

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement



LABORATOIRE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Thèse de Doctorat en Sciences

Génie de l'Environnement

Présenté par :

KERCHICH Yacine

Magister en Génie de l'environnement

Thème

Niveaux et cartographie de la pollution par les BTEX à Alger

Soutenu publiquement le 10-10-2013 devant le jury composé de :

Présidente du jury :	Mme. N. BELHANECHÉ	Professeur	ENP.
Directeur de thèse :	Mr. R. KERBACHI	Professeur	ENP.
Examineurs :	Mr. AHMED-ZAÏD Toudert	Professeur	ENP.
	Mr. K. BENRACHEDI	Professeur	U. Boumerdès.
	Mr. K. LOUHAB	Professeur	U. Boumerdès.
	Mr. A. DOUAOUI	Professeur	U. khemis Miliana
Invité :	Mr. M. BOUGHEDAOUÏ	Maître de conférence A	U. Blida

ENP 2013

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE)
Ecole Nationale Polytechnique (ENP)
10, Avenue Hassen Badi – B.P. 182-16200 El Harrach – Alger – Algérie
www.enp.edu.dz

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

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

A ma femme Samira, avec laquelle je le parcours ;

A mon fils Mohamed Islem et ma fille Rania;

A mes sœurs et frères

A ma belle famille notamment mon beau père et ma belle mère et leurs enfants

Et toute l'équipe du Département de Génie de l'environnement.

Remerciements

Je tiens à remercier d'abord Allah le tout puissant qui m'a donné la force et le courage, la volonté pour faire ce modeste travail.

Tout d'abord, mes remerciements sincères à Monsieur le Professeur KERBACHI R., qui m'a donné l'opportunité de faire partie de son équipe de recherche au sein du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement à l'Ecole Nationale Polytechnique. Je le remercie également, pour m'avoir proposé ce sujet intéressant et d'actualité ainsi que pour ses précieuses suggestions prodiguées tout au long de la réalisation de ce travail.

Je le remercie également pour ses encouragements, ses conseils pendant mes travaux de recherches et surtout pour sa gentillesse et sa compréhension.

Je tiens à remercier Mme. N. BELHANECHÉ, Professeur à l'E.N.P, à l'avoir accepté d'être la présidente du jury.

Je tiens à remercier vivement Mr. A. DOUAOUI, Maître de conférences, Université de Khemis Miliana, qui, malgré ses occupations, m'a fait l'honneur d'examiner mon travail et de m'aider sur la partie géostatistique.

Mes remerciements s'adressent également à Mr. AHMED-ZAÏD Toudert, Professeur à l'E.N.P, Mr. K. LOUHAB et K. BENRACHEDI, professeurs à l'université de Boumerdès et Mr. M. BOUGHEDAOU, Maître de conférence A U. Blida E.N.S.P, pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail en acceptant de l'examiner.

Je remercie vivement Monsieur KHETRAOUI Hichame. pour sa disponibilité, ses conseils et surtout pour sa patience. Qu'il trouve ici mes meilleurs remerciements et l'expression de mon profond respect.

Mes remerciements s'adressent également à :

**Mr A. Bradai de l'Université de Chlef de m'avoir beaucoup aidé pour réaliser ce travail*

**Mr Moussaoui Yacine de l'Université de Ouargla*

** Mr. BALOUL Hakime de l'Université de Boumerdès*

** Mr.AINAS Mahfoud et HADIDI Nouredine de l'Université de Médéa*

Finalement, je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'elle trouve ici le témoignage de ma reconnaissance, mes meilleurs remerciements et l'expression de mon profond respect.

ملخص :

تهتم هذه الدراسة بالتقييم الفضائي والزمني للتلوث بـBTEX في الجزائر العاصمة باستخدام تقنية أخذ العينات سلبية. لفهم كيفية تعرض السكان لهذا النوع من التلوث ، وتحديد التوزيع المكاني، درسنا نوعين من المواقع، الخلفية الحضرية ومواقع مكتظة بحركة المرور . تم تنفيذ حملتين لأخذ العينات (الصيفية والشتائية) وهذا لدراسة التأثيرات الموسمية على الانتشار. لتقييم السلوكيات الفضائية والزمانية، والتفاعل الضوئي الكيميائي والمصادر التي تؤثر على مواقع القياس، تمت متابعة زمنية مدتها سبعة أشهر وذلك في مواقعين مختلفين من الشرق الجزائر العاصمة، أحدهما حضري خلفي والآخر مجاور للطريق. أظهرت النتائج أن مستويات الـBTEX في المواقع القريبة للطريق كانت عالية من تلك المواقع الخلفية الحضرية. العلاقة بين الاثنين تعتمد على تفاعلات الـBTEX في الهواء. رسم خرائط توزيع التلوث بالـBTEX تم تنفيذها باستخدام برمجيات ArcGIS 9.3. سمح لنا هذا الأخير تحديد المناطق الأكثر تضررا بالتلوث الناجم عن من الانبعاثات الناتجة عن الحركة المرورية. الشرق ووسط الجزائر العاصمة تخضع لدرجة عالية من التلوث نسبيا. البنزين المسرطن غالبا ما يتجاوز معايير المسموح بها.

كلمات البحث: البنزين، BTEX، تلوث الهواء، حركة المرور، العينات الأخذ السلبية، الجيوإحصاء، رسم الخرائط

Résumé :

Le présent travail porte sur à l'évaluation spatiale et temporelle de la pollution de l'air par les BTEX à Alger en utilisant la technique d'échantillonnage passif.

Pour appréhender l'exposition à la pollution par la population et déterminer la répartition spatiale, nous avons étudié aussi bien des sites urbains de fond que de sites de types station trafic. Deux campagnes d'échantillonnage (estivale et hivernale) ont été réalisées afin d'étudier l'effet saisonnier sur la dispersion. Afin d'évaluer le comportement spatio-temporel, la réactivité photochimique et les sources affectant les sites de mesure, un suivi temporel sur sept mois a été effectué en deux sites urbains, de fond et de proximité automobile à l'est d'Alger. Les résultats obtenus montrent que les teneurs des BTEX enregistrées dans les sites de proximité automobile largement supérieures à celles des sites de fonds. Le rapport entre les deux dépend de la réactivité photochimique des BTEX. La cartographie de la distribution spatiale de la pollution par les BTEX a été réalisée à l'aide du logiciel ArcGIS. Nous avons ainsi pu déterminer les zones les plus affectées par les émissions du trafic routier. L'Est et le Centre d'Alger font l'objet d'une pollution relativement élevée. Le benzène cancérigène dépasse souvent les normes tolérées.

Mots clés : Benzène, BTEX, pollution de l'air, trafic routier, échantillonnage passif géostatistique, cartographie.

Abstract :

This work focuses on the spatiotemporal evaluation of BTEX in the east and Center Algiers by using of the passive sampling mode.

Population exposure and spatial distribution were carried at the urban background and roadside sites. Two sampling campaigns were done in the summertime and wintertime in order to study the seasonal effect. During the period sampling (seven months) at urban (two sampling area), background and roadside sites in the East of Algiers, the photochemical reactