne dépend que de la distance entre ces points [39]. Une fonction $Z(x)$ est dite intrinsèque si :

- L'espérance mathématique existe et ne dépend pas du point d'implantation x :

$$E(Z(x)) = m, \forall x \quad (\text{III.3})$$

- Pour tout vecteur h , l'accroissement $[Z(x+h) \sim Z(x)]$ a une variance finie qui ne dépend pas de x :

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} var[Z(x+h) - Z(x)] = \frac{1}{2} E[Z(x+h) - Z(x)]^2 \quad (\text{III.4})$$

Toute fonction aléatoire stationnaire d'ordre deux est également intrinsèque (la réciproque est fausse). La fonction la plus utilisée en géostatistique pour décrire la continuité spatiale est le variogramme. La continuité spatiale est réalisée lorsque les valeurs prises entre deux sites proches l'un de l'autre sont similaires [39].

III.3.2 Le variogramme

Le variogramme est un outil fondamental en géostatistique pour analyser et modéliser la structure spatiale de la variable régionalisée.

III.3.2.1 Notion de variogramme

D'après Marcotte (cours de «géostatistique minière »), la nature n'est pas entièrement imprévisible.

Deux observations situées l'une près de l'autre devraient en moyenne se ressembler davantage que deux observations éloignées. La différence entre les valeurs prises par deux variables aléatoires est $Z(x) - Z(x+h)$, ces deux valeurs de la propriété sont distantes du vecteur h .

Pour comparer ces deux valeurs on utilise la variance entre les observations de ces deux sites, notée S^2 , elle est par définition égale à :

$$S^2 = [Z(x) - \bar{Z}]^2 + [Z(x+h) - \bar{Z}]^2 \quad (\text{III.5})$$

Avec \bar{Z} la moyenne entre les deux observations. A partir de l'équation précédente, on peut obtenir une autre expression de S^2 :

$$S^2 = \frac{1}{2}[Z(x) - Z(x+h)]^2 \quad (\text{III.6})$$

Si on considère maintenant "n" couples distants de la même distance "h", la moyenne de ces "n" variances s'écrit :

$$S^2 = \frac{1}{2n} \sum_{k=1}^n [Z(x) - Z(x+h)]^2 \quad (\text{III.7})$$

Cette variance devrait être plus petite lorsque les points sont rapprochés (les valeurs se ressemblent plus en moyenne) et plus grande lorsque les points sont éloignés. On appelle variogramme la demi-variance de cette différence [39].

III.3.2.2 Intérêt du variogramme

La théorie des variables régionalisées a permis de définir l'intérêt de cette notion simple et les conditions de sa généralisation [43]. Cette théorie montre que le variogramme est défini pour toute fonction aléatoire intrinsèque et dépend uniquement de l'interdistance h contrairement à la fonction de covariance qui ne l'est que pour une fonction aléatoire stationnaire d'ordre 2 et qui demande l'estimation préalable de l'espérance mathématique, la fonction du variogramme est donc plus simple à estimer de plus qu'elle n'est pas biaisée par la moyenne.

En étudiant l'évolution du variogramme en fonction de la distance "h" séparant des couples d'observation, on peut analyser la façon dont se détériore l'information acquise en un point au fur et à mesure que l'on s'éloigne de ce point [44, 45].

III.3.2.3 Propriétés du variogramme

Le variogramme est une fonction de h, croissante et souvent caractérisé par trois paramètres (Figure III.1) qui sont :

- **L'effet pépite** : il s'agit de la valeur de la semi-variance pour une distance nulle. L'écart à l'origine est qualifié d'effet de pépite, et sa présence indique une absence partielle de corrélation entre les valeurs prises en deux sites très proches. C'est-à-dire qu'il y a une faible ressemblance entre les valeurs régionalisées très voisines.
- **Le palier** : valeur de la semi-variance à partir de laquelle le variogramme ne croît plus [40].
- **La portée** : distance où deux observations ne se ressemblent plus du tout, leur covariance est nulle [39]. C'est la distance à partir de laquelle le palier est atteint [40].

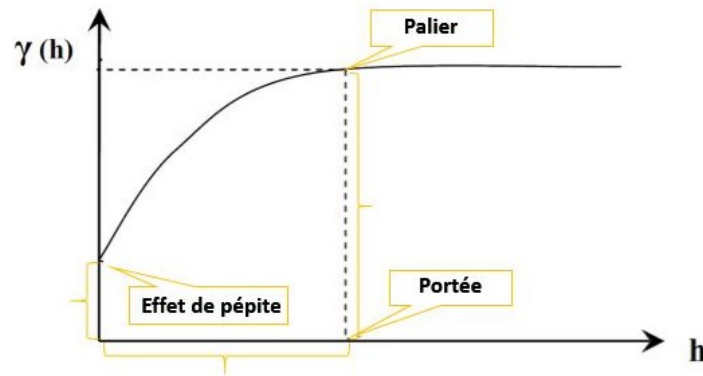


FIGURE III.1 – Schéma type d'un variogramme théorique.

III.3.2.4 Variogrammes usuels

La littérature géostatistique propose de nombreuses fonctions qui satisfont les propriétés du semi-variogramme, ces fonctions paramétrées doivent permettre de décrire les différentes composantes (portée, palier, pépité) et gérer le comportement de la fonction à l'origine [41]. Quelques modèles sont représentés dans la figure III.2 :

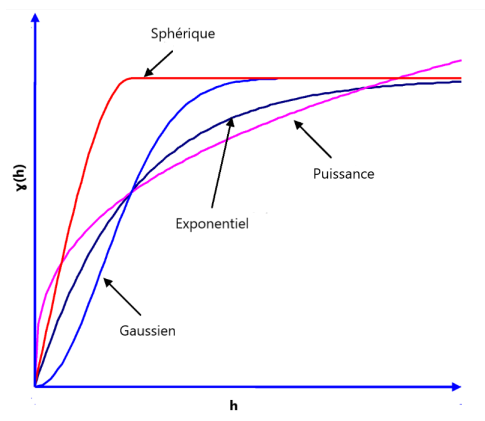


FIGURE III.2 – Principaux modèles de variogrammes.

III.3.2.5 Ajustement d'un variogramme

Pour pouvoir utiliser les variogrammes empiriques dans les modèles géostatistiques, il faut au préalable les ajuster à des modèles théoriques ayant des formes analytiques bien définies [41]. Ce qui permet d'en résumer les principales caractéristiques.

Ces fonctions doivent présenter deux qualités [46] : rendre compte le mieux possible de l'information du variogramme expérimental ainsi que satisfaire les conditions théoriques (elles doivent être "Semi-Positives").

L'ajustement se fait par l'emploi d'un certain nombre de modèles autorisant essentiellement deux types [45–47] :

A) **Modèles croissants non bornés :**

— Modèle linéaire :

$$\gamma(h) = C_0 + bh \quad (\text{III.8})$$

Avec :

C_0 : L'ordre à l'origine,

b : la pente de la droite,

h : distance séparant les points.

— Cas particulier du linéaire :

$$\gamma(h) = C_0 \quad (\text{III.9})$$

C'est le cas d'un variogramme plat appelé pépitique.

— Fonction puissance :

$$\gamma(h) = C_0 + bh^\alpha \quad (\text{III.10})$$

$$0 < \alpha < 2$$

Avec :

b : la pente de la droite,

α : un coefficient fixant la forme de la courbe.

B) Modèles croissants bornés :

— Modèle sphérique :

$$\gamma(h) = C_0 + C[3h/2a - 1/2(h/a)^3] \quad \text{si } h < a \quad (\text{III.11})$$

$$\gamma(h) = C_0 + C \quad \text{si } h > a \quad (\text{III.12})$$

Avec :

C_0 : l'ordre à l'origine,

C : est le palier moins l'ordonnée à l'origine,

a : la portée.

— Modèle exponentiel :

$$\gamma(h) = C_0 + C[1 - \exp(-h/r)] \quad (\text{III.13})$$

Avec :

C_0 : l'ordre à l'origine,

r : paramètre de la distance égale environ le tiers de la portée.

III.3.2.6 Validation du modèle

Cette étape sert à vérifier le choix du modèle de variogramme utilisé afin de satisfaire l'utilisation du krigeage, on peut procéder de deux manières :

- Soit par la fonction qui s'ajuste le mieux aux points expérimentaux du variogramme [48]. Pour cela, on procède par le calcul des écarts entre les points expérimentaux du variogramme et les fonctions d'ajustement. L'importance de ces écarts peut être quantifiée par leur moyenne quadratique [49, 50].
- Soit par validation croisée, elle consiste à éliminer temporairement un point de l'ensemble des données puis à estimer sa valeur par krigeage à l'aide des données restantes et du modèle de variogramme qui a été ajusté. Cette opération est répétée pour tous les points. Elle fournit des critères statistiques de sélection dans le choix d'un modèle de variogramme [39].

III.4 Approche géostatistique : le krigeage

III.4.1 Définition du krigeage

Le terme de krigeage est dû à Georges Matheron, et fait référence aux travaux pionniers de Danie Krige, ingénieur sud-africain [41]. Il s'agit d'une méthode de prédiction qui prend en compte l'information fournie par le variogramme pour définir un estimateur (Z^*) d'une variable régionalisée (Z) en un point quelconque du champ à partir des mesures observées $Z(x)$.

Il fournit ensuite un indicateur de la précision de l'estimation faite à travers une variance d'estimation [46, 51].

III.4.2 Types de krigeage

A) Le krigeage ordinaire :

Dans ce type de krigeage, la valeur moyenne n'est pas connue.

Supposons que Z est intrinsèquement stationnaire, que son variogramme $\gamma(h)$ est connu mais que sa moyenne m est inconnue.

On dispose d'un ensemble de données $Z = [Z(x_1), \dots, Z(x_i), \dots, Z(x_N)]^t$, on veut prédire la valeur de Z en un point inobservé et calculer $Z^*(x_0)$. L'estimateur du krigeage ordinaire va être défini comme une combinaison linéaire des observations [39] :

$$Z^*(x_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i) \quad (\text{III.14})$$

Où :

n : le nombre de points expérimentaux pris en compte dans l'estimation,

λ_i : le poids affecté au point expérimental x_i .

Les valeurs des poids λ_i sont nécessaires pour résoudre le système d'équations, pour cela il faut introduire des conditions d'optimisation [46, 51] :

— Non biaisée : c'est un choix selon lequel l'erreur moyenne doit être nulle.

$$E[Z^*(x) - Z_0(x)] = 0 \quad (\text{III.15})$$

— Variance d'estimation minimale :

$$\text{Var}[Z^*(x) - Z_0(x)]_{\text{minimale}} \quad (\text{III.16})$$

La variance d'estimation est indicatrice de la précision des estimations faites : d'autant qu'elle soit grande, l'estimation est moins précise [50]. Le calcul du poids affecté à un point observé ne dépend pas de la valeur de la variable étudiée en ce point, il dépend uniquement de la structure spatiale de la variable relevée par le variogramme et de la distance géographique du point observé au point estimé [49].

B) Le krigeage en bloc :

Il est considéré comme une simple extension du krigeage ordinaire. Au lieu de faire une estimation en un point, l'estimation porte sur la valeur moyenne d'une propriété sur une surface. Cette technique est utilisée pour estimer des stocks [46].

C) Le Krigeage d'indicatrice :

Il permet de traiter des variables nominales ou qualitatives ordonnées. C'est une approche non paramétrique reposant sur une transformation préalable de la variable étudiée en indicatrice prenant la valeur 0 et 1 selon des seuils choisis de la variable [46, 52].

D) Le Co-Krigeage :

Il est possible d'améliorer les estimations obtenues par krigeage en ajoutant à la variable à estimer, l'information fournie par d'autres variables (variables secondaires)[28], il est utilisé lorsqu'il existe une corrélation entre deux variables.

E) Le Krigeage disjonctif :

Il cherche à trouver la prévision optimale de la forme $\sum_{i=1}^n f_i(Z(x_i))$, soit une combinaison linéaire de fonctions des données plutôt que des données elles mêmes [53]. Ce type de krigeage, d'un niveau mathématique élevé, est dû à Matheron (1976).

III.5 Modélisation de la structure spatiale

Après avoir estimé la valeur de la variable étudiée en tout point du domaine, il devient facile de tracer la carte d'estimation de la propriété. Le résultat est une production cartographique d'estimations au niveau de chaque point d'une grille régulière recouvrant la zone d'étude (Figure III.3). Par conséquent, plus le nombre de localisations estimées est élevé, plus la carte prendra l'apparence d'une surface lisse.

La cartographie peut finalement représenter le livrable final d'une étude SIG (Systèmes d'Information Géographique). C'est un outil adapté de synthèse et de communication de résultats issus d'analyses spatiales [38].

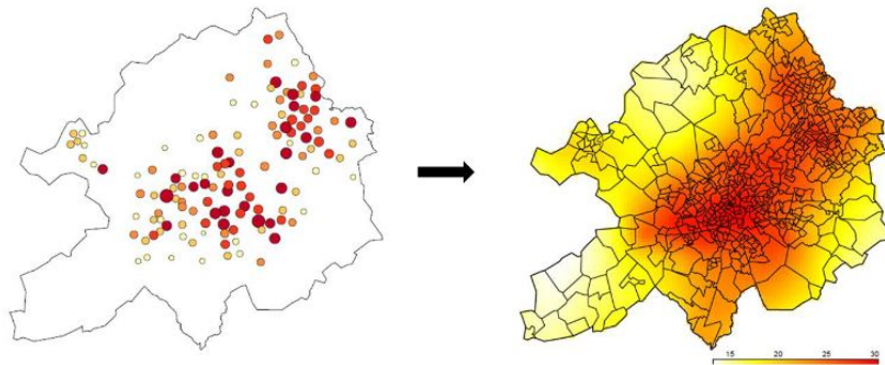


FIGURE III.3 – Exemple de cartographie (logiciel ArcGIS).

III.6 Conclusion

La qualité de l'estimation et l'appréciation de sa précision reposent uniquement sur le modèle variographique utilisé, car la fonction variographique tient compte à la fois de la géométrie des données, des caractéristiques de la régionalisation et de la précision de l'estimation.

Par conséquent, le choix du modèle est très important.

Cette approche dite « probabiliste » peut répondre à la problématique d'étude des effets sanitaires à long terme de la pollution atmosphérique, néanmoins, elle présente certaines limites [54] :

- Elle ne donne pas la possibilité de restituer véritablement la variabilité des conditions météorologiques influant sur la distribution de la pollution.
- Pour être fiable, cette approche nécessite de disposer d'un échantillon de points de mesures suffisamment fourni et d'une assez bonne représentativité des différents milieux de mesures des polluants (urbain, périurbain, rural...).

Chapitre IV

Méthodologie expérimentale

IV.1 Introduction

Le présent chapitre comporte la présentation de l'ensemble du matériels et des méthodes utilisés dans notre étude. L'objectif de ce travail est, dans un premier lieu, d'étudier le niveau de la pollution de l'air par les composés organiques volatils au niveau de la zone industrielle de Rouiba-Reghaia. Pour cela, nous avons effectué deux campagnes de mesures :

- Durant la première campagne, nous avons utilisé la technique du prélèvement passif, avec préconcentration des COV sur des tubes adsorbants (selon la norme NF EN ISO 16017-2 Octobre 2003) afin d'évaluer quantitativement les BTEX, et qualitativement d'autres COV. Nous allons aborder les paramètres opératoires qui ont été appliqués, depuis le conditionnement des tubes jusqu'à leur thermodésorption et analyse selon la méthode US-EPA TO-17.
- Dans la seconde campagne, nous avons utilisé un appareil portable de surveillance de la qualité de l'air pour mesurer les teneurs en composés organiques volatils totaux (COVT) et le formaldéhyde (HCHO).

IV.2 Description de la zone d'étude

La zone industrielle Rouiba-Réghaïa est l'un des plus importants sites d'activités du pays. Elle s'étale sur une superficie de 1000 ha à 25 Km à l'Est d'Alger. Créée en 1957 [55], cette zone arbitre des établissements industriels dès 1959-1960 [56]. C'est l'une des plus importantes zones du pays, qui regroupe 242 entreprises (163 privées et 79 publiques) [57].

Elle est bornée au nord, par la route nationale 5 et au sud, par la départementale 11. Son réseau routier comprend deux voies d'axe de 30 m de large auxquelles se ramifie un jeu de bretelles routières [58].

Elle est caractérisée par une pluviométrie comprise entre 600 et 800 mm, répartis entre deux périodes, d'octobre à avril avec un maximum de 103 mm et une période relativement sèche allant de mai jusqu'à septembre. Cette zone appartient à l'étage bioclimatique subhumide à hiver doux et relativement pluvieux. La température moyenne annuelle est de 19°C, pour un minimum de 5 à 10°C en hiver et une moyenne maximale située entre 24 et 32°C en été [59]. L'image de Google Earth (Figure IV.1) représente la zone industrielle Rouiba-Reghaia.

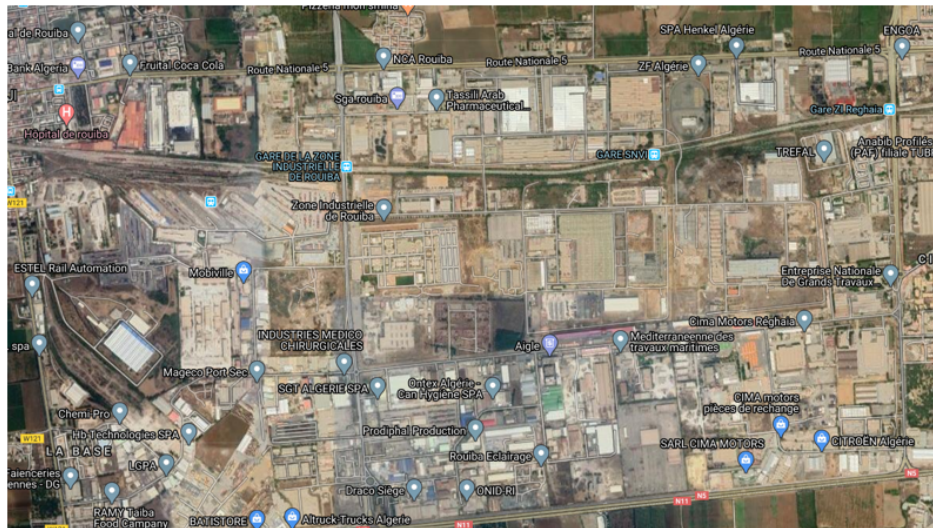


FIGURE IV.1 – Représentation géographique de la zone d'étude.

IV.3 Matériels et Méthodes

- Pour l'étude des COV nous avons utilisé les équipements suivants :
 1. 10 Tubes de type Air Toxic compatibles avec l'unité de thermodésorption,
 2. Thermodésorbéur pour l'extraction et l'injection des COV,
 3. Un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une colonne adaptée à leur séparation,
 4. Un détecteur spectromètre de masse pour déterminer les différents composés organiques volatils ainsi pour quantifier les BTEX,
 5. Clefs plates 1/2", 9/16" pour l'ouverture et la fermeture des tubes et du papier aluminium pour l'emballage.
- Pour la mesure quantitative in situ des COVT et HCHO nous avons utilisé l'appareil Life-Basis.

IV.3.1 Échantillonnage passif des COV par les tubes Air Toxic

Nous avons opté pour des tubes Air Toxic (Figure IV.2) de la société Perkin Elmer, réutilisables en acier inoxydable, dont la longueur est de 88,9 *mm*, le diamètre extérieur est de 6,35 *mm* et le diamètre intérieur est de 4,8 *mm*.

Ce tube est composé de trois différentes plages d'adsorbants : 35 *mm* de CarboxenTM 1000 et de 10 *mm* de CarbosieveTM S III ou de CarbopackTM B et de 10 *mm* de CarboxenTM 1000 *mm* (ces adsorbants sont recommandés pour l'échantillonnage des COV) séparés par 3 *mm* de la laine de verre ou de quartz. Sur chaque tube un code gravé permettant son identification.

Les tubes utilisés dans le cadre de ce travail répondent aux défis présentés par les réglementations industrielles actuelles, y compris les normes courantes de l'EPA pour la surveillance de l'air.



FIGURE IV.2 – Tube de type Air Toxic.

IV.3.1.1 Conditionnement des tubes de prélèvement

Avant chaque utilisation, les tubes sont conditionnés à une température égale ou légèrement supérieure à la température de désorption analytique : 260°C, pendant 45 *min* sous un flux d'hélium (He) (Figure IV.3).

A part afin d'éviter leur contamination, nous avons placé les tubes aux sens inverse pour que le courant de gaz vecteur soit dirigé vers l'extrémité arrière du tube de prélèvement par diffusion. Après régénération, nous avons fermé les tubes avec des bouchons filetés métalliques comportant des raccords à bague en PTFE (Polytétrafluoroéthylène). Le serrage manuel des bouchons est complété par un huitième de tour de clef.

Les tubes sont ensuite conservés dans un réfrigérateur à 5°C à l'abri de toute pollution.

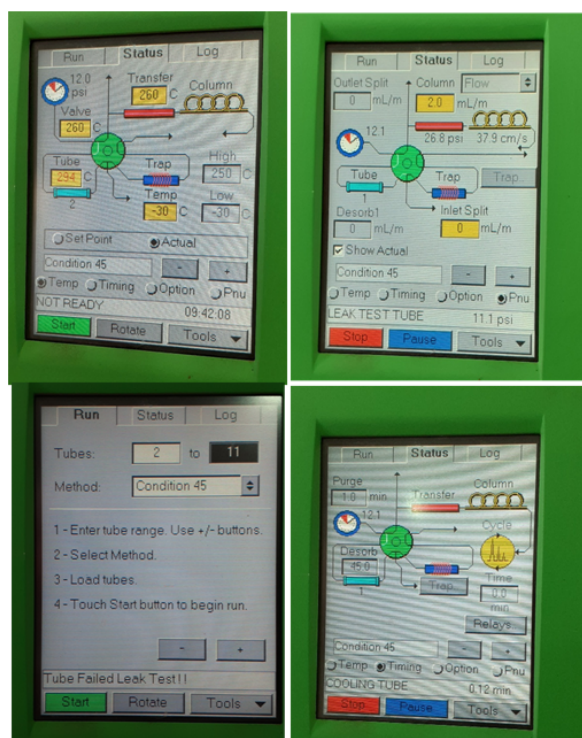


FIGURE IV.3 – Choix des paramètres de conditionnement sur l'écran tactile de l'ATD.

Les conditions opératoires du conditionnement sont regroupées dans le tableau IV.1 :

Tableau IV.1 – Les conditions opératoires de conditionnement des tubes de type Air Toxic.

	Température de la vanne	260°C
	Durée total du conditionnement	45 min
Désorption primaire	Débit du gaz vecteur	20mL.min ⁻¹
	Température de piège	-30°C
	Inlet split	5mL.min ⁻¹
	Durée de désorption1	10 min
	Vitesse de désorption	40°C/s
Désorption secondaire	Débit de gaz vecteur	2mL.min ⁻¹
	Température du piège	250°C
	Outlet split	10mL.min ⁻¹
	Durée de la désorption	10min

IV.3.2 Analyse des COV par ATD-GC-MS

Les principales étapes de l'analyse des COV sont :

- Purgeage à sec le tube absorbant avec un gaz inerte et sec avant l'analyse pour éliminer la vapeur d'eau et l'air. Le tube absorbant peut être maintenu à des températures supérieures à la température ambiante pour la purge à sec,
- Désorption thermique du tube absorbant (désorption primaire),
- Recentrage de l'analyte sur un piège secondaire,
- Désorption rapide du piège et injection / transfert d'analytes cibles dans le chromatographe en phase gazeuse (désorption secondaire),
- Séparation des composés par chromatographie en phase gazeuse capillaire à haute résolution,
- Mesure par spectrométrie de masse (SM).

La chaîne analytique et le schéma de l'appareil ATD-GC-MS 650 Perkin Elmer sont représentés dans la figure IV.4 :

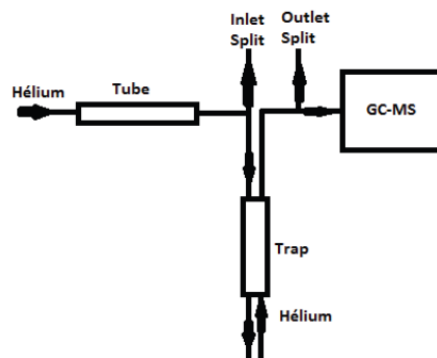
IV.3.2.1 L'extraction thermique des COV

L'extraction des COV a été effectuée à l'aide d'un thermodesorbeur (Automated Thermal Desorber TurboMatrix65), commercialisée par Perkin Elmer. Ce dernier est composé d'un carousel supportant 50 tubes à un mode d'introduction directe et automatique (Figure IV.5).

Sa capacité de désorption à haute température permet la détermination des analytes jusqu'aux hydrocarbures n-C44 [60]. Ce thermodesorbeur se caractérise par un système de refroidissement électronique du piège à (-30°C) élimine l'utilisation de cryogène liquide, permettant de piéger des gaz comme l'éthane, l'éthylène et l'acétone, avec l'avantage supplémentaire de réduire les coûts de fonctionnement et un contrôle automatique des fuites [60].



(a)



(b)

FIGURE IV.4 – (a) La chaîne analytique ATD GC-MS (b) Schéma ATD-GC-MS 650 Perkin Elmer [29].

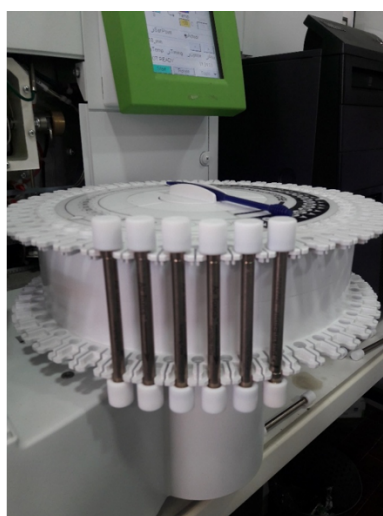


FIGURE IV.5 – Perkin Elmer Thermal Désorbeur TurboMatrix™650.

Pour l'unité de l'ATD, en premier lieu nous avons remplacé rapidement les bouchons métalliques par les bouchons en téflon adaptés au désorbeur thermique, puis les tubes Air Toxic sont placées sur la carousel (dans la 1ère position, un tube blanc est placé pour vérifier l'éventuelle présence de fuites). En s'assurant que la direction de la flèche du tube soit dirigé vers le bas. Le programme adéquat avec le type de tube est ensuite sélectionné sur l'écran ainsi que le nombre d'échantillons à analyser.

Le tableau IV.2 regroupe les conditions de désorption thermique :

Tableau IV.2 – Paramètres d'utilisation de l'ATD.

		T(°C)	Débit(L.min ⁻¹)	Pression (psi)	Vitesse de désorption (°C.min ⁻¹)	Durée (min)
La vanne		260	-	-	-	-
Ligne de transfert vers le GC		260	-	-	-	-
Purge		-	1L.min ⁻¹ de N ₂ pour éliminer H ₂ O (l'humidité) et O ₂	-	-	-
Test de fuites (N ₂)		-	-	11 psi (pression pneumatique)	-	-
Désorption primaire	Désorp1	-	2	-	40	10
	Piège(trap)	-30	-	-	-	-
	Inlet split	-	5	-	-	-
Désorption secondaire	Désorp2	250	20	-	-	10
	Piège(trap)	250	-	-	-	-
	Outlet split	-	5	-	-	-

Dans la désorption primaire, les COV sont désorbés sous l'effet d'une augmentation de température atteignant (260°C). Puis ils sont transportés par le gaz vecteur (He) avec un débit de désorption de 20mL.min⁻¹. Ce débit de gaz vecteur permet également de diluer les échantillons piégés avant leur arrivée dans le piège.

L'hélium chargé est ainsi transféré vers le piège froid de (-30°C) pendant 10 min (Figure IV.6). Le refroidissement du piège est assuré par un système à effet Peltier.

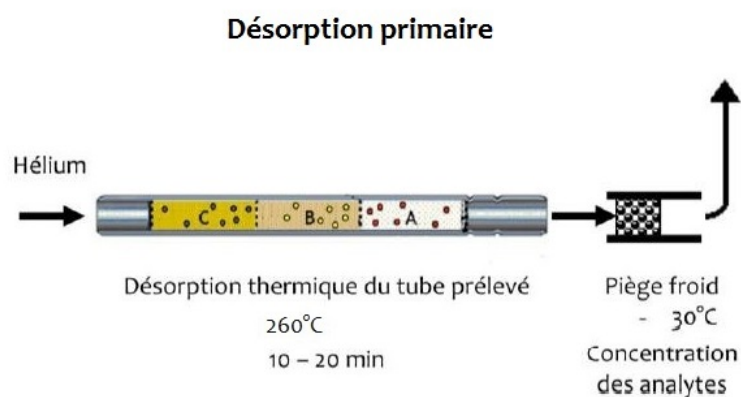


FIGURE IV.6 – Désorption des échantillons prélevés.

Afin d'éviter les artefacts chromatographiques dus à l'oxydation thermique de l'adsorbant ou de la phase stationnaire du chromatographe en phase gazeuse, l'air automatiquement purgé du tube.

La quantité de COV prélevée dans le tube n'est pas toujours transférée en totalité : si celle-ci est trop importante, une fuite contrôlée (Inlet Split) est introduite entre le tube et le piège pour transférer une partie des analytes seulement.

Une augmentation de température est appliquée sur le piège, elle passe de (-30°C) à (250°C) avec une vitesse : $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et un débit de $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure IV.7).

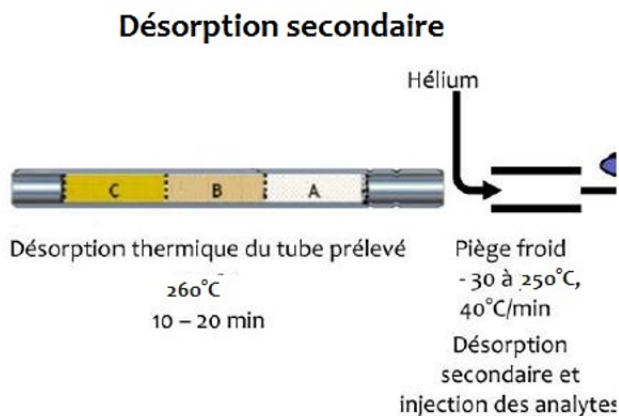


FIGURE IV.7 – Chauffage du piège et transfert vers la colonne GC.

La quantité restante est transférée vers la colonne et éliminée à la sortie du piège (l'Outlet split). Une haute température (trap hold) est fixée pendant 10min dans le piège afin d'assurer la désorption totale des composés.

Cette étape de chauffage « flash » est une préparation pour l'étape d'injection des composés vers la colonne chromatographique par l'intermédiaire de la ligne de transfert en silice désactivée chauffée à 260°C .

IV.3.2.2 L'identification des COV par GC-MS

Après la désorption des COV, ils sont transférés vers GC-MS. Cette chaîne analytique est équipée d'un chromatographe de type (Claru680), commercialisé par la société Perkin Elmer.

Sa phase stationnaire est une silice fondue de type (Rtx-VMS) de 60m de longueur $0,25\text{mm}$ de diamètre extérieur $1,4\mu\text{m}$ épaisseur de film de phase (Figure IV.8). Cette colonne est apolaire appropriée pour la séparation des COV étudiés.

Après séparation, à la sortie de la colonne, les différents produits sont identifiés par spectrométrie de masse qui est un détecteur quadripolaire (Mass Spectrometer ClarusSQ 8), il est capable de balayer de 35 à 300 ampères toutes les secondes (l'appareil étant exploité en mode Scan). Il est équipé aussi d'un détecteur à capture d'électrons ECD à impact électronique, cette source a été obtenue avec une énergie électronique de 70eV pour générer des fragments de masse.

Ce chromatographe a été connecté à un ordinateur équipé d'un logiciel « TurboMass version 6.1.0 ».

Les spectres de masse et les données de rétention ont été comparés avec ceux des composés de référence (sauvegarder dans une base des données) telle que toutes les substances identifiées étaient quantifiées à l'aide de leurs propres facteurs de réponses.



FIGURE IV.8 – La phase stationnaire de la chromatographie : colonne Rtx-VM.

Les conditions opératoires de la GC-MS sont répertoriées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 – Conditions opératoires de la GC-MS.

Paramètres de la chaîne	Taux d'échantillonnage : 1,5625 pts/s
	Durée de fonctionnement : 45.00 min
Méthode d'échantillonneur automatique	Capacité de la seringue 5.0 μL
	Volume d'injection : 1 μL
	Pompes de prélèvement : 6
	Lavage/flacons à déchets : 1
Gaz vecteur (He)	N06 de pureté = 99,9999%
	Débit d'hélium : 2 $mL \cdot min^{-1}$
	Pression d'hélium : 6 à 7 bars
	Facteur d'élution des composés piégés : 50 fois
Température de la ligne de transfert vers le SM	260°C
Programme de four	La température initiale est maintenue à 40°C pendant 2 min et augmentée ensuite jusqu'à 90°C à une vitesse 5°C.min ⁻¹ pour une durée de 10 min, pour être finalement fixée à 240°C pendant 10 min avec une vitesse de 10°C.min ⁻¹ .

IV.3.3 Détermination temps de rétention et les courbes d'étalonnage des BTEX

L'analyse quantitative de ces composés a été réalisée par étalonnage externe. A cet effet il a été procédé à la préparation de tubes passifs étalons par le biais d'un dopage via des solutions étalons de BTEX. Des solutions liquides de référence, à différentes concentrations, sont préparées dans des gammes adaptées en adéquation avec les atmosphères étudiées (10 $\mu g \cdot mL^{-1}$).

L'étalonnage s'effectue alors en transférant de 1 μL des solutions préparées vers le tube d'adsorbant.

La concentration de chaque composé a été identifiée par des courbes d'étalonnage (Annexe 1).

Les temps de rétention sont également établis en comparant les temps de rétention des étalons injectés et ceux des analytes dans les mêmes conditions de fonctionnement.

Le tableau IV.4 résume les temps de rétention pour chaque composé identifié.

Tableau IV.4 – Temps de rétention des BTEX.

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylènes
Temps de rétention (min)	10,70	14.98	20.68	21.46

IV.3.4 Analyseur portable de la qualité de l'air Life-Basis

L'équipement est un analyseur spécifique à la détection de la qualité de l'air avec une grande précision (Figure IV.9). Ce dernier est capable de mesurer en temps réel cinq polluants atmosphériques qui sont PM 2.5, PM 1.0, PM 10, formaldéhyde (HCHO) et composés organiques volatils totaux COVT.

Description :

- Dimension du produit : 162*70*43 mm
- Capacité de la batterie : 2000 mAh Batterie au Lithium
- Entrée : 5.0V
- Température de charge : -10 – 45°C
- Température de stockage : -20 – 50°C

Gamme de test :

- HCHO : 0-1,999 mg/m³
- COVT : 0-9,999 mg/m³



FIGURE IV.9 – Moniteur de qualité de l'air Life-Basis.

IV.4 Choix des sites et campagnes de mesures

Afin d'évaluer l'impact des activités industrielles et du trafic automobile sur la qualité de l'air dans la zone d'étude, le choix s'est porté sur deux types de sites : les sites de station trafic (de proximité automobile) et les sites proches des activités industrielles.

La zone d'étude choisie est considérée comme la plus grande zone industrielle de la wilaya d'Alger et donc certainement la plus exposée aux émissions atmosphérique et en particulier les COV.

IV.4.1 Première campagne

◆ Période et site d'échantillonnage

Cette campagne d'échantillonnage a été réalisée le 08 mars 2020. Des tubes passifs de type Air Toxic ont été utilisés pour le prélèvement des COV. Selon l'objectif fixé, ils ont été répartis sur plusieurs emplacements différents (Figure IV.11), en tenant compte les conditions d'accessibilité, le risque de vol et la typologie du site (trafic routier ou industrielle).

Avant chaque installation, nous avons enregistré dans un registre le code gravé sur le tube et son point géographique. Ensuite, ces tubes ont été placés sur des lampadaires ou poteaux à une hauteur de plus de 3 m afin d'éviter le risque de vandalisme.

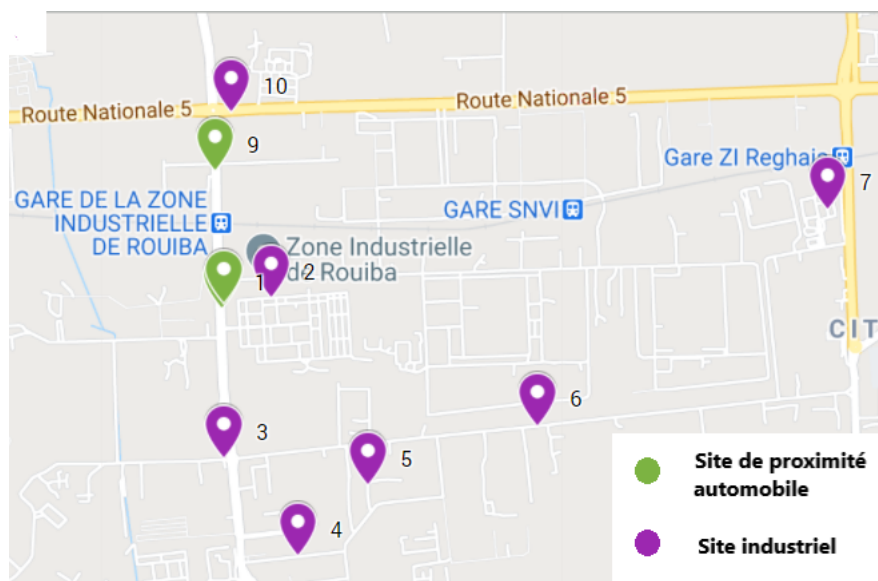


FIGURE IV.10 – Localisation des sites d'échantillonnage (première campagne).

Le tableau IV.5 regroupe l'ensemble des informations liées aux caractéristiques des sites de prélèvement (typologie), durées de prélèvement et coordonnées géographiques.

Tableau IV.5 – Emplacement des sites et durée d'échantillonnage (Première campagne).

N° du site	Typologie du site	Type d'activité	Code	Coordonnées	Durée
1	Axe routier	-	H0221315	36.730389, 3.301517	07 :01
2	Pieces de rechange AMS-MB	distributeur de produits Mercedes Benz	H0227904	36.730799, 3.303805	06 :51
3	Generic Lab	Produits pharmaceutiques	H0227925	36.724336, 3.301684	06 :35
4	SARL CGM Carreaux	Production de céramique	H0221771	36.720827, 3.30734	06 :49
5	Lad Pharm	Produits pharmaceutiques	H0220033	36.723311, 3.308540	06 :38
6	SNVI- CIR	fabrication d'équipements industriels : Benzes, Semi-remorques et équipements de lutte contre l'incendie.	H0209185	36.725505, 3.316472	06 :05
7	GTP/ Lind Gas	Production de gaz médicaux et industriels	H0226921	36.731017, 3.327630	05 :50
8	Axe routier 2	-	H0221396	36.731102, 3.331929	05 :43
9	Parc de véhicules	-	H0220095	36.729722, 3.301944	05 :01
10	CAMMO	Fabrication de mobilier métallique	H0227945	36.729722, 3.301944	05 :30

◆ Conditions météorologiques

Les conditions météorologiques jouent un rôle important sur les mécanismes de pollution atmosphérique car ils ont une influence sur la concentration en polluants dans un site donné [33].

La direction et la force du vent, la température, l'humidité et les précipitations sont des facteurs clefs. Le tableau IV.6 présente les conditions météorologiques moyennes enregistrées au cours de la journée [61].

Tableau IV.6 – Les conditions opératoires de conditionnement des tubes de type Air Toxic.

Température (°C)	18
Pression (hPA)	1019
Humidité (%)	44
Vitesse du vent (Km/h)	20

La figure IV.12 représente l'archive de données historiques modélisées pour la première quinzaine du mois de mars, il est composé de trois parties [62] :

- Température et humidité relative à fréquence horaire.
- Nuages (fond grisé) et ciel clair (fond jaune). Plus le gris est foncé, plus la couverture nuageuse est dense,
- Vitesse du vent et direction (en degré $0^\circ = \text{Nord}$, $90^\circ = \text{Est}$, $180^\circ = \text{Sud}$ et $270^\circ = \text{Ouest}$). Pour la partie dédiée au vent, les points violets représentent la direction du vent, comme indiqué sur l'axe de droite.

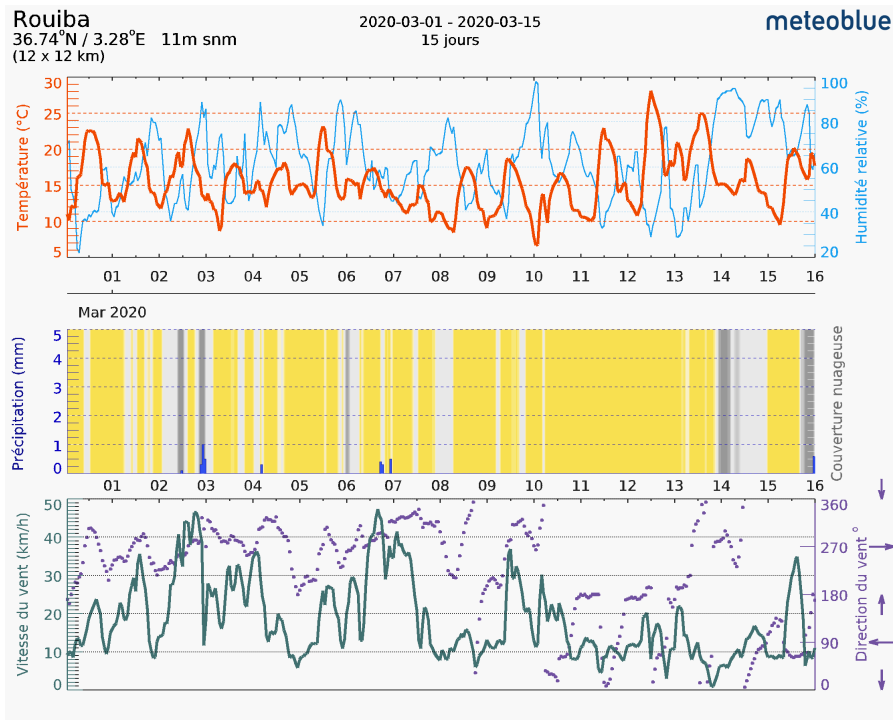


FIGURE IV.11 – Les diagrammes des conditions météorologiques [62].

◆ Transport et conservation des tubes

Pour maintenir l'intégralité de l'échantillon durant le transport, les tubes ont été emballés dans des feuilles de papier aluminium après s'être assuré que les bouchons sont bien en place et les joints assez étanches (Figure IV.13). Ensuite, ces tubes ont été placés dans une glacière afin d'éviter la désorption de leur contenu ou toute contamination.

Les échantillons ont été conservés au congélateur à 5°C (toujours dans du papier aluminium), en attendant leur analyse, dans le but d'éviter d'éventuelles modifications.



FIGURE IV.12 – Tubes de type Air Toxic emballés dans du papier aluminium.

IV.4.2 Deuxième campagne

La seconde campagne de mesures a été effectuée le 23 juin 2020 à l'aide d'un mesureur portable, type Life-Basis DM106A (Figure IV.14).

Dans notre étude, on a pris en considération seulement la mesure en continu des teneurs de composés organiques volatils totaux (COVT) et de formaldéhyde (HCHO) .



FIGURE IV.13 – Appareil de surveillance de la qualité de l'air Life-Basis dans quelques sites de mesures.

Le maillage de la zone d'étude a été réalisé en tenant compte des conditions d'accessibilité, la typologie du site (trafic routier ou industrielle) et la distribution de la densité des d'entreprises (c'est-à-dire que nous avons fait plus de mesures là où il y a un nombre important d'entreprises). Selon le maillage effectué, le nombre de mesures réalisées au cours de cette campagne était de 37. La figure IV.15 présente la localisation des sites de mesure au niveau de la zone industrielle de Rouiba-Reghaia.

Les concentrations et les conditions météorologiques mesurées au niveau des points de mesures



FIGURE IV.14 – Localisation des sites de mesures (deuxième campagne).

ainsi que les coordonnées géographiques de chaque point de mesure (longitude et latitude) sont regroupées dans le tableau IV.7 :

Tableau IV.7 – Sites de mesures et conditions météorologiques de la deuxième campagne.

N°du site	Typologie du site	Type d'activité	T(°C)	Humidité (%)	Coordonnées
1	Axe routier(E1)	-	26,3	48	36.729132, 3.301552
2	Axe routier (E2)	-	27,4	46	36.730389, 3.301517
3	Hydro-aménagement	Fabrication produits en béton	27,6	46	36.728691, 3.293966
4	Generic Lab	Produits pharmaceutiques	28	47	36.723400, 3.306444
5			28,1	47	36.724336, 3.301684
6	Cosider Alerm	Rénovation et maintenance d'engins, fabrication mécanique et usinage	28,4	46	36.723688, 3.295267
7	Ateliers Satal+	Production et transformation de métaux non ferreux et alliages	29	43	36.721301, 3.290672
8	Ramy food	Production de boissons	28,4	45	36.718723, 3.287335

9	SARL CGM Carreaux	Production céramique	29,2	44	36.720827, 3.307343
10	Lafarge	Laboratoire de développement de la Construction	31,6	41	36.721780, 3.290879
11	Eurapharma	Distribution de produits pharmaceutiques	31	41	36.724835, 3.307680
12	Ontex	Produits hygiéniques	31,6	39	36.723504, 3.308989
13	Prodiphal	Produits pharmaceutiques	25,1	47	36.720700, 3.307243
14	Laiterie fromagerie de Boudouaou (LBF)	Production de lait	29,5	44	36.720503, 3.303487
15	Algerian Global Service	Prestations	29,9	42	36.721428, 3.303548
16	Simpex	Traitement de produits alimentaires	28,8	42	36.719868, 3.305489
17	Aigle	Production de détergents et savons	30,9	38	36.725621, 3.318102
18	Hyundai CIMA- MOTORS	Concessionnaire automobile	34	36	36.724297, 3.324968
19	CIMA MOTORS pièces de rechange	Vente de pièces de rechange automobile	31,7	37	36.721047, 3.325439
20	Servitec	Impression numérique, location de véhicules, stockage d'archives	30,8	37	36.721056, 3.331327
21	Laboratoire LGCS	Prestations : analyses chimiques, essais de contrôle sur béton	29,4	36	36.724122, 3.332261
22	Trafic routier (E3)	-	31,2	39	36.729809, 3.331972
23	Trafic routier RN°5 (E1)	-	31,5	37	36.738201, 3.328181

24	Henkel	Production de détergents	30,1	39	36.738317, 3.325819
25	Trafic routier RN°5 (E2)	-	24,4	51	36.738269, 3.317990
26	Trafic routier RN°5 (E3)	-	26,8	52	36.737900, 3.310116
27	Hydro Aménagement SPA	Prestations	28,6	46	36.737799, 3.298082
28	PEPSI	Distribution de boissons	28,9	45	36.742751, 3.287591
29	Pièces de rechange AMS-MB	distributeur des produits fabriqués sous licence Mercedes Benz	29,4	38	36.730799, 3.303805
30	Lad Pharm	Produits pharmaceutiques	27,1	48	36.723311, 3 ;308540
31	SNVI- CIR	Fabrication d'équipements industriels : Benne, Semi-remorques et équipements de lutte contre l'incendie	28,5	36	36.725505, 3.316472
32	GTP/ Lind Gas	Production de gaz médicaux et industriels	29	37	36.731017, 3.327630
33	Axe routier (E4)	-	30,7	41	36.731102, 3.331929
34	Axe routier (E5)	-	29,8	40	36.734750, 3.301347
35	CAMMO	Fabrication de mobilier métallique	31,2	38	36.735599, 3.302651
36	Poval	Conception, développement, production des matériels hydrauliques et hydrocarbures	25,5	46	36.73571, 3.301100
37	Axe routier (E6)	-	27,3	45	36.729333, 3.300276

*E : Emplacement

IV.5 Calculs des pourcentages et des teneurs massiques

IV.5.1 Calcul des pourcentages massiques de COV

Vu l'absence d'étalons (sauf celui du BTEX) pour la chromatographie en phase gazeuse, les résultats des analyses des COV mesurés sont semi-quantitatifs (surfaces). Ils seront donc exprimés sous forme d'un pourcentage (aire du pic d'un composé par rapport à l'aire totale de l'ensemble des pics).

L'équation (IV.1) montre la formule utilisée pour le calcul du pourcentage d'un composé i analysé par rapport à l'ensemble des COV :

$$\%Composé_i = \frac{A_{composé_i}}{\sum_{i=1}^n A_{Composé_i}} 100 \quad (IV.1)$$

avec :

- A : aire du pic,
- n : nombre total de composés.

IV.5.2 Calcul des teneurs atmosphériques

La quantité adsorbée dans le tube dépend la concentration du composé dans l'air et du temps de prélèvement. Il est possible de calculer la concentration massique des BTEX piégés à partir de la relation (IV.2) :

$$C = \frac{m}{D.t} . 10^6 \quad (IV.2)$$

Avec :

- C : concentration massique dans l'air échantillonné [$\mu g.m^{-3}$],
- t : temps d'exposition en [min],
- m : masse collectée en [μg],
- D : débit équivalent d'échantillonnage du tube passif (débit de piégeage) en [$mL.min^{-1}$].

Cette relation dérive de la première loi de la diffusion de Fick, ceci a été expliqué dans le chapitre II (Principes de fonctionnement du prélèvement par diffusion).

Le débit équivalent d'échantillonnage D, étant fixé par la géométrie du tube ainsi que par le coefficient de diffusion moléculaire du composé, est donné par le fabricant du tube. Pour les tubes Air toxic, ce débit est de $175 mL.min^{-1}$.

IV.6 Méthodologie d'analyse géostatistique

Les données de la deuxième campagne de mesure effectuée le 23 juin 2020, correspondant aux concentrations mesurées sur 37 sites, seront interpolées afin de créer une cartographie de la pollution de l'air par les COV totaux et le formaldéhyde dans la zone industrielle de Rouiba-Reghaia.

Pour cela, le logiciel ArcGIS (version 10.5) a été utilisé. Toutes les coordonnées sont capturées

sur un maillage de grille de données (x,y,z) .

Des lignes d'isoconcentrations sont tracées (pour indiquer la façon dont les valeurs se modifient sur la surface) après l'importation des attributs stockés dans une table de base de données (x et y les coordonnées Lambert des sites et z les concentrations). Ces isolignes sont générées par un algorithme d'interpolation.

La méthode de calcul d'interpolation utilisée est le krigeage vue qu'il est conseillé quand le nombre de points est inférieur à 250, de plus il est particulièrement adapté aux cas où l'on sait qu'il existe dans les données une corrélation spatiale de distance.

IV.6.1 Calcul du variogramme

Comme décrit dans le chapitre III, le variogramme empirique est la première étape de la modélisation spatiale de la structure des points mesurés, il est calculé avec l'équation suivante pour toutes les paires d'emplacements (n paires) séparées par la distance h :

$$\gamma(h) = \frac{1}{2n} \sum_{k=1}^n [Z(x) - Z(x+h)]^2 \quad (\text{IV.3})$$

La formule implique de calculer la différence au carré entre les valeurs des emplacements couplés. L'existence de plusieurs paires de points complique le traçage de toutes les paires, il convient alors de les regrouper dans des groupes de décalage plutôt que de les tracer individuellement.

Par exemple, calculez la semi-variance moyenne pour toutes les paires de points se trouvant à plus de 40 mètres et à moins de 50 mètres les unes des autres [63].

Le pas de calcul pour former des classes est donc choisi en premier, ensuite les couples $((x_i), (x_i+h))$ seront repartis dans les classes formées en fonction de la distance qui les sépare pour enfin pouvoir calculer le variogramme pour chaque classe par la formule $\gamma(h)$ [40].

L'étape suivante consiste à ajuster un modèle selon les points formant le semi-variogramme empirique, il suffit de sélectionner une fonction comme modèle. Il s'agit d'un choix important car le modèle sélectionné influence la prévision des valeurs inconnues.

IV.6.2 Le krigeage

A présent, les données peuvent être utilisées pour formuler des prévisions. Comme nous avons déjà vu dans le chapitre III, il existe plusieurs types de krigeage, dans notre travail nous avons utilisé le krigeage ordinaire.

IV.6.3 La validation

Afin d'obtenir des informations sur la qualité du modèle de krigeage utilisé et de savoir si les valeurs sont raisonnables, une validation est effectuée.

Les statistiques calculées sont [40] :

- L'erreur moyenne (EM) : elle doit être proche de zéro pour qu'il n'y ait ni surestimation,

ni sous-estimation systématique. Elle est calculée par la formule suivante :

$$EM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [Z^*(x_i) - Z(x_i)] \quad (\text{IV.4})$$

- La racine quadratique de l'erreur moyenne (RQEM) : elle est calculée par la formule (IV.5), autant sa valeur est faible, autant l'estimation est bonne.

$$RQEM = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n [Z^*(x_i) - Z(x_i)]^2} \quad (\text{IV.5})$$

- L'erreur standardisée moyenne (ESM) : qui est le rapport entre l'écart quadratique et la variance d'estimation, elle vérifie la précision de l'estimation de l'écart type d'estimation. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque sa valeur est proche de 1.

$$ESM = \frac{1}{n} \frac{\sum_{i=1}^n [Z^*(x_i) - Z(x_i)]^2}{\sigma(x_i)} \quad (\text{IV.6})$$

- La racine de l'erreur standardisée quadratique moyenne (RQESM) : on aura une sous estimation si sa valeur est inférieure à 1, et dans le cas contraire une surestimation. Elle est calculée par la formule suivante :

$$RQESM = \frac{1}{n} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Z^*(x_i) - Z(x_i)]^2}{\sigma(x_i)}} \quad (\text{IV.7})$$

IV.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les appareillages utilisés dans les deux campagnes ainsi que les paramètres appliqués. Après avoir décrit la zone d'étude qui est la zone industrielle de Rouiba-Reghaia, nous avons exposé les différents sites à étudier (industriels et de proximité automobile), puis les conditions météorologiques moyennes enregistrées au cours des deux campagnes. Enfin, nous avons introduit les différentes formules utilisées pour calculer les pourcentages massiques des COV et les teneurs en BTEX, ainsi que les critères de choix de la technique géostatistique afin d'élaborer la cartographie de la pollution par COVT et HCHO sur cette zone. Les résultats seront exposés et discutés dans le prochain chapitre.

Chapitre V

Résultats et discussions

V.1 Introduction

Le présent chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus durant les deux campagnes présentées dans le chapitre précédent.

Il est à signaler par ailleurs que suite aux mesures de lutte contre la pandémie du COVID-19 prises par notre gouvernement et à la suspension provisoire, par le CRD SONATRACH, de la convention de stage de fin d'étude, il n'a pas été possible d'analyser tous les tubes passifs prélevés au niveau de la zone d'étude. Sur les dix (10) échantillons prélevés, seulement quatre (04) ont fait l'objet d'analyse.

La première partie concerne l'identification et l'analyse semi quantitative des COV (notamment les BTEX) présents dans les quatre tubes qui ont fait l'objet d'analyse, et ce afin de caractériser la qualité de l'air, étudier la relation entre la COV identifiés et la typologie du site d'échantillonnage (site de proximité automobile ou site industriel), déterminer les sources d'émission et les éventuels effets sur la santé. Une attention particulière sera apportée à l'étude de la pollution par les BTEX.

La seconde partie sera consacrée à l'étude des niveaux de pollution de l'air par les COVT et le formaldéhyde mesurés sur les 37 sites d'échantillonnage sélectionnés au niveau de la zone industrielle de Rouiba-Reghaia. L'objectif est d'analyser la part des émissions des COVT et le formaldéhyde par le trafic routier et les différents secteurs industriels ainsi que leurs contributions à la pollution de l'air.

Enfin la troisième partie présente la cartographie de la pollution par les COVT et le formaldéhyde dans la zone industrielle de Rouiba-Reghaia. La carte de distribution spatiale a été réalisée à l'aide du logiciel ArcGIS version (10.5).

V.2 Analyse semi quantitative des COV par site d'échantillonnage

V.2.1 Sites trafic

◆ Tube n°1 : Axe routier

Le tableau V.1 présente les pourcentages massiques des COV identifiés au niveau de l'axe routier situé à l'Est de la zone industrielle de Rouba-Reghaia. Les résultats obtenus ont montré que le toluène et le benzène sont les composés majoritaires en masse avec des valeurs maximales s'élevant respectivement à 26,38 % et 23,06%. Les plus faibles teneurs enregistrées correspondent aux aldéhydes avec des valeurs de 14,07% pour le nonanal et 7,61 % pour le décanal. En ce qui concerne le limonène et les hydrocarbures aromatiques halogénés (1,4-dichlorobenzène), leurs pourcentages massiques de 14,65% et 14,22% respectivement.

Tableau V.1 – Pourcentages massiques des COV identifiés au niveau de l'axe routier.

Famille	Composé	Formule brute	Temps de rétention(min)	Pourcentage massique (%)
Hydrocarbures aromatiques	Benzène	C ₆ H ₆	10,71	23,06
	Toluene	C ₇ H ₈	14,98	26,39
Terpènes	Limonène	C ₁₀ H ₁₆	28,48	14,65
Hydrocarbures aromatiques halogénés	1,2-dichloro benzène	C ₆ H ₄ Cl ₂	29,29	14,22
Aldéhydes	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	32,36	14,07
	Décanal	C ₁₀ H ₂₀ O	34,40	7,61

Plusieurs travaux de recherches sur l'origine des émissions des COV dans air ambiant, réalisés dans le monde et en Algérie, ont montré qu'ils peuvent être de sources anthropiques et naturelles [64, 65].

Parmi les composés identifiés au niveau du site d'échantillonnage, le benzène et le toluène (BT). Leur présence à de fortes teneurs confirme qu'ils proviennent essentiellement des émissions automobiles ou industrielles (combustion ou évaporation) [66]. Il faut rappeler que l'échantillonnage des COV a été effectué au niveau d'un site trafic routier où sont installées plusieurs entreprises (Geniric Lab, industries médicaux chirurgicales), l'accès se fait à travers une route goudronnée bidirectionnelle. sur ce site circulent donc généralement que les véhicules et les camions.

En l'absence d'unités industrielles (par exemple les dépôts carburants) émettrices de composés aromatiques dans ce site, on peut conclure que les BT mesurés sont émis par le trafic routier [64]. La présence des aldéhydes (décanal et nonanal) avec un pourcentage de 22% parmi les autres familles de COV identifiées (Figure V.1), peut être expliquée par l'usage des composés oxygénés comme des additifs incorporés dans le carburant. A noter que la vitesse des véhicules influe également sur leurs émissions de polluants et en particulier les COV [64].

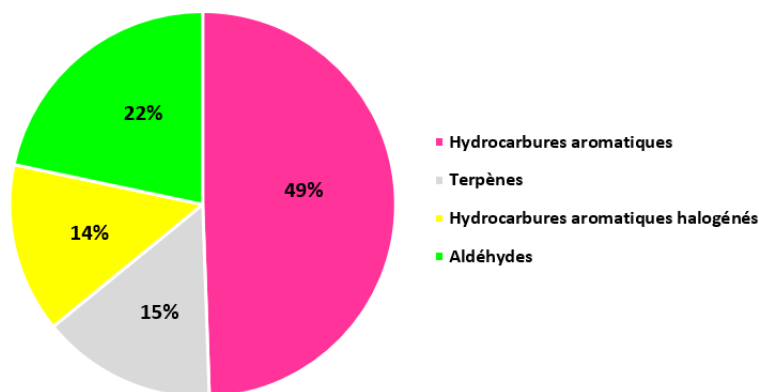


FIGURE V.1 – Distribution des familles de COV dans le tube n°1 prélevé à proximité de l'axe routier.

Lors du fonctionnement d'un moteur, la combustion du carburant est en général incomplète et aboutit à l'émission d'hydrocarbures imbrûlés par le tuyau d'échappement. De manière moins importante, des émissions de vapeurs de carburant peuvent être dues à une évaporation ou à des fuites à partir du moteur et du circuit d'alimentation. Les polluants majoritairement émis par les véhicules et les camions sur cet axe routier sont le toluène et le benzène, la prédominance de ces composés est en accord avec leur source émettrice : le benzène et le toluène sont les principaux constituants de l'essence émis dans l'environnement par les gaz d'échappement des véhicules [67]. Parmi les COV identifiés, les terpènes et en particulier le limonène que l'on retrouve habituellement dans les produits de nettoyage. La présence de ce composé dans l'air pourrait être lié à la récente pandémie (COVID-19) qui a vu une utilisation massive et croissante de produits de nettoyage tels que les aérosols, les désinfectants pour les mains et les nettoyeurs de surface, dont beaucoup contiennent des parfums [68].

D'autre part, il est très probable que le limonène trouvé soit due à la présence d'industries et laboratoires pharmaceutiques car il est utilisé pour parfumer les médicaments, notamment les alcaloïdes amers. Le limonène peut également être de source naturelle : il est spontanément produit et émis par certains végétaux (arbres, plantes) qui en diffusent chaque jour dans l'air en des quantités non négligeables [66].

Pour le 1,4-dichlorobenzène, ses sources naturelles ne sont pas connues et les renseignements sur les quantités libérées dans l'environnement par les activités humaines sont limités. Il est présent en faibles concentrations et possède une courte demi-vie dans l'atmosphère. Il ne contribue pas de façon importante à la formation d'ozone troposphérique, au réchauffement de la planète et à l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique. Généralement, le 1,4-dichlorobenzène est utilisé comme désodorisant dans les maisons et les urinoirs, et aussi pour éloigner les mites et les oiseaux.

Dans l'industrie par exemple aux États-Unis, le 1,4-dichlorobenzène a des applications plus variées ; il sert notamment dans la synthèse de la résine de poly (sulfure de phénylène) et du 1,2,4-trichlorobenzène. Pour l'Algérie, il n'existe pas de données sur les émissions de 1,4-dichlorobenzène dans l'atmosphère par des installations industrielles et municipales [69]. On peut donc considérer l'utilisation des désodorisants comme source majeure de ce composé.

◆ **Tube n°9 : Parc de véhicules**

Le tableau V.2 regroupe les COV identifiés au niveau du parking de véhicule. L'analyse des COV dans ce site a montré la présence de 10 composés volatils.

Selon les résultats d'analyse, le composé majoritaire et le trichlorométhane avec un pourcentage massique de 20.11 %. Cette prédominance pourrait s'expliquer par sa persistance dans l'atmosphère (sa demi-vie est de 105 jours) [70] et le transport par le vent de ce composé vers le site d'échantillonnage.

Généralement les sources émettrices de chloroforme (trichlorométhane) sont les divers traitements de l'eau (potabilisation, circuits de refroidissements) ou de désinfection industrielle au chlore.

L'Union européenne a classé ce polluant comme substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets cancérogènes possibles, il pénètre dans l'organisme par voie respiratoire et se diffuse rapidement dans l'organisme puis il se fixe rapidement sur les tissus particulièrement riches en graisse [70].

Tableau V.2 – Pourcentages massiques des COV identifiés au niveau du parc de véhicules.

Famille	Composé	Formule brute	Temps de rétention(min)	Pourcentage massique (%)
Hydrocarbures aliphatiques halogénés	Trichlorométhane	CHCl ₃	6,83	20,11
Hydrocarbures aromatiques	Benzène	C ₆ H ₆	10,7	12,78
	Toluène	C ₇ H ₈	14,98	16,29
	Ethylbenzène	C ₈ H ₁₀	20,68	9,55
	Xylènes	C ₈ H ₁₀	21,46	6,6
	1, 2,4-triméthyl benzène	C ₉ H ₁₂	27,79	7,25
Alcanes	Décane	C ₁₀ H ₂₂	26,53	6,06
Cyanures	Cyanure d'hydrogène	HCN	12,27	2,21
Aldéhydes	Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	13,52	15,94
	Dodécanal	C ₁₂ H ₂₄ O	37,26	3,21

Parmi les COV identifiés au niveau du parc de véhicules, on retrouve également cinq (05) hydrocarbures aromatiques. Les taux massiques enregistrés pour ces composés sont de 12.78% pour le benzène, 12.78% pour le toluène, 9.55% pour l'ethylbenzène, 6.6% pour les xylènes et 7.25% pour le 1, 2, 4-triméthylbenzène.

Comme le site précédent, on remarque que le total des BTEX a atteint un niveau très élevé (52,47%) (Figure V.2), ce qui prouve l'influence directe des émissions automobiles. Cette influence peut être confirmée par la présence des alcanes et des aldéhydes dans l'air prélevé et ce en comparaison avec d'autres travaux de recherches réalisés dans les parkings [71].

En Algérie, il n'y a pratiquement pas eu de travaux qui se sont intéressés aux concentrations de polluants dans les parkings, et les COV n'ont été que très peu étudiés [40].

Des études ont montré que les profils des COV mesurés à la sortie des pots d'échappement diffèrent selon le type du moteur. Par exemple les profils diesel présentent une forte proportion d'alcane, centrée sur C10, alors que les profils essence présentent uniquement trois alcanes, les plus légers allant de C6 à C8. Si les aromatiques sont présents dans les profils diesel, ils ont une plus grande contribution relative aux émissions essence, en particulier le toluène et le 1, 2 4-triméthylbenzène. De plus, les émissions aromatiques du véhicule diesel avec FAP pour le démarrage à froid sont plus élevées que pour le démarrage à chaud en accord avec les alcanes gazeux plus légers de la partie 3 [69].

Dans notre cas, le parking se situe à côté de trois axes routiers ce qui explique le pourcentage élevé des aromatiques par rapport à l'ensemble des composés identifiés. Pour la famille des aldéhydes, le benzaldéhyde représente un pourcentage massique très élevé alors que sa durée de vie est inférieure à 1 jour. L'abondance de ce composé est liée à son émission par les véhicules lourds qui utilisent le diesel comme carburant, sa principale source reste la photo-oxydation du toluène et des xylène [72, 73].

L'inhalation de benzaldéhyde peut avoir des conséquences sur la santé et entraîner de la toux, des convulsions, vertiges, maux de tête, nausées, maux de gorge et vomissements. La molécule irrite les yeux, la peau et les voies respiratoires [12].

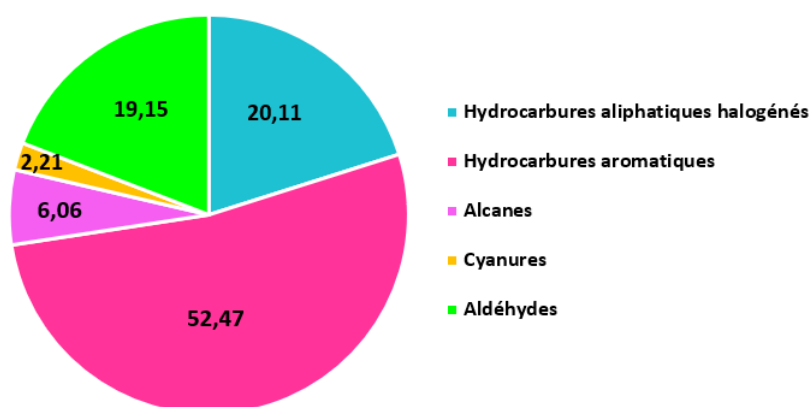


FIGURE V.2 – Distribution des familles de COV dans le tube n°9 prélevé à proximité un parc de véhicules.

V.2.2 Sites industriels

◆ Tube n°3 : Geniric Lab

L'analyse semi-quantitative sur les COV prélevés au niveau du site industriel sont résumés dans le tableau V.3. Les résultats ainsi obtenus montrent que l'éthanol et le 1,3,5-trifluorobenzène constituent les polluants les plus importants avec des taux qui atteignent respectivement des valeurs de 41,69% et 39,31%. L'acide acétique a été également détecté avec un pourcentage de 16,43% ce qui représente presque le 1/3 de l'éthanol, par contre le pourcentage massique du

benzène est négligeable devant les autres composés.

Tableau V.3 – Pourcentages massiques des COV identifiés à proximité de l'entreprise Géniric Lab.

Famille	Composé	Formule brute	Temps de rétention (min)	Pourcentage massique(%)
Alcools	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	6,03	41,69
Hydrocarbures aromatiques halogénés	1,3,5-Trifluorobenzène	C ₆ H ₃ F ₃	9,37	39,31
Acides carboxyliques	Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	12,17	16,43
Hydrocarbures aromatiques	Benzène	C ₆ H ₆	10,7	2,57

Les composés identifiés appartiennent à 6 différentes familles (Figure V.3).

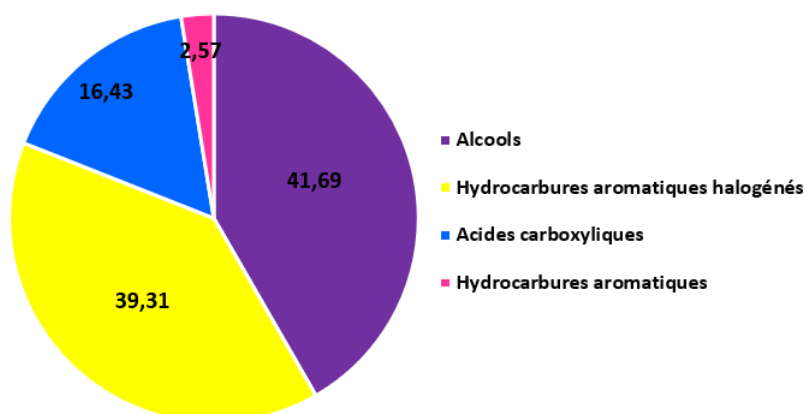


FIGURE V.3 – Distribution des familles de COV dans le tube n°3 prélevé à proximité de l'entreprise Géniric Lab.

L'abondance de l'éthanol dans l'air extérieur de l'entreprise Géniric Lab est probablement due à son utilisation dans le process comme milieu de réaction, comme agent d'extraction et comme agent de nettoyage pour produire de l'alcool pharmaceutique (gel désinfectant). Il est aussi utilisé comme solvant, pour la fabrication d'antibiotiques, de vaccins, de tablettes, comprimés et vitamines [74].

Le pourcentage massique élevé d'hydrocarbure aromatique halogéné (1,3,5-trifluorobenzène) s'explique par son utilisation pour l'extraction des principes actifs.

La prédominance de l'acide acétique est liée à sa large utilisation pour son grand pouvoir bactéricide et pour l'acétylation des molécules (sa synthèse avec un acide acétique) afin de renforcer l'effet de certains médicaments, il entre donc dans la composition et accroît les effets de certaines drogues à usage médical comme l'aspirine, la morphine ou l'héroïne, on en trouve même dans les vitamines [74].

Quant au benzène enregistré au niveau de ce site, il a probablement été transporté par le vent en provenance d'un autre endroit. Sa présence en trace dans les résultats s'explique par son utilisation limitée dans l'industrie pharmaceutique (généralement autant que solvant pour la fabrication de médicaments).

◆ **Tube n°6 : SNVI- CIR**

Vingt-cinq (25) composés organiques volatils ont été identifiés à proximité de l'entreprise SNVI-CIR. Cette entreprise est spécialisée dans la fabrication d'équipements industriels : Bennes, Semi-remorques, équipements de lutte contre l'incendie et minicars. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau V.4 :

Famille	Composé	Formule brute	Temps de rétention (min)	Pourcentage massique(%)
Alcools	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	6,06	21,39
	2-méthylpropanol	C ₄ H ₁₀ O	11,03	1,37
	Butanol	C ₄ H ₁₀ O	12,36	1,08
	2-méthyl-1-butanol	C ₅ H ₁₂ O	15,49	3,08
	3-méthylbutanol	C ₅ H ₁₂ O	23,69	4,22
Hydrocarbures aliphatique halogénés	Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	7,10	26,89
Hydrocarbures aromatiques	Benzène	C ₆ H ₆	10,70	0,11
	Toluène	C ₇ H ₈	14,98	0,51
Esters	Acétate d'éthyle	C ₄ H ₈ O ₂	9,86	9,07
	Butyrate d'isobutyle	C ₈ H ₁₆ O ₂	27,27	1,46
	Acétate d'isobutyle	C ₆ H ₁₂ O ₂	16,48	2,98
	Acétate de butyle	C ₆ H ₁₂ O ₂	18,86	2,74
	Acétate de pentyle	C ₇ H ₁₄ O ₂	21,34	1,29
	Butanoate de butyle	C ₈ H ₁₆ O ₂	28,61	0,35
	Acétate de 3-méthylbutyle	C ₇ H ₁₄ O ₂	23,90	2,08
	Acétate d'hexyle	C ₈ H ₁₆ O ₂	29,34	2,74
	Butanoate de 3-méthylbutyle	C ₉ H ₁₈ O ₂	30,42	6,95

Terpènes	D-limonene	C ₁₀ H ₁₆	28,44	0,53
	Cymene	C ₁₀ H ₁₈	28,92	2,54
Cétones	Pentanone	C ₅ H ₁₀ O	13,57	1,33
Isocyanates	Isocyanate de cyclohexyle	C ₇ H ₁₁ NO	27,81	0,2
Alcanes	Décane	C ₁₀ H ₂₂	26,53	3,35
	Cyclopentane	C ₅ H ₁₀	6,76	3,35
Nitriles	Benzonitrile	C ₇ H ₅ N	30,77	0,55
Aldéhydes	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	32,27	0,57

Tableau V.4 – Pourcentages massique des COV identifiés à proximité l'entreprise SNVI-CIR.

Nous constatons la prédominance de plusieurs composés oxygénés (alcools, esters, cétones, aldéhydes) par rapport aux autres familles de COV identifiés (Figure V.4), ce qui n'est pas le cas des sites précédents.

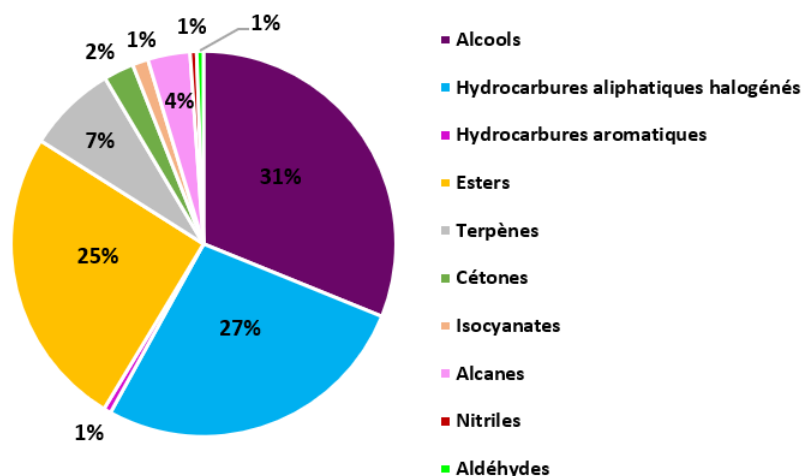


FIGURE V.4 – Distribution des familles de COV dans le tube n°6 prélevé à proximité de l'entreprise SNVI-CIR.

Le dichlorométhane et l'éthanol sont les deux polluants majoritaires sur l'ensemble des substances mesurées. Leurs pourcentages massiques s'élèvent respectivement à 26,89% et 21,39%. Ils sont suivis par l'acétate d'éthyle (9,07%), le D-limonene (6,95%), le 3-méthyl butanol (4,22%) et le cyclopentane (3,35%).

Ces COVO détectés (l'éthanol, l'acétate de butyle, l'acétate d'éthyle, le 2-méthyl-1-butanol et le 4-méthyl-4-hydroxy-pentanone) ainsi que le toluène rentrent généralement dans la composition des peintures utilisées pour le traitement de surface et revêtement par une couche de peinture des équipements fabriqués par la SNVI-CIR [72].

On retrouve également les COVO, avec les composés aromatiques et les alcanes, dans la composition des caoutchoucs pour les joints de portières automobiles, les durites, les supports moteurs, les balais d'essuie-glaces... et surtout la production de pneumatiques [72, 75].

La présence des hydrocarbures aromatiques (benzène et toluène) pourrait être liée aux émissions du trafic routier.

La détection du benzonitrile est due à la combustion de déchets de plastiques et pour l'isocyanate, il est émis par le fumé de soudage [71].

La présence de l'acétate d'éthyle est probablement due à son utilisation pour le traitement des surfaces des minibus et des minicars. Concernant le dichlorométhane il entre généralement dans la composition de produits de dégraissage [71].

Le D-limonène identifié pourrait être lié à l'existence d'un restaurant d'une grande surface au sein de l'entreprise pour les employés. Ce composé est utilisé comme agent désodorisant parfumé. Il est également présent dans les produit de nettoyage. A noter qu'il existe une entreprise à proximité de la SNVI-CIR, qui fabrique les produits de détergents, on peut la considérer comme source émettrice des terpènes ce qui induit à la dispersion de ces polluants dans l'air.

V.2.3 Comparaison inter-sites des niveaux de pollution par les aldéhydes

Les pourcentages massiques en aldéhydes les plus élevées ont été enregistrés sur l'axe routier et le parking (Figure V.5).

Au niveau de l'entreprise SNVI-CIR, le pourcentage massique enregistré était 10 fois inférieur à celui du site de trafic routier. On constate qu'aucun aldéhyde n'a été détecté au niveau du laboratoire Géniric Lab, ce résultat est logique car ils ont été peu à peu retirés de l'usage médical en raison de leur toxicité. C'est également pour cette raison qu'on ne retrouve aucun aldéhyde dans les molécules médicamenteuses même plus complexes [65].

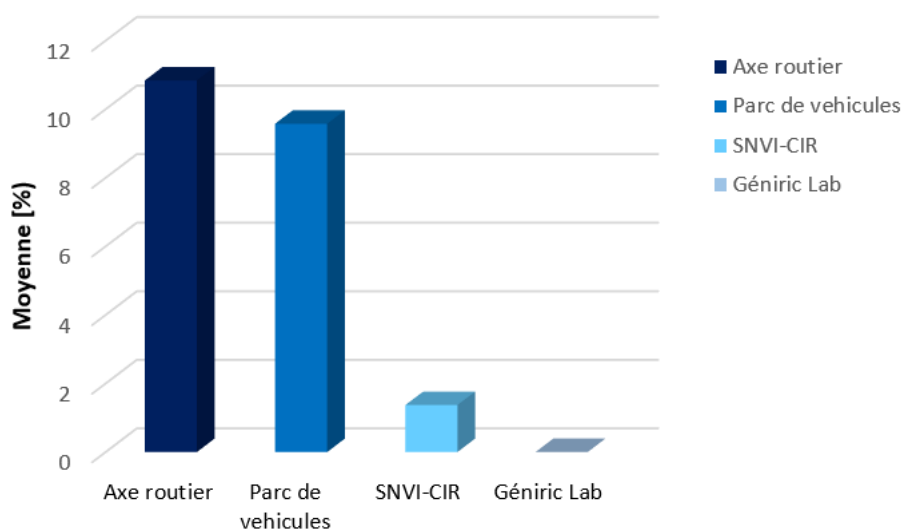


FIGURE V.5 – Comparaison inter-sites entre les pourcentages massiques moyennes en aldéhydes.

Les pourcentages élevés au niveau des sites de proximité automobile sont directement liés à l'influence de la source d'émission. Les aldéhydes sont initialement présents dans les carburants : soit comme additifs, soit émis dans l'air par évaporation ou combustion incomplète dans le moteur. Ils représentent la majeure partie des COV émis par les automobiles. On les trouve dans les émissions des véhicules lourds qui utilisent le diesel comme carburant, en particulier le benzaldéhyde [72].

Comme ils peuvent être formés au cours de la photo oxydation des COV initiée par le rayonnement solaire. Ils jouent un rôle capital dans les mécanismes de formation de l'ozone troposphérique [73].

V.3 Teneurs en BTEX par site d'échantillonnage

Cette section présente les niveaux de pollution par les BTEX mesurés au niveau des sites de trafic routier et des sites industriels de la zone industrielle de Rouiba-Réghaia.

V.3.1 Sites trafic

Les concentrations moyennes en BTEX mesurées par prélèvement passif sur le site de trafic routier et le parking sont présentées dans le tableau V.5.

Tableau V.5 – Concentrations des BTEX dans le site trafic en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylènes	BTEX totaux
Axe routier	0,21	0,06	nd	nd	0,27
Parc de véhicules	2,38	5,24	0,57	0,38	8,57
Moyenne	1,29	2,65	0,57	0,38	-

*nd : non détecté.

Les concentrations mesurées au niveau de l'axe routier et du parking s'élèvent respectivement à $0,21\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $2,38\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le benzène et à $0,06\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $5,25\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le toluène.

Les résultats montrent que, les teneurs mesurées dans le parking sont environ 10 fois supérieures à celles observées sur l'axe routier pour le benzène, et environ 100 fois supérieures pour le toluène (Figure V.6). Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux de recherche réalisés pour la mesure de la pollution de l'air au niveau des parkings [65].

En ce qui concerne les isomères du xylène et l'éthylbenzène, ils n'ont pas été détectés au niveau du site trafic. Leur absence s'explique par les faibles concentrations émises par le trafic routier, la réactivité et la durée de vie dans l'atmosphère ainsi que la forte dilution des gaz d'échappement dans l'air.

De même, lorsque la source de pollution est le trafic automobile, les xylènes et l'éthylbenzène se trouvent dans de l'air récemment pollué à des concentrations proches ou légèrement inférieures à celle du benzène [73], dans notre cas vu la faible concentration en benzène, il y a absence d'éthylbenzène et des xylènes. De faibles concentrations ont été détectées au niveau du parking.

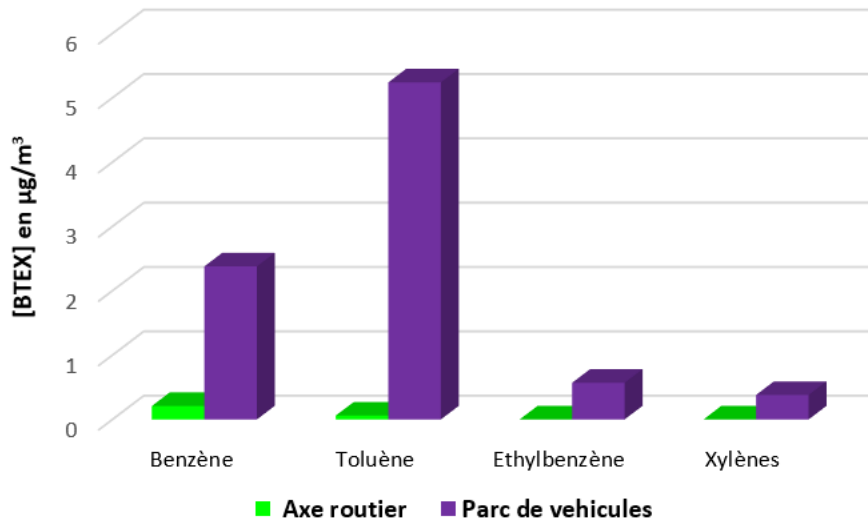


FIGURE V.6 – Teneurs atmosphériques en BTEX dans site trafic.

V.3.2 Sites industriels

Les concentrations des BTEX piégés par les tubes Air-toxic sont rassemblées dans le tableau V.6 :

Tableau V.6 – Concentrations des BTEX dans les sites industriels en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylènes	BTEX totaux
SNVI-CIR	0,26	1,02	nd	nd	1,28
Geniric Lab	0,19	nd	nd	nd	0,19
Moyenne	0,225	1,02	-	-	-

Les résultats obtenus montrent que le niveau de pollution par les BTEX dans les sites industriels sont faibles comparé à ceux des sites de trafic routier. Ces faibles concentrations sont dues à l'éloignement des sites de prélèvement industriels des émissions automobiles. Il est également probable que la pollution transportée ne contienne plus de composés très réactifs de faibles durées de vie, tels que l'éthylbenzène et les xylènes.

V.3.3 Rapport (toluène/benzène)

Les concentrations du toluène rapportées à celle du benzène ont été calculées pour l'ensemble des sites étudiés afin de diagnostiquer les sources des COV.

Selon la littérature un rapport est proche de 2,7, indique que la source d'émission est d'origine automobile. En effet, le toluène étant plus réactif que le benzène, lorsque la masse d'air vieillit, c'est-à-dire lorsqu'on s'éloigne de la source d'émission, le rapport (toluène/benzène) a tendance à diminuer. Le rapport T/B plus élevé indique donc une plus grande proximité de la source d'émission [76].

Les rapports (T/B) calculés dans la présente étude sont semblables à ceux trouvés dans de nombreuses villes comme à Toulouse (2,95), St Vulbas (3,7) et Santiago (2.01). En ce qui concerne les 3 sites étudiés : Axe routier, parc de véhicules et SNVI-CIR, les rapports s'élèvent respectivement à 0,28, 2,20 et 3,98 (Tableau V.7).

Le rapport (T/B) calculé pour parc véhicules et SNVI-CIR concorde avec la valeur trouvée dans la littérature et signifie que les BTEX proviennent essentiellement du trafic routier. Le rapport calculé pour ce site ainsi que celui du parc de véhicules (3,98 et 2,20 respectivement) sont proches du rapport obtenu en sortie de pot d'échappement de véhicule automobile [76, 77], ceci montre que le BT sur ces 2 sites est en majorité produit par le gaz d'échappement automobile.

Par ailleurs, le fait que la valeur du rapport (T/B) déterminée pour le site de l'entreprise SNVI-CIR soit plus élevée que celui du parc de véhicules signifie qu'une autre source, autre que le trafic routier, est à l'origine des BTEX trouvés dans ce site. Ces sources peuvent être dues à l'activité de l'entreprise car le toluène entre dans la composition de la peinture et du caoutchouc utilisés lors de la production. Pour l'axe routier, les émissions de source automobile sont supposées prédominantes, or le rapport de diagnostic a conduit à une valeur nettement inférieure à celles rapportées dans la littérature. Ceci n'est pas significatif vu que les concentrations de toluène et de benzène obtenus sont très faibles. :

Tableau V.7 – Rapport des concentrations (T/B) dans différents sites d'échantillonnage

	Axe routier	Parc de véhicules	SNVI-CIR	Géniric Lab	Émission véhiculaire
T/B	0,28	2,20	3,92	-	2,7

V.3.4 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 [78].

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. MIR Carter est la quantité (en grammes) de la couche d'ozone formé par gramme de COV ajoutés au mélange COV-NO_x initial, indiquant ainsi à quel point un composé peut contribuer à la formation d'ozone dans la masse d'air [79].

Le calcul du potentiel de formation de l'ozone par les BTEX et les réactions avec le radical OH sont donnés dans le tableau 5.10. Les constantes de vitesse des réactions BTEX- OH et les coefficients de MIR ont été tirés de la littérature [40, 79, 80].

Les résultats trouvés montrent que le toluène est 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 le radical OH, qui conduit à la formation des oxydes supérieurs, par exemple le site trafic 2 (parc de véhicules) suit le modèle toluène >Benzène > ethylbenzène > xylènes (Tableau V.8).

Tableau V.8 – Potentiel de formation de l’ozone et réactions avec OH•.

BTEX	Coeff de MIR	OH•	Concentrations des BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			^(a) Potentiel de formation de O ₃			^(b) Réaction avec OH		
			A.R	P.V	SNVI-CIR	A.R	P.V	SNVI-CIR	A.R	P.V	SNVI-CIR
Benzène	0,69	1.23	0.21	2.38	0.26	0,14	1,64	0,17	0.080	0,91	0,10
Toluène	3,88	5.96	0.06	5.24	1.02	0,23	20,33	3,95	0,09	3,31	0,64
Ethylbenzène	2,93	7.1	-	0.57	-	-	1,67	-	-	0,34	-
Xylènes	7,5	23.6	-	0.38	-	-	2,85	-	-	0,10	-

^(a) BTEX x MIR

*A.R : Axe Routier

^(b) BTEX (ppb) x la constante de vitesse du BTEX-OH• ($10^{-12} \text{ cm}^3 / \text{molecule/s}$) x10¹²

*P.V : Parc de véhicules

V.3.5 Comparaison par rapport aux valeurs de référence

L’analyse quantitative des BTEX sur les 2 sites d’exposition fait apparaître des concentrations en benzène un peu plus élevées sur le site trafic routier comparé au site industriel . Ces concentrations sont toutefois toujours inférieures à la limite annuelle réglementaire ($5\mu\text{g}/\text{m}^3$). Le toluène est présent dans trois points d’échantillonnage, sa valeur maximale a été détectée dans le parc de véhicules tandis que les pics de concentrations en éthylbenzène et xylènes n’apparaissent pas dans les chromatogrammes de trois point de prélèvement. Les concentrations de ces polluants sont très inférieures aux valeurs de référence (Tableau V.9).

Tableau V.9 – Valeurs de référence des BTEX en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylènes
Seuil réglementaire	5	260	22000	4800

V.4 Concentrations des COVT et HCHO par site de mesure

V.4.1 Sites trafic

Le tableau V.10 représente les concentrations des COVT et de formaldéhyde mesurées sur 9 sites de proximité automobile dans la zone industrielle de Rouiba-Reghaia. Les concentrations les plus élevées de COVT ont été enregistrées sur les axes routiers secondaires (E1, E4 et E6) et ce malgré le trafic moins élevé comparé au grand axe (RN°5). Ces fortes concentrations peuvent s’expliquer par la faible vitesse de circulation des véhicules sur ces axes routiers et aux conditions de circulation denses car, en effet, les maxima d’émissions s’obtiennent à bas régime suite à la

combustion incomplète qui entraîne une plus forte formation de COV. Sur la RN°5, les conditions de circulations sont plutôt fluides et les vitesses plus élevées, ce qui explique les faibles émissions en COV. Les autres axes secondaires (E2, E3 et E5) présentent les concentrations les moins importantes dues au très faible trafic.

Les concentrations en formaldéhyde les plus fortes ont été enregistrées sur les axes routiers secondaires (E1) et (E6) avec des concentrations de $0,183\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $0,322\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement, ces valeurs sont nettement supérieures à celles enregistrées sur les autres axes routiers.

Tableau V.10 – Concentrations en COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) sur des sites de trafic routier.

	COVT	HCHO
Axe routier (E1)	879	183
Axe routier (E2)	224	43
Trafic routier (E3)	168	24
Trafic routier RN°5 (E1)	446	58
Trafic routier RN°5 (E2)	254	29
Trafic routier RN°5 (E3)	176	25
Axe routier (E4)	493	71
Axe routier (E5)	83	14
Axe routier (E6)	449	322

*E : Emplacement.

Les concentrations en formaldéhyde représentent 11 à 20% des concentrations de COV totaux, il s'agit de l'un des composés carbonylés majoritairement émis quel que soit le véhicule et le cycle de conduite. Leur formation est principalement déterminé par les conditions de combustion et le type de carburant utilisé, car il est formé durant le processus de combustion et n'est pas présent dans le carburant.

Dans le cas de l'axe routier secondaire (E6) le formaldéhyde représente 70% des COVT. Comme les mesures sont ponctuelles, il pourrait s'agir d'une forte émission spontanée de formaldéhydes suite au passage de plusieurs véhicules diesel, car ils émettent beaucoup moins de COV par kilomètre mais leurs rejets contiennent une forte concentration en formaldéhyde [81].

La concentration moyenne en COVT sur les sites de proximité automobile est de $352,44\mu\text{g}/\text{m}^3$, et elle est de $85,44\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le formaldéhyde (Tableau V.11).

Tableau V.11 – Teneurs moyennes et extrêmes des COVT et formaldéhyde mesurées en sites de proximité automobile en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

	Moyenne	Médiane	Maximum	Minimum	Écart type	Écart type moyen
COVT	352,44	254	879	83	244,7	190,49
HCHO	85,44	43	322	14	102,44	74,247

V.4.2 Sites industriels

V.4.2.1 Industrie pharmaceutique

Le tableau V.12 représente les concentrations de COVT et formaldéhydes mesurées à proximité de 4 industries pharmaceutiques. Les concentrations les plus élevées ont été enregistrées à proximité des entreprises Generic lab (premier site) et Prodiphal. Ces fortes concentrations sont probablement dues à la nature, les capacités journalières de production et les gammes de produits et médicaments génériques fabriquées par ces deux entreprises. L'émission de COV par l'industrie pharmaceutique est due à l'utilisation de solvants et de composés chimiques volatils dans la production qui peuvent se retrouver dans l'atmosphère. Les concentrations de COVT et de formaldéhyde les plus faibles ont été mesurées à proximité de l'entreprise GTP/ Linde gas car les principaux produits commercialisés par cette entreprise sont le O₂, N₂, CO₂, air...etc

Tableau V.12 – Concentrations en COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'industries pharmaceutiques.

	COVT	HCHO
Lad pharm	220	32
Genericlab1	498	74
Genericlab2	114	15
Prodiphal	246	40
GTP/ Linde gas	44	6

D'après ces résultats on remarque que les taux de formaldéhyde dans les COVT varie entre 13 et 16% des COVT. Il faut noter que durant la première campagne il n'y a pas eu de détection d'aldéhydes sur le site proche de l'entreprise Generic Lab. Ceci suggère que le formaldéhyde mesuré à proximité de cette entreprise provient d'une autre source.

La teneur moyenne en COVT sur l'ensemble des sites de l'industrie pharmaceutique s'élève à $224,4\mu\text{g}/\text{m}^3$, elle est de $33,4\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le formaldéhyde (Tableau V.13).

Tableau V.13 – Teneurs moyennes et extrêmes des COVT et formaldéhyde mesurées à proximité d'industries pharmaceutiques en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

	Moyenne	Médiane	Maximum	Minimum	Écart type	Écart type moyen
COVT	224,4	220	498	44	173,26	118,08
HCHO	33,4	32	74	6	26,38	18,88

V.4.2.2 Industrie alimentaire

L'industrie alimentaire est génératrice d'une pollution de l'air par les COV. Les teneurs en COVT et formaldéhyde mesurées à proximité de trois entreprises : Ramy food pour la production de boissons, Simpex pour le traitement de produits alimentaires et distribution et LBF pour la production de lait, sont répertoriées dans le tableau V.14 . Ces concentrations sont probablement

dues aux émissions liées au stockage de matières premières (réactions chimiques ou biologiques), des produits ou sous-produits et au procédé industriel qui met en jeu des mécanismes thermiques, chimiques, microbiologiques. Ils sont donc émis par les activités industrielles liées à la production de boissons et du lait (Manutention et stockage des matières, réduction de taille, mixtion, formage (mélange, homogénéisation, moultre, écraser..), séparation (extraction, distillation..), transformation des produits, traitement thermique et concentration par la chaleur [82].

À cela, il convient d'ajouter les émissions provenant de la désinfection et l'utilisation de produits de nettoyage ainsi que la participation de composés exogènes présents dans les aliments (additifs alimentaires, polluants environnementaux et composés provenant de l'emballage) [10].

Les concentrations les plus importantes de COVT et de formaldéhydes ont été enregistré à proximité de l'entreprise « Rami food » ($424\mu g/m^3$ et $63\mu g/m^3$) respectivement. Cette entreprise a comme activité principale, la production de jus de fruit, boissons gazeuses et boissons énergétiques, cette diversité implique l'utilisation d'importantes quantités d'arômes et de conservateurs ainsi que différentes opérations durant la fabrication (mélange, homogénéisation, gazéification. . .), ce qui justifie ces teneurs. Tandis qu'à proximité de l'entreprise Simpex, on mesure les plus faibles concentrations ($180\mu g/m^3$ de COVT et $28\mu g/m^3$ de HCHO). Dans cette entreprise, le traitement de produits alimentaires n'est pas l'activité principale au sein de l'entreprise, il s'agit plutôt de la distribution de charcuteries et de produits d'abattoirs comestibles non préparés, ce qui explique ainsi les faibles concentrations en comparant avec d'autres entreprises.

Tableau V.14 – Concentrations en COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu g/m^3$) à proximité d'industries alimentaires

	COVT	HCHO
Rami food	424	63
Simpex	180	28
LBF	212	32

La contribution du formaldéhyde dans les COVT varie entre 13% et 16%. Sa présence est principalement due à son utilisation pour la désinfection et autant qu'agent de conservation pour les aliments.

La moyenne des concentrations mesurées sur l'ensemble des sites de l'industrie alimentaire est respectivement de $272\mu g/m^3$ pour les COVT et de $41\mu g/m^3$ pour le formaldéhyde (Tableau V.15).

Tableau V.15 – Teneurs moyennes et extrêmes des COVT et formaldéhyde mesurées à proximité d'industries alimentaires en ($\mu g/m^3$).

	Moyenne	Médiane	Maximum	Minimum	Écart type	Écart type moyen
COVT	272	212	424	180	132,6	101,33
HCHO	41	32	63	28	19,16	14,67

V.4.2.3 Production de détergents et produits hygiéniques

La présence de COVT et de formaldéhyde dans l'air à proximité des usines de production de détergents s'explique par l'utilisation de procédés tel que la sulfonation (traitement de composés organiques par de l'acide sulfurique) qui produisent des COV [83]. Ce type d'industrie emploie également des COV généralement autant qu'agents de transfert [5], le formaldéhyde y est intégré en tant que conservateur et biocide [84].

Les teneurs importantes en COVT et formaldéhyde à proximité de l'usine de production de couches Ontex ($338\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $57\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement) (Tableau V.16) sont principalement dû à l'utilisation d'appareils alimentés par essence durant le procédé ainsi qu'à l'utilisation d'importants volumes de colles, de colorants et d'éventuels parfums. Elles peuvent également être liées au stockage du produit fini, puisque d'après plusieurs études les couches pour bébé contiennent des COV.

Tableau V.16 – Concentrations en COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'industries de production de détergents et produits hygiéniques.

	COVT	HCHO
Ontex	338	57
Henkel	215	30
Aigle	72	19

Le formaldéhyde représente en 13 et 26% des rejets de COVT, il représente plus du quart des COVT mesurés à proximité de l'usine Ontex.

La moyenne des concentrations en COVT sur l'ensemble des sites de production de détergents et produits hygiéniques est de $208,33\mu\text{g}/\text{m}^3$, et elle est de $35,33\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le formaldéhyde (Tableau V.17).

Tableau V.17 – Teneurs moyennes et extrêmes des COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité de sites de production de détergents et produits hygiéniques.

	Moyenne	Médiane	Maximum	Minimum	Écart type	Écart type moyen
COVT	208,33	215	338	72	133,13	90,89
HCHO	35,33	30	57	19	19,56	14,44

V.4.2.4 Matériaux de construction

Le tableau V.18 représente les concentrations de COVT et formaldéhydes mesurées à proximité d'industries de fabrication de matériaux de construction et laboratoires d'essai sur le béton et de développement.

Pour l'entreprise Hydro aménagement, spécialisée dans la fabrication de produits en béton, les émissions de COV sont dû à l'utilisation d'agents de mouture, adjuvants, agents de démouillage. . . qui rentrent dans la composition du produit [85]. Différents COV, selon la nature de ces

agents, sont donc émis lors du stockage des matières premières, lors de la fabrication ainsi que le stockage du produit fini. De plus, Hydro aménagement est située non loin de la gare ferroviaire, ce qui pourrait expliquer les teneurs élevées en COVT et formaldéhyde ($522\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement). Des dispersants et super plastifiants entrent également dans la composition du béton, dont certains fabriquées à partir de résines fonctionnalisées contenant du formaldéhyde (naphthalène-formaldéhyde sulfonées), d'où sa présence ($80\mu\text{g}/\text{m}^3$) dans les émissions [84].

Dans le cas de l'entreprise SARL CGM Carreaux, spécialisée dans la fabrication céramique, un éventail complexe de COV est libéré lors la carbonisation de composés organiques au début du processus de chauffe. Ces composés organiques peuvent être contenus dans les matières premières céramiques et ajoutées sous forme d'agents liants, d'agents porogènes, d'agents facilitant le séchage, d'adhésifs, de pâtes combustibles, d'additifs de combustion... etc [86].

Tableau V.18 – Concentrations en COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'industries de fabrication de matériaux de construction.

	COVT	HCHO
Hydro aménagement	522	80
SARL CGM Carreaux	335	12
LAFARGE	322	48
Laboratoire LGCS	185	27

Des mesures ont également été effectuées près de deux laboratoires : Lafarge pour le développement de la construction et des matériaux et le laboratoire de génie de construction et sol (LGCS) spécialisé dans les essais sur le béton et analyses chimiques. Des COV peuvent être émis lors de la manipulation des échantillons, mais en petites quantités, et ils ne dépassent pas l'air intérieur. Les concentrations de COVT et de formaldéhyde mesurées proviennent donc probablement d'autres sources, pour le laboratoire Lafarge, il pourrait s'agir de la route nationale 5 située non loin de celui-ci. Dans le cas du laboratoire LGCS, un fabricant de produits céramiques (faïllanceries algériennes) et le producteur de boissons (Ramy) pourraient être à l'origine des COVT et du formaldéhyde, en effet, le vent favorise la dispersion des polluants.

Le formaldéhyde représente entre 13 et 16% des rejets de COVT, sauf dans le cas de l'entreprise SARL CGM Carreaux ou il est de 3%, ce qui peut être à sa faible utilisation dans la fabrication céramique.

La moyenne des concentrations en COVT sur l'ensemble des sites de de fabrication de matériaux de construction (Tableau V.19) est de $341\mu\text{g}/\text{m}^3$, et elle est de $41,75\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le formaldéhyde.

Tableau V.19 – Teneurs moyennes et extrêmes des COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'industries de fabrication de matériaux de construction.

	Moyenne	Médiane	Maximum	Minimum	Écart type	Écart type moyen
COVT	341	328,5	522	185	138,43	90,5
HCHO	41,75	37,5	80	12	29,47	22,25

V.4.2.5 Métallurgie et fabrication mécanique

La concentration la plus élevée en COVT ($488\mu g/m^3$) a été enregistrée à proximité de l'entreprise Cosider alrem (Tableau V.20) spécialisée dans la rénovation d'engins, fabrication mécanique et usinage. Certains COV sont émis dans la fumée de soudage et lors de l'utilisation et le stockage de produits de dégraissage. Cette concentration élevée pourrait s'expliquer par la participation d'autres sources à ces émissions. Parmi les sources probables, la circulation de camions porte-conteneurs dû à la présence d'une société de logistique et de gestion portuaire à proximité de Cosider alrem. L'entreprise « industries médico chirurgicales » pourrait éventuellement être à l'origine d'une partie de ces émissions de par ses activités : fabrication d'appareils et instruments médicaux notamment des articles en plastique et en caoutchouc. L'entreprise Poval présente elle aussi des teneurs élevées ($441\mu g/m^3$ de COVT et $284\mu g/m^3$ de formaldéhyde), ceci est dû aux transformations du plastique en plus de l'activité de sidérurgie nécessaires pour la production de pompes. Cette entreprise enregistre la plus grande teneur en formaldéhyde, elle est nettement supérieure à celles mesurés sur les autres sites. Les deux entreprises CAMMO et Ateliers SATAL+ présentent les teneurs les plus faibles.

Tableau V.20 – Concentrations en COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu g/m^3$) à proximité d'industries de métallurgie et de fabrication mécanique.

	COVT	HCHO
SNVI- CIR	425	62
CAMMO	166	24
Poval	441	284
Cosider alrem	488	70
Ateliers SATAL+	245	41

Dans l'industrie métallurgique et mécanique, le formaldéhyde est utilisé pour son rôle d'inhibiteur de corrosion et la fabrication des émaux. Il représente entre 14 et 17% des émissions de COVT, sauf dans le cas de l'entreprise Poval, où ce taux est de 64%. Il y a probablement contribution d'autres sources à cette émission de formaldéhyde.

La concentration moyenne des COVT sur l'ensemble des sites de métallurgie et fabrication mécanique est de $353\mu g/m^3$, et elle est de $96,2\mu g/m^3$ pour le formaldéhyde (Tableau V.21).

Tableau V.21 – Teneurs moyennes et extrêmes des COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu g/m^3$) à proximité d'industries de métallurgie et de fabrication mécanique.

	Moyenne	Médiane	Maximum	Minimum	Écart type	Écart type moyen
COVT	353	425	488	166	139,45	118
HCHO	96,2	62	284	24	106,52	75,12

V.4.3 Sites du secteur tertiaire (activité commerciale)

Les teneurs de COVT et de formaldéhyde mesurées à proximité d'entreprises exerçant seulement une activité commerciale sont représentées dans le tableau (Tableau V.20). Ces émissions sont principalement dues à l'activité de transport de marchandises qui nécessite l'utilisation de véhicules utilitaires et camions. Le stockage de certains produits, comme les liquides inflammables (stockés par l'entreprise Algerian global service) s'ils ne sont pas gardés dans des réservoirs fermés, peut également contribuer à ces émissions mais à très faibles quantités.

Les teneurs les plus élevées ont été enregistrées à proximité du concessionnaire automobile Hyundai CIMA Motors ($401\mu\text{g}/\text{m}^3$ de COVT et $59\mu\text{g}/\text{m}^3$ de formaldéhyde) et de l'entreprise Algerian global service ce qui pourrait s'expliquer par leur proximité de la route nationale 5 et par le trafic élevé des camions qui y acheminent les véhicules dans le cas du concessionnaire automobile.

Tableau V.22 – Concentrations en COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'entreprises exerçant uniquement une activité commerciale.

	COVT	HCHO
Servitec	243	32
Algerian global service	316	46
Hydro aménagement SPA	376	53
Hyundai CIMA-Motors	401	59
Cima Motors pièces de rechange	284	43
PEPSI	311	41
Eurapharma	350	52
Pièces de rechange AMS-MB	197	30

Le formaldéhyde représente entre 13 et 15% des rejets de COVT, sauf dans le cas de l'entreprise AMS-MB pour la vente de pièces de rechange où il est de 72,6%.

La concentration moyenne des COVT sur l'ensemble des sites d'activité commerciale est de $309,75\mu\text{g}/\text{m}^3$, et elle est de $58,63\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le formaldéhyde (Tableau V.23).

Tableau V.23 – Teneurs moyennes et extrêmes des COVT et formaldéhyde mesurées en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à proximité d'entreprises exerçant uniquement une activité commerciale.

	Moyenne	Médiane	Maximum	Minimum	Écart type	Écart type moyen
COVT	309,75	313,5	401	197	67,83	51,31
HCHO	58,63	49	143	32	35,09	21,19

V.4.4 Comparaison entre les différents types de sites

Les sites de trafic routier, de l'industrie de métallurgie et fabrication mécanique ainsi que la fabrication de matériaux de construction sont les plus exposés aux COVT avec des pourcentages de 17% chacun (Figure V.7). Suivent les sites d'activité commerciale avec une contribution de

15%, supérieure à certains secteurs de l'industrie dont l'industrie pharmaceutique et la fabrication de détergents et produits hygiéniques (11% et 10% respectivement), or l'utilisation de matière organique est abondante dans ce type d'installations. Ceci pourrait s'expliquer par la contribution du trafic routier aux concentrations mesurées dans les sites d'activité commerciale, en effet, le flux de camions et véhicules qui passent dans ces zones est important. Il y a également contribution des industries alentours.

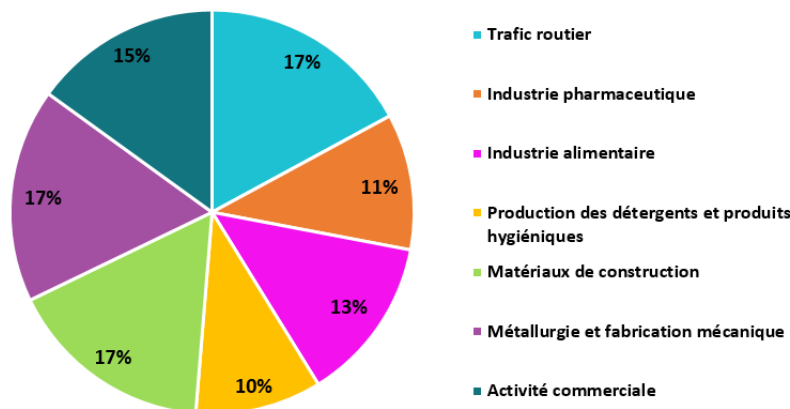


FIGURE V.7 – Proportion des concentrations moyennes en COVT (%).

Le secteur de l'industrie de métallurgie et fabrication mécanique est le plus contributif aux émissions de formaldéhyde(25%) suivi des sites de trafic routier(22%) (Figure V.8) ce qui dénote une prépondérance des véhicules diesels, car, comme cité précédemment, leurs rejets contiennent une forte concentration des COV les plus réactifs dont le formaldéhyde. Les activités commerciales représentent 15% des émissions de formaldéhyde, plus que les autres secteurs de l'industrie, comme pour les COVT, cette dominance s'explique par la contribution du trafic routier et d'autres industries.

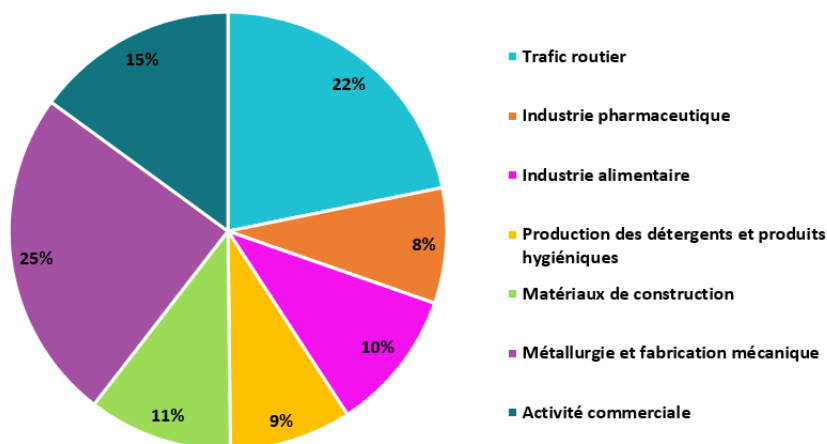


FIGURE V.8 – Proportion des concentrations moyennes en formaldéhyde (%).

V.5 Cartographie de la pollution par les COVT et le Formaldéhyde dans la zone industrielle Rouiba-Reghaia (Juin 2020)

Cette partie est consacrée à la discussion des résultats obtenus par la méthode géostatistique et à l'interprétation des cartes de distribution des polluants étudiés dans la zone industrielle de Rouiba-Reghaia. Comme expliqué précédemment, la mise en place d'une cartographie passe d'abord par une étude variographique puis une interpolation par krigeage (krigeage ordinaire dans notre cas), et enfin une validation statistique afin d'évaluer la qualité de l'estimation. Ces étapes ont été réalisées avec le logiciel ArcGIS 10.5.

V.5.1 Variographie et krigeage

Pour l'établissement des cartes de distribution des COVT et Formaldéhyde, nous avons procédé aux étapes suivantes :

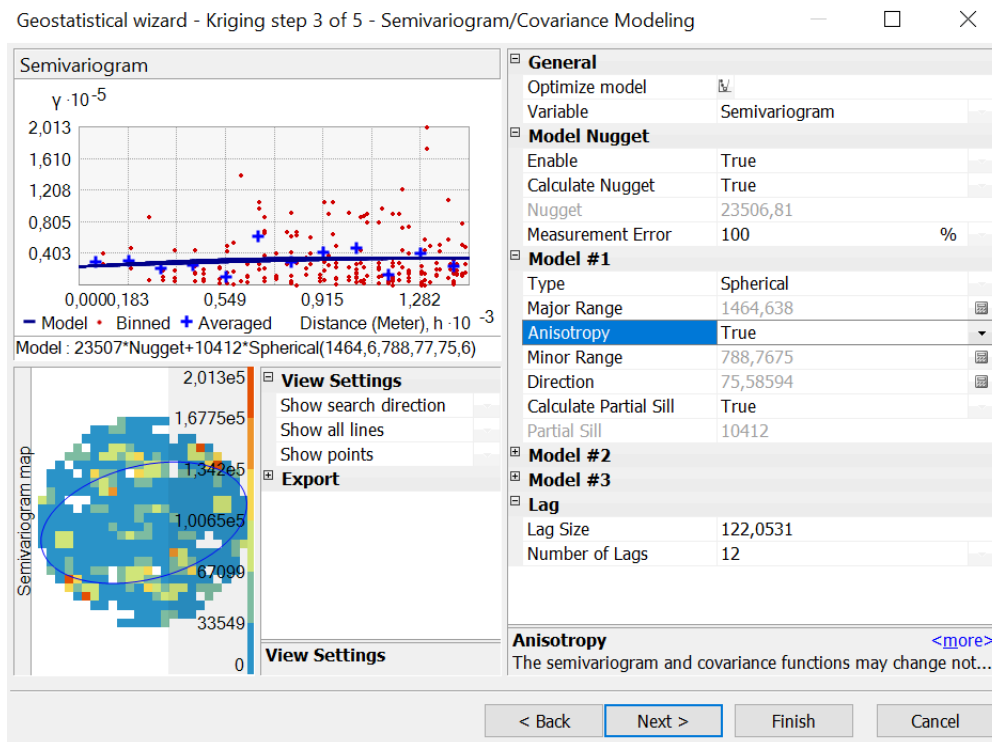
La première est d'introduire un fichier (en format DBF IV) contenant les coordonnées géographiques (longitude, latitude) en UTM (Universal Transverse Mercator) des points de mesure et les concentrations des polluants (Tableau V.24).

Tableau V.24 – Coordonnées en UTM des points de mesures et concentrations.

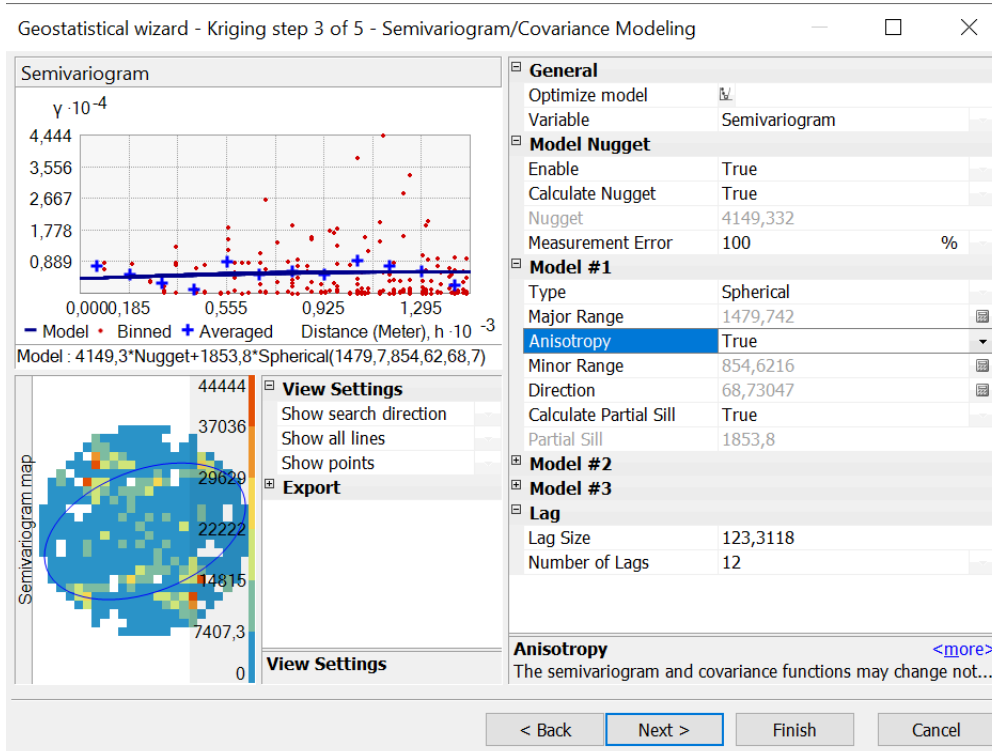
Points	X	Y	COVT ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	HCHO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	526925,82	4064867,16	879	183
2	526922,26	4065006,59	224	43
3	526248,61	4064816,14	522	80
4	527364,67	4064232,71	498	74
5	500000,00	4064292,78	114	15
6	526611,75	3983988,76	488	70
7	525956,97	4063995,48	245	41
8	525659,83	4063708,61	424	63
9	527445,86	4063947,54	335	12
10	525975,29	4064048,67	322	48
11	527474,53	4064392,24	350	52
12	527591,89	4064244,97	338	57
13	527436,98	4063933,43	246	40
14	527101,63	4063910,51	212	32
15	527106,75	4064013,13	316	46
16	527280,64	4063840,64	180	28
17	528404,88	4064482,47	72	19
18	529018,48	4064337,66	401	59
19	529061,76	4063977,28	284	43
20	529587,56	4063980,09	243	32
21	529669,79	4064320,48	185	27

22	529641,79	4064951,24	168	24
23	529300,11	4065880,99	446	58
24	529089,18	4065893,14	215	30
25	528390,22	4065885,47	254	29
26	527687,36	4065842,23	176	25
27	526612,99	4065827,61	376	53
28	525674,69	4066374,07	311	41
29	527126,41	4065052,72	197	143
30	527551,87	4064223,43	220	32
31	528259,37	4064469,12	425	62
32	529253,64	4065083,91	44	6
33	529637,46	4065094,66	493	71
34	526905,56	4065490,30	83	14
35	527021,68	4065584,85	166	24
36	526883,17	4065596,73	441	284
37	526811,82	4064889,10	449	322

La deuxième étape est de sélectionner un système de coordonnées géographiques qui correspond à l'hémisphère Nord. Le système de coordonnées choisi dans notre cas est le GCS-WGS-1984. Cette étape permet de bien localiser et représenter les données dans la carte de distribution. Le krigeage représente la dernière étape. Pour ce faire, il suffit d'accéder à l'extension "Geostatistical Analyst" et de sélectionner "Geostatistical Wizard" puis choisir les paramètres de base : la variable à estimer, le type de krigeage, le modèle d'ajustement.... Ces étapes permettent d'obtenir des variogrammes expérimentaux qui seront ajustés automatique après avoir sélectionné comme modèle une fonction de type sphérique. Le figure V.9 représente les modèles d'ajustement des deux variogrammes (COVT et formaldéhyde).



(a) COVT



(b) HCHO

FIGURE V.9 – Variogrammes d'ajustement obtenus avec ArcGIS 10.5.

Un variogramme expérimental (points) est un modèle ajusté au variogramme théorique (courbe). Le « range », « nugget », et « sill » sont les paramètres du variogramme (voir section suivante) et sont traduits par les termes suivants « portée », « effet pépite » et « pallier ».

L'analyse des variogrammes consiste à décrire les comportements à l'origine et aux grandes distances. L'interprétation a abouti à la détermination des paramètres intrinsèques du variogramme (l'effet de pépîte, le palier et la portée) et l'étude du rapport effet de pépîte/palier. Ces paramètres représentent les caractéristiques d'ajustement des variogrammes obtenus (Tableau V.25).

Tableau V.25 – Paramètres d'ajustement des variogrammes empiriques.

	Modèle	Effet de pépîte	Palier	Portée	Effet de pépîte/Palier
COVT	Sphérique	23506,81	10412,00	788,77	2.26
HCHO	Sphérique	4149,33	1853,80	854,62	2.23

Nous remarquons que les paramètres d'ajustement sont plus importants dans le cas des COVT, mis à part la portée qui est légèrement supérieur dans le variogramme d'ajustement du formaldéhyde, ce qui signifie que les variations des concentrations de ce composé sont estimées pour une plus grande portée. En général, les emplacements d'échantillons séparés par une distance inférieure à la portée sont auto-corrélés spatialement alors que les emplacements séparés par une distance supérieure à la portée ne le sont pas.

Les deux variogramme présentent des discontinuités à l'origine (effet de pépîte), cela implique l'existence d'une irrégularité locale des concentrations indiquant la présence d'une structure spatiale.

En générale, pour pouvoir interpréter les variogrammes, on étudie le rapport entre l'effet de pépîte et le palier. Un rapport inférieur à un tiers ($1/4$) indique que la variable présente une bonne corrélation spatiale. Si le rapport est supérieur à deux tiers ($3/4$), on est en présence d'une faible corrélation spatiale [40].

Les rapports obtenus pour les COVT et HCHO sont respectivement de l'ordre de 2.26 et 2.23. Cest rapports sont supérieurs à $3/4$. Selon ces derniers on peut donc dire qu'il n'y a pas une bonne corrélation spatiale pour les COVT et le HCHO. Ceci pourrait s'expliquer par le nombre de points de mesures qui est faible (37 points) et le fait que ces mesures aient été faites dans deux types de sites (industriels et de proximité automobile). Il est clair que l'effet pépîte trouvé dans les deux variogrammes est plus élevé que le palier, d'où un rapport supérieur à 1.

L'effet de pépîte peut être attribué à des erreurs de mesure ou à des sources de variation spatiale à distances inférieures à l'intervalle d'échantillonnage, ou aux deux.

V.5.2 Validation statistique

Les paramètres de validation statistique sont rapportés dans le tableau V.26, ils permettent d'évaluer la qualité de l'estimation par krigeage ordinaire des COVT et HCHO.

Tableau V.26 – Parametres de la validation statistique.

	EM	REQM	ESM	ERSQM
COVT	-3,17	171,08	-0,02	0,95
HCHO	3,51	68,13	0,04	0,91

Nous constatons que le formaldéhyde présente une meilleure estimation du fait de la racine quadratique de l'erreur moyenne (REQM) qui est inférieur à celle des COVT. Les racines des erreurs standardisées quadratiques moyennes (ERSQM) des deux composées sont légèrement inférieures à 1 ce qui indique une sous-estimation. Nous remarquons également que les RQEM sont élevées, les valeurs des erreurs standardisées moyennes (ESM) sont éloignées de 1 et les erreurs moyennes ne sont pas proche de zéro, tout ceci indique qu'il n'y a pas une bonne estimation. Cette dernière est due principalement aux caractéristiques des points de mesure qui ne sont pas homogènes (sites industriel et proximité automobile) et au faible nombre de points de mesure.

V.5.3 Cartes de distribution de la pollution

Les cartes obtenues sont représentées dans les figures V.10 et V.11.

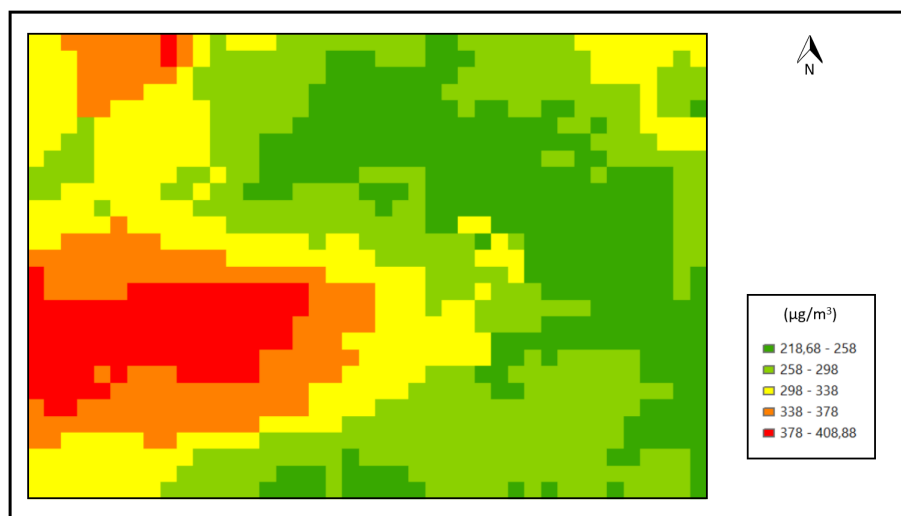


FIGURE V.10 – Cartographie des COVT.

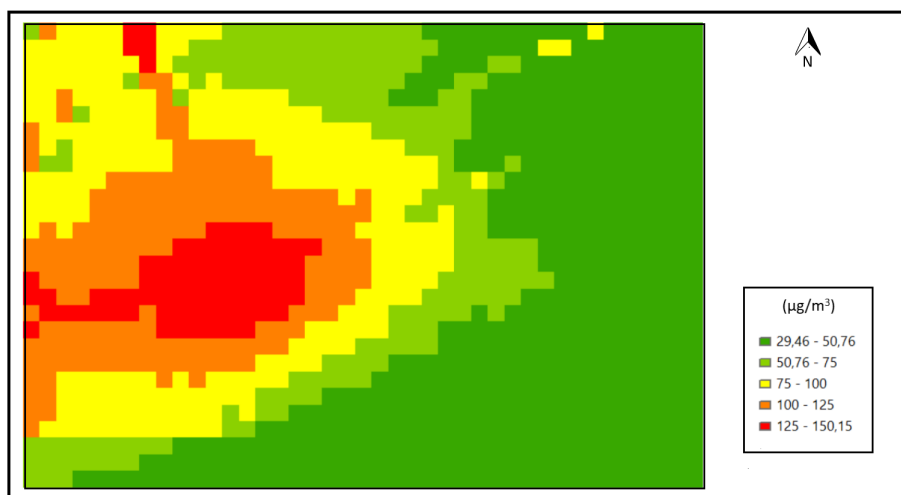


FIGURE V.11 – Cartographie du formaldéhyde.

Nous remarquons que les distributions des deux polluants sont semblables. L'Ouest présente les plus fortes concentrations, elles diminuent en s'éloignant vers l'Est. Ceci pourrait s'expliquer par

la dominance des vents Est-Ouest, les niveaux d'émissions, le nombre de points de mesure et le maillage. La Zone la plus atteinte par la pollution des COVT et formaldéhyde se situe non loin du croisement des deux routes : la W121 et la N5, elle concentre un nombre d'industries polluantes (Cosider, industries medico-chirurgicales et Hydro aménagement...), de plus une entreprise de gestion portuaire et une entreprise de logistique sont implantées dans cette partie ce qui induit un important trafic.

V.6 Conclusion

L'analyse et les mesures des COV effectuées au niveau de la zone industrielle de Rouiba-Reghaia ont montré que :

- Les composés analysés sont émis par différentes source telles que l'industrie pharmaceutique, par des véhicules... Le trafic routier présente la source majeure de la dégradation de la qualité de l'air au niveau de la zone d'étude.
- Les teneurs élevées en formaldéhyde lors de la seconde campagne laissent suggérer une origine photochimique. En effet, la formation secondaire de formaldéhyde à partir de la photolyse de l'acétaldéhyde et de la réaction avec OH radical, devrait être envisagée. L'oxydation par OH des autres composés organiques volatils entraîne également la formation de formaldéhyde et d'acétaldéhyde, il serait donc intéressant de connaître les niveaux d'acétaldéhydes afin, d'une part avoir une idée sur la quantité de COV oxydés, et d'autre part déterminer la quantité de formaldéhyde formé. D'autres campagnes d'analyse devraient permettre de vérifier cette influence de la photochimie.
- L'étude de la cartographie de la pollution a révélé la présence d'un niveau de pollution plus élevé dans la zone Ouest, et elle diminue en dirigeant vers l'Est.

Conclusion générale

L'objectif de notre étude était de caractériser les COV, notamment les BTEX et le formaldéhyde dans la zone industrielle de Rouiba-Reghaia et de déterminer les éventuels effets sur la santé et sur l'environnement. Cette zone s'est avérée intéressante du fait de la diversité des sources d'émission, tels que les activités industrielles et de l'important trafic routier sur les deux routes qui la bornent.

Dans un premier lieu, l'analyse des échantillonneurs passifs de type « Air Toxic » par « ATD-GC-MS » nous a permis de déterminer la nature et le nombre de COV dans deux sites trafic et deux sites industriels localisés la zone d'étude.

Plus de vingt-cinq composés organiques volatils ont été identifiés dans les deux sites appartenant aux familles des alcools, aldéhydes, cétones, éthers, esters, acides et terpènes. Concernant les sites industriels, les COVO représentent le groupe le plus important en nombre d'espèces devant les autres familles. Ils rentrent dans la composition des peintures, du caoutchouc et ils sont largement utilisés dans l'industrie pharmaceutique (alcools et acides carboxyliques).

Par ailleurs, dans les sites trafic, les hydrocarbures aromatiques et les aldéhydes étaient les composés majoritaires émis, ces émissions sont dues à l'évaporation ou la combustion incomplète dans les moteurs. Les BTEX ont été analysés quantitativement, ils sont présents en général à de faibles concentrations. Néanmoins les niveaux élevés de BTEX étaient plus importants dans les sites de proximité automobile que dans les sites industriels, mais elles restent nettement inférieures aux valeurs de référence.

Le toluène s'impose dans les deux sites, et se trouve communément sur l'ensemble de la zone d'étude, le toluène étant un polluant principalement issu du transport routier. Ceci est confirmé par le calcul des rapports indicateurs de pollution (Toluène/ Benzène) qui ont montré que ces polluants sont générés principalement par les émissions automobiles. Nous avons également observé que ce rapport est maximal dans le cas de l'entreprise SNVI-CIR car le point de prélèvement est proche à la source d'émission. Ainsi, ce composé a un temps de séjours moins de 2 jours dans l'atmosphère. Cette dégradation a une influence non négligeable sur la formation d'ozone.

Dans un second lieu, les mesures ponctuelles de COVT et de formaldéhydes ont montré que les sites de trafic routier et les secteurs de l'industrie de la métallurgie, de la fabrication mécanique et de la fabrication de matériaux de construction sont les secteurs où il y a plus des COVT. Pour le formaldéhyde, c'est le secteur de l'industrie de métallurgie et de la fabrication mécanique suivi du trafic routier qui sont les plus émetteurs.

Les concentrations mesurées en COVT et formaldéhyde sont élevées, elles laissent suggérer une

origine photochimique pour le formaldéhyde, en vue des grandes concentrations sur certains sites. D'autres campagnes d'analyse devraient permettre de vérifier cette influence de la photochimie.

En dernier lieu, l'élaboration d'une cartographie à l'aide du logiciel ArcGIS a montré que les concentrations en COVT et formaldéhyde sont maximales dans la zone Ouest située entre le croisement des deux routes : la route nationale 5 et la départementale 121. Cette zone regroupe également un nombre d'industries polluantes. Les concentrations décroissent vers l'Est mais dans le cas des COVT, elles connaissent de nouveau un léger accroissement dû à la proximité de la route nationale 5 qui longe la zone.

Perspectives

Comme tout travail est appelé à être amélioré et enrichi, le nôtre n'en fait pas exception. Des perspectives d'évolution peuvent être envisagées dans les voies suivantes :

- ◆ Utiliser un autre type de tubes adsorbants afin d'améliorer les résultats surtout pour les BTEX (selon différentes études, la composition de tube Tenax TA est la plus adéquate)
- ◆ Optimiser les conditions opératoires et changer la phase stationnaire afin d'obtenir une meilleure séparation surtout pour les isomères d'xylène.
- ◆ Utiliser un laboratoire mobile (camion) équipé d'analyseurs et préleveurs électroniques, permettant de mesurer en continu les niveaux des BTEX, et autres principaux polluants, à savoir : Dioxyde de soufre (SO_2), oxydes d'azote (NO-NO_x), monoxyde de carbone (CO), ozone (O_3), particules fines en suspension (PM 10, PM 2.5, PM 1.0).
- ◆ La carte élaborée peut être utilisée comme outil d'aide pour la décision Ministère de l'Environnement et des Énergies Renouvelables. Elle peut être facilement actualisée par la mise à jour des deux concentrations : des COVT et formaldéhyde.
- ◆ Utiliser la modélisation neuronale (les réseaux de neurones artificiels) avec la modélisation spatiale pour prédire la concentration un jour d'avance.

Bibliographie

- [1] Air breizh, observatoire de la qualité de l'air[en ligne], [Consulté le 2 avril 2020]. Disponible sur : <https://www.airbreizh.asso.fr/air-interieur/polluants-de-lair-interieur/les-aldehydes/>.
- [2] A. BOUABDESSELAM, A. LIAZID, and Y. BOUZIDI. La politique environnementale en algérie : Réalités et perspectives. *Déchets sciences et techniques*, 2005.
- [3] J. LYATT. Sources and budgets for co and o3 in the northeastern pacific during the spring of 2001 : Results from the phobea-ii experiment. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, October 2003.
- [4] P. LE CLOIREC. Cov (composés organiques volatils). *Techniques de l'ingénieur Traitements de l'air*, base documentaire : TIB600.(ref. article : g1835), 2004. fre.
- [5] A. CICOLELLA. Les composés organiques volatils (cov) : définition, classification et propriétés. *Revue des Maladies Respiratoires*, pages 155–163, fev 2008.
- [6] L. MAJOLI. *Elaboration, caractérisation et étude des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes : application aux atmosphères odorantes et/ou chargées en composés organiques volatils*. Thèse de doctorat : Science et génie de l'environnement, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005.
- [7] Rg. DERWENT, Tj. DAVIES, M. DELANEY, Gj. DOLLARD, Ra. FIELD, P. DUMITREAN, Pd. NASON, Bmr. JONES, and Sa. PEPLER. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 c2–c8 hydrocarbons at 12 united kingdom sites during 1996. *Elsevier*, page 297–312., 2000.
- [8] O. KOETUNE. *Élimination de polluants par plasmas froids et association à la catalyse : Acétaldéhyde et Phénol*. Thèse de doctorat : physique, Université Paris sud, 2015.
- [9] L. ASLAN. *Dégradation atmosphérique de composés organiques multifonctionnels : Les hydroxycétones et les aldéhydes insaturés*. Thèse de doctorat : sciences de la terre et de l'universs, Université de Lille 1 Sciences et technologies, 2017.
- [10] G. TOUPANCE, A. PERSON, Y. Le MOULLEC, P. MASCLET, and P. PERROS. *Pollution atmosphérique gazeuse - Mesure des gaz*. Techniques de l'ingénieur, 2004.
- [11] Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (Afsset). *Valeurs guides de qualité d'air intérieur : Le formaldéhyde*, RAPPORT du groupe de travail Afsset.
- [12] F. DEL. GRATTA, M. DURIF, Y. FAGAULT, and I. ZDANEVITCH. *Exposition par inhalation au benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air : Sources, mesures et concentrations*. L'Institut national de l'environnement industriel et des risques (Ineris), 2004.

- [13] N. BONNARD, M. FALCY, D. JARGOT, F. MARC, E. PASQUIER, N. NIKOLOVA-PAVAGEAU, and S. ROBERT. *Fiche toxicologique du benzène (FT49) n°49*. Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), 2019.
- [14] F. JOUSSE. *Processus physico-chimiques à l'origine des différences d'efficacité des techniques de traitement de sols pollués aux hydrocarbures*. Thèse de doctorat : Sciences de la terre, Université Michel de Montaigne - Bordeaux 3, 2016.
- [15] K. VERSCHUEREN. *Xylènes. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. Van Nostrand Reinhold Co, 1996.
- [16] L'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS). *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - o-, m-, p-Xylènes et leurs mélanges version n°2*, 2006.
- [17] L'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS). *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Benzène version n°3*, 2006.
- [18] L'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS). *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Ethylbenzène version n°2*, 2005.
- [19] L'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS). *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Toluène version n°3*, 2005.
- [20] D. BRICCO, C. FRATAR, R. ANGEAL, L. LEPORT, M. PETRICA, and L. VENTRONNE. Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of rome. *chemosphere*, pages 557–566, 1997.
- [21] S. MANAHAN. *Environmental Chemistry*. CRC Press : Florida, 2005.
- [22] G. MEGIE. Les modifications chimiques de l'atmosphère et leur effets sur l'environnement. *Poll. Atm*, pages 5–11, 1998.
- [23] A. BEDDAIE. *La protection de l'atmosphère en drtit Algerien*. Mémoire pour l'obtention du diplôme de post graduation spécialisée en droit de l'environnement, université d'oran, feculté de droit et des sciences politiques, 2008.
- [24] Agence de la transition écologique, réduire les émissions de polluants [en ligne], [Consulté le 24 avril 2020]. disponible sur : <https://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/composes-organiques-volatils-cov/cadre-reglementaire-cov>.
- [25] Agence Française de Sécurité Sanitaire et de l'Environnement et du Travail (AFSSET). *Avis de l'agence française de sécurité sanitaire et de l'environnement et du travail relatif à une procédure d'évaluation des risques sanitaires concernant les composés organiques volatils (COV) et le formaldéhyde émis par les produits de construction. [en ligne]*, Saisine AFSSET n° 2004/011. [Consulté en août 2020].
- [26] Association pour la surveillance de la qualité de l'air du Pays de la Loire (Airpl). *Evaluation de la qualité de l'air intérieur – Habitations du lieu-dit Tragouet*, juin 2016.
- [27] C. LIAUD. *Développement de méthodes d'échantillonnage rapides et d'analyses différées au laboratoire : détermination de l'évolution temporelle des concentrations des COVs et COSVs*

- et compréhension des processus physico-chimiques en air intérieur*. Thèse de doctorat : Chimie analytique, Université de Strasbourg, 2014.
- [28] J. FONTELLEK. *Réglementation et analyse de l'air : Méthodes de quantification des émissions dans l'air*. Techniques de l'ingénieur, 2004.
- [29] L. MARET. *Application de la technique de thermodesorption pour l'analyse de 93 COV et le screening des COV dans l'air des lieux de travail*. Thèse de doctorat : Chimie analytique, Université Claude Bernard -Lyon I, 2013.
- [30] Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air. *Surveillance du benzène : Développement de matériaux de référence de BTEX sur tubes - Exercice d'intercomparaison*, 2011.
- [31] AFNOR. *Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail- Echantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse-Partie 2 : échantillonnage par diffusion. NF EN ISO 16017-2*. AFNOR, 2003.
- [32] AFNOR. *Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail-Echantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire- Partie 1 : échantillonnage par pompage. NF EN ISO 16017-1*. AFNOR, 2001.
- [33] J. ROUKOS. *Caractérisation des composés organiques volatils dans une zone urbaine multi-influencée : Développement de méthodes chromatographiques, de capteurs et campagnes de mesures*. Thèse de doctorat, Université de sciences et technologies de Lille, 2010.
- [34] F. LHUILLIER, O. MOULUT, and Jc. PROTOIS. *Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques-Étude comparative*. INRS, Centre de Lorraine, Nancy, 2000.
- [35] B. OURY. *Métrologie des polluants*. INRS, Octobre 2015.
- [36] F. ROUESSAC and A. ROUESSAC. *Analyses chimiques Méthodes et techniques instrumentales modernes*. Dunod, 2004.
- [37] Laure MALHERBE and Laurence ROUÏL. *Méthodes de représentation de la qualité de l'air : Guide d'utilisation des méthodes de la géostatistique linéaire*. Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, 2003.
- [38] F. OCCELLI. *Systèmes d'Information Géographique et Lien Environnement - Santé (SIGLES) : contribution au développement d'outils cartographiques d'aide à la décision face aux risques sanitaires liés à l'environnement*. Thèse de doctorat : Médecine humaine et pathologie, Université du Droit et de la Santé - Lille II, 2014.
- [39] W. DESPAGNE. *Méthodes géostatistique pour l'interpolation et la modélisation en 2d/3d des données spatiales*. Mémoire de master : Statistique et informatique, Université de Bretagne Sud, 2006.
- [40] Y. KERCHICH. *Niveaux et cartographie de la pollution par les BTEX à Alger*. Thèse de doctorat : génie de l'environnement, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2013.
- [41] V. LOONIS and M. BELLEFON. *Manuel d'analyse spatiale*. Insee methodes, N°131, Institut national de la statistique et des études économiques (Insee), 2018.

- [42] H. WACKERNAGEL. *Cours de géostatistique multiparamétrique*. Centre de Géostatistique, Ecole des Mines de Paris, 1993.
- [43] G. MATERON. *Les variables régionalisées et leurs estimations*. Masson, Paris, 1965.
- [44] J. OULAA. *Evaluation et analyse géostatistique des paramètres hydrodynamiques des aquifères fissurés de la région du N'zi-Comoé (centre-est de la Côte d'Ivoire)*. Technicien supérieur des mines et de géologie, Institut National Polytechniques Houphouët Boigny de Yamoussoukro (INP-HB), 2011.
- [45] Jp. DELHOMME. *Application de la théorie de la variable régionalisée dans la science de l'eau*. Thèse de doctorat, ENSAM de Paris, 1976.
- [46] C. WALTER. *Cours de géostatistique*. ENSA, INRA Rennes, 2002.
- [47] M. VOLTZ. *Variabilité spatiale des propriétés physique en milieu alluvial : essai de cartographie quantitative des paramètres hydrodynamiques*. Thèse de doctorat, ENSAM, 1986.
- [48] R. WEBSTER. *Quantitative spatial analysis of soil in the field in advecens*. springer-verlag New York inc, 1985.
- [49] A. DOUAOUI. *Variabilité spatiale de quelques propriétés physico-chimiques des sols du moyen Chélif, incidences cartographique*. Thèse de magistère, INA Alger, 1993.
- [50] C. WALTER. *Estimation des propriétés du sol et quantification de leur variabilité à moyenne échelle : Cartographie pédologique et géostatistique dans le sud de l'Île et vilaine*. Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 1990.
- [51] Ph. AUBRY. *Traitement des variables régionalisées en écologie, Apports de géomantique et de la géostatistique*. Thèse de doctorat, Université Claude BERNARD – Lyon, 2000.
- [52] A. DOUAOUI. *Variabilité spatiale de la salinité en relation avec certaines caractéristiques des sols de la plaine du Bas-Chélif. Apport de la géostatistique et de la télédétection*. Thèse de doctorat d'état, INA – Alger, 2005.
- [53] S. BAILLARGEON. *Le krigeage : revue de la théorie et application à l'interpolation spatiale de données de précipitations*. mémoire dans le cadre du programme de maitrise, Université Laval Quebec, 2005.
- [54] C. HONORE, O. SANCHEZ, A. KAUFFMANN, R. DEPROST, G PERRON, E. RIVIERE, I. ARMENGAUD, A. RIOS, and E. CHAXEL. *Mise en place de cartographies de qualité de l'air Période 1989-2007 : Rapport final de l'étude de faisabilité*. AIRPARIF, ASPA, ATMO-PACA, GIE ATMO-RHONE-ALPES, 2008.
- [55] wikimapia [en ligne], [Consulté le 24 avril 2020]. <http://wikimapia.org/>.
- [56] G. MUTIN. *Implantations industrielles et aménagements du territoire en Algérie*, volume 55, n°1. Revue de géographie de Lyon, 1980.
- [57] Quotidien national d'information el moudjahid [en ligne], [Consulté le 2 mai 2020]. <http://www.elmoudjahid.com/fr/actualites/53847>.
- [58] Plan général de la zone d'intérêt régional de rouiba-réghaia. *Alger-revue*, 1960.
- [59] M. BENABDI and R. BACHETARZI. *Bilan diagnostique de la Réserve naturelle de Réghaia (Algérie)*. CAR/ASPn - Projet MedMPAnet, Tunis, 2015.

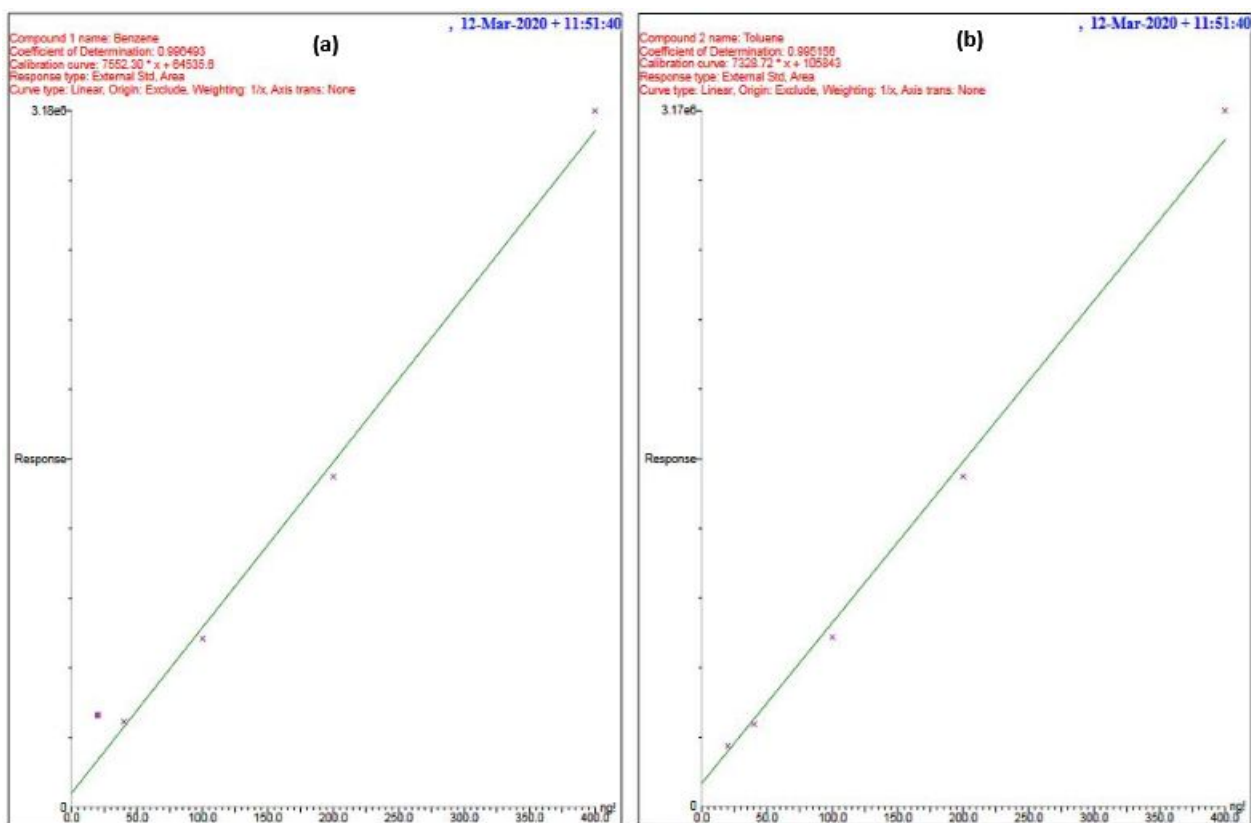
- [60] Site officiel de la marque perkinelmer[en ligne], [Consulté le 08 avril 2020]. disponible sur : www.perkinelmer.com.
- [61] Onm (office national de la météorologie)[en ligne], [Consulté le 08 mars 2020]. Disponible sur : <http://www.meteo.dz>.
- [62] meteoblue [en ligne], [Consulté le 20 avril 2020]. Disponible sur : <http://www.meteoblue.com>.
- [63] Arcgis dekstop[en ligne], [Consulté le 08 mars 2020]. <https://desktop.arcgis.com/fr/arcmap/>.
- [64] Observatoire régional de santé d'Ile-de-France. *Les composés organiques volatils (COV). Etat des lieux : définition, sources d'émissions, exposition, effets sur la santé*, Décembre 2007.
- [65] Observatoire régional de santé d'Ile-de-France. *Les composés organiques volatils (COV). Etat des lieux : définition, sources d'émissions, exposition, effets sur la santé*, Décembre 2007.
- [66] C. DELMASA, A-S. WEILERA, and S. ORTEGA. Mesure de la concentration aérienne de cov terpéniques (dontlelimonène) selon plusieurs procédures lors de pulvérisations d'un mélange d'huiles essentielles. *Elsevier*, Novembre 2015.
- [67] Pinhalation exposure and related health risks of btex in ambient air at different microenvironments of a terai zone in north india. *ELSEVIER*, 2016.
- [68] A. STEINEMANN, N. NEMATOLLAHI, B. RISMANCHI, N. GOODMAN, D. SPAS, and KOLEV. Pandemic products and volatile chemical emissions. *Springer*, Juillet 2020.
- [69] Y. MOUSSAOUI. *Extraction et analyse de la matière organique particulaire et des composés organiques volatils provenant des zones urbaines, rurales et frontalières Algériennes*. Thèse de doctorat : Chimie organique appliquée, USTHB, 2012.
- [70] *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques- Version N°2.2*.
- [71] L'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS). *Emissions de polluants engendrés par un incendie de stockage de déchets combustibles Processus associés de dissémination dans l'air, dans les eaux d'extinction d'incendie et en retombées au sol*, juillet 2004.
- [72] J. ROUKOS. *Caractérisation des composés organiques volatils dans une zone urbaine multi-influencée : Développement de méthodes chromatographiques, de capteurs et campagnes de mesures*. Thèse de doctorat, Université de sciences et technologies de Lille, 2010.
- [73] R. LADJI. *Analyse qualitative et quantitative des composés organiques volatils, semi-volatils et particulaires dans l'air*. Thèse de doctorat : Chimie organique appliquée, USTHB, 2009.
- [74] Pr.DUFRASNE. *Analyse des médicaments organiques*. Faculté de pharmacie, cours d'étude des médicaments organiques.
- [75] Ministère de l'industrie, de la petite et moyenne entreprise et de la promotion de l'investissement. *Etude d'un Projet Industriel de Fabrication d'articles en Caoutchouc pour Automobiles*.

- [76] INERIS. *Impact local des stations-service sur les concentrations de benzène dans l'environnement (air intérieur et extérieur)*, 2010.
- [77] M. MEYEBECK, J.MASSA, E. GRASSET, and L. TORRES. Etude de la distribution atmosphérique de composés organiques volatils aromatiques : benzène, toluène, xylènes (btx) et du dioxyde d'azote sur l'agglomération toulousaine. 2000.
- [78] AMIT MAISH, ANURAG L., AJAY T., and R. S. Inhalation exposure and related health risks of btx in ambient air at different microenvironments of a terai zone in north india. *Atmospheric Environment*, 147, 12 2016.
- [79] W. CARTER. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Air Waste Manage.*
- [80] W.CARTER. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(3) :481 – 518, 1990.
- [81] G. DELETRAZ. *Géographie des risques environnementaux liés aux transports routiers en montagne. Incidences des émissions d'oxydes d'azote en vallées d'Aspe et de Biriadou (Pyrénées)*. Thèse de doctorat : Géographie, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2002.
- [82] Commission européenne. *Document de référence sur les meilleures techniques disponibles : Industries agro-alimentaires et laitières*, Août 2006.
- [83] A. TVANGEIS. *FORMULATION*. physique chimie portail national des ressources-eduscol.
- [84] M. SENE. *Etat des lieux sur l'utilisation du formaldéhyde en Aquitaine*. RESCOLL, Août 2006.
- [85] Centre d'information sur le ciment et ses applications. *Béton et confort*.
- [86] Commission européenne. *Document de référence sur les meilleures techniques disponibles Fabrication des céramiques*, Août 2007.

Annexes

Annexe1

Le service de la pollution atmosphérique au sein de CRD utilise la technique le dopage au liquide pour établir les courbes d'étalonnage de BTEX (selon la norme NF EN ISO 16017-2). La figure I.1 illustre les courbes d'étalonnage pour les composés BTEX.



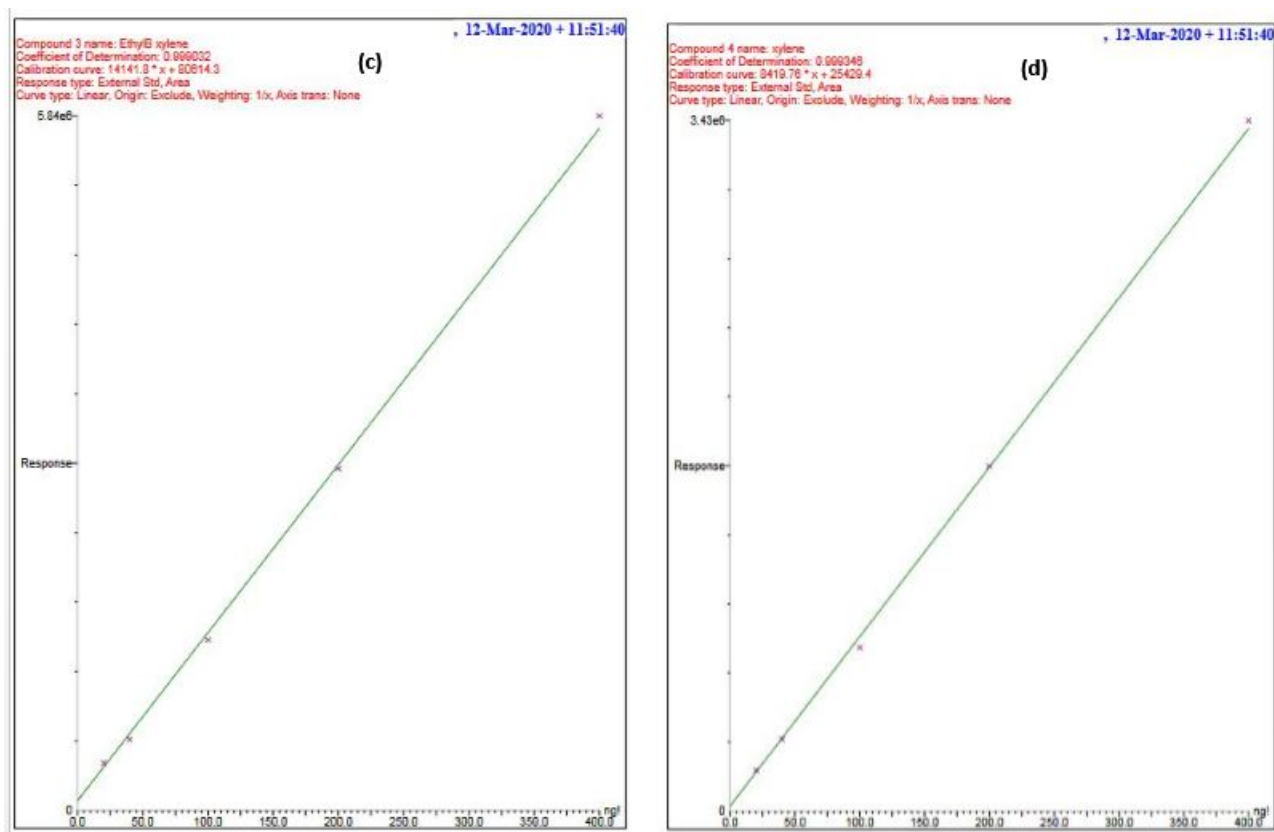


Figure I.1 : Les courbes d'étalonnage : (a)Benzène,(b)Toluène, (c)Ethylbenzène,(d)Xylènes.

Annexe2

les chromatogrammes des quartes tubes analysés sont présentés ci-dessus :

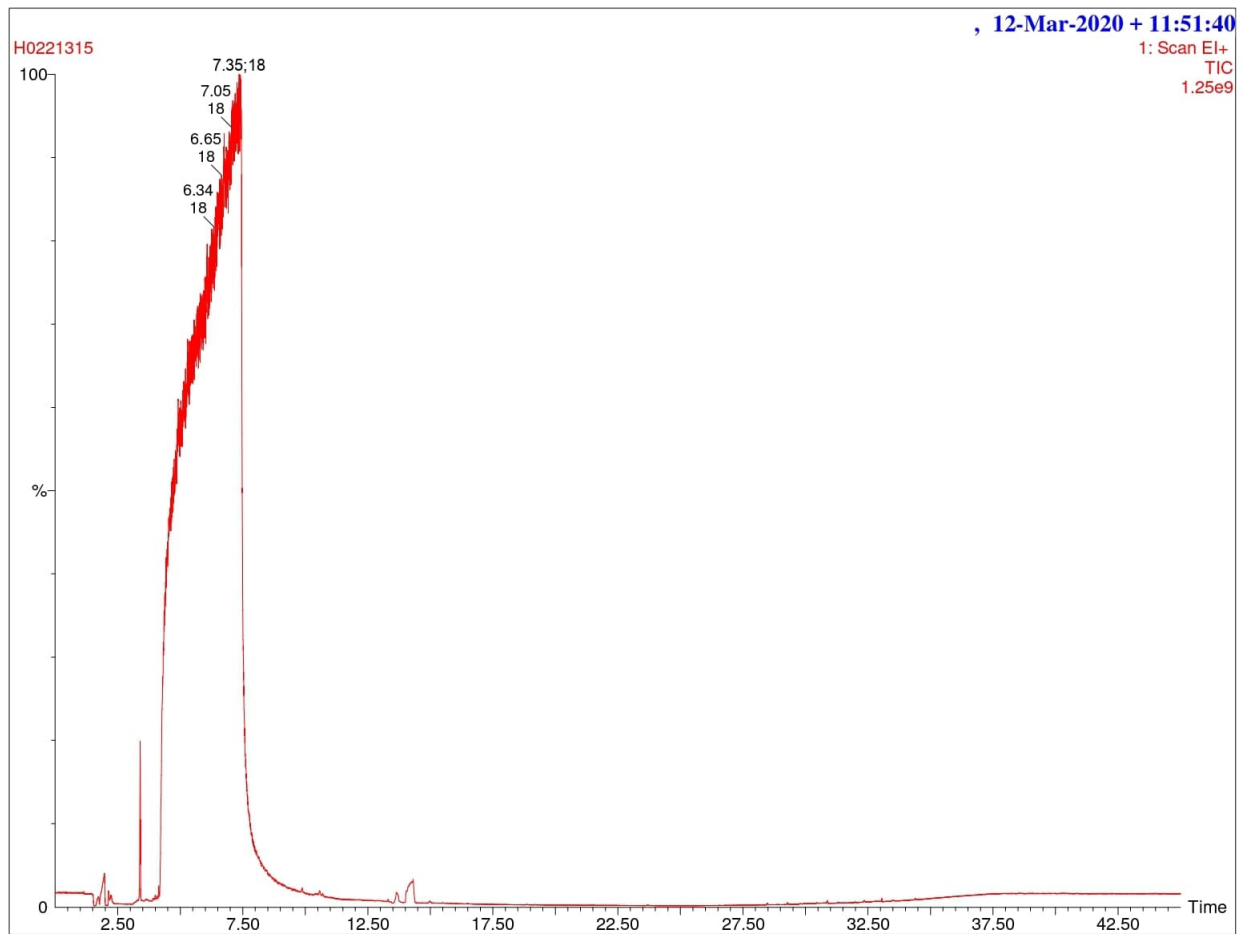


Figure II.1 : Chromatogramme des COV piégés à proximité le site n°1 : Axe routier.

La figure II.5 illustre le rapport des masses de BTEX dans les tubes Axe routier et Généric Lab

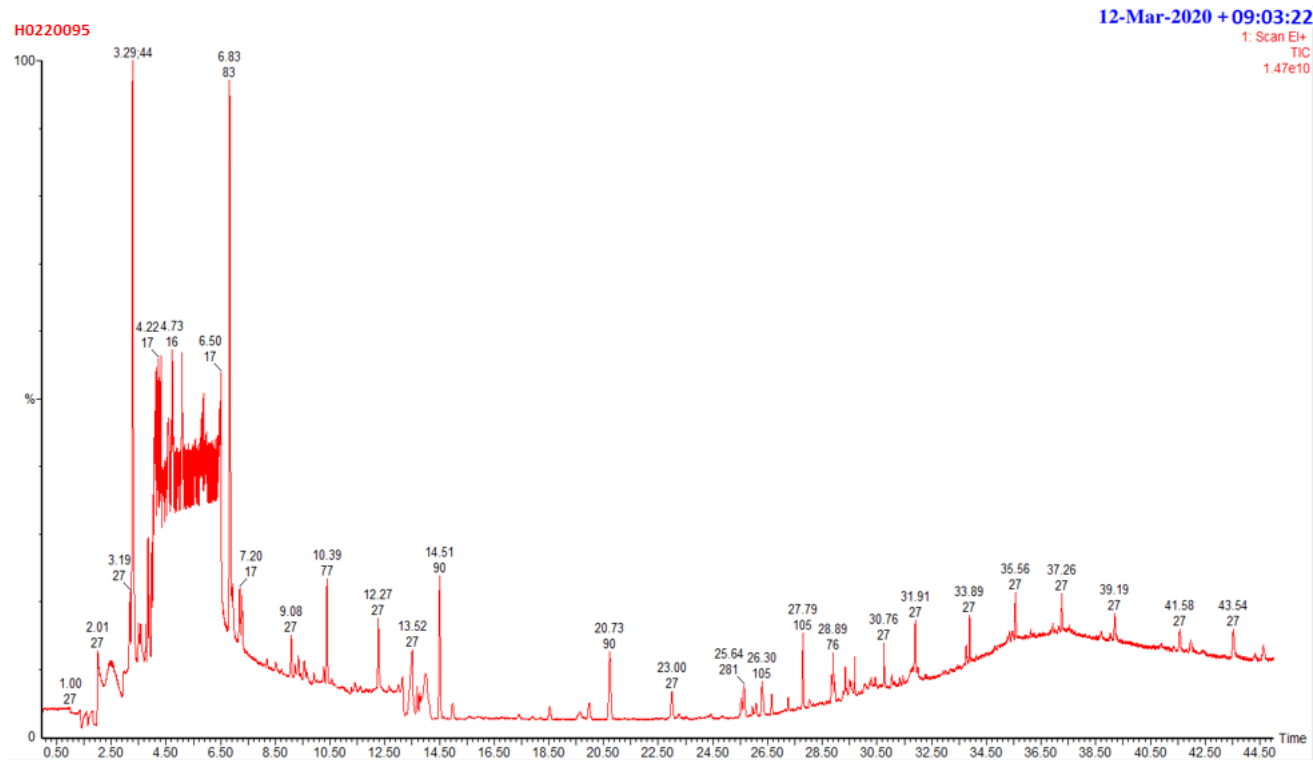


Figure II.2 : Chromatogramme des COV piégés à proximité le site n°9 : Parc de véhicules.

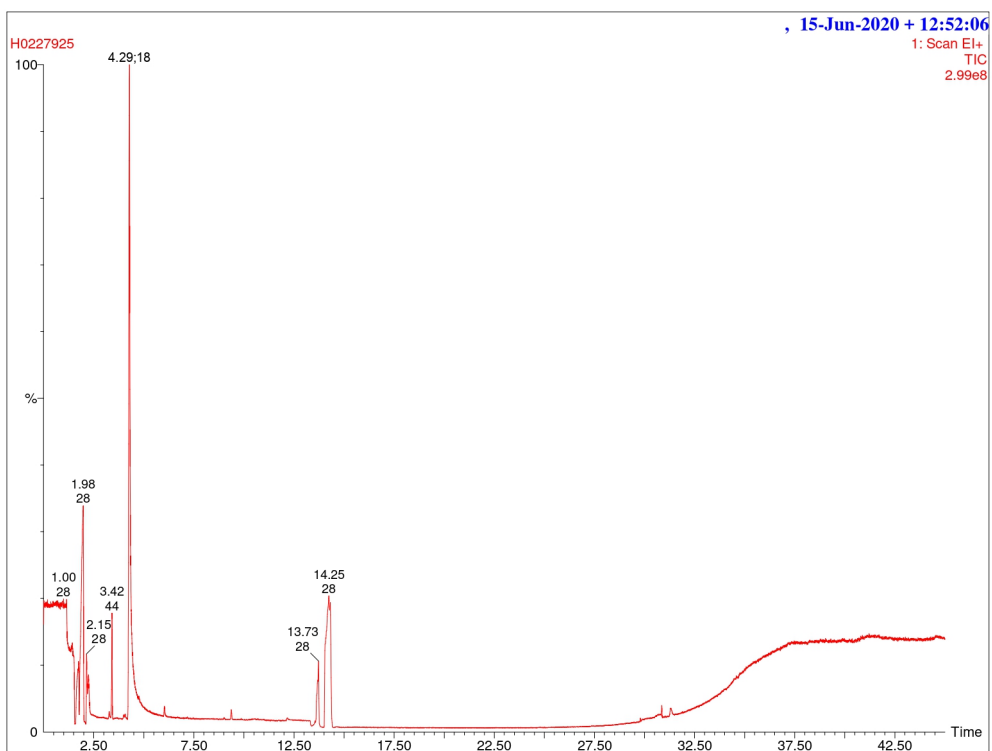


Figure II.3 : Chromatogramme des COV piégés à proximité le site n°3 : Géniric Lab.)

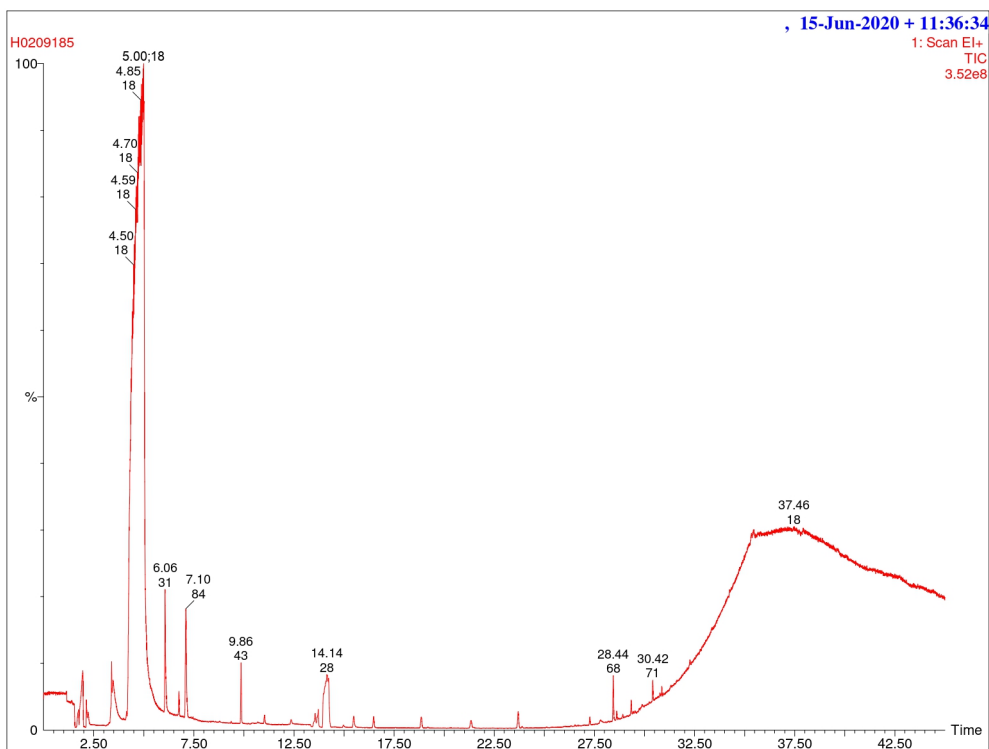


Figure II.4 : Chromatogramme des COV piégés à proximité le site n°6 : SNVI-CIR.

Quantify Sample Summary Report

Sample List: C:\TURBOMASS\ATD2020.PRO\SampleDB\12032020POLYTECH
 Last modified: Tue Jun 16 14:41:11 2020
 Method: C:\TURBOMASS\ATD2020.PRO\MethDB\25318BTEX
 Last modified: Wed Dec 18 08:33:32 2019
 Job Code:

Printed: Wed Jun 24 09:25:57 2020

Sample Name: H0221315 Sample ID:

Name	RT	Area	Height	ng!
Benzene	10.705	183362	3474191	15.73
Toluene	14.976	138581	2827995	4.47
EthylB xylene				
xylene				
triMebenzene				
triMebenzene2				
Naphtalene				

Sample Name: H0209185 Sample ID:

Name	RT	Area	Height	ng!
Benzene	10.696	15186	450826	16.60
Toluene	14.976	53426	929317	65.15
EthylB xylene				
xylene				
triMebenzene				
triMebenzene2				
Naphtalene				

Figure II.5 : Rapport des masses de BTEX pour les tubes H0221315 et H0209185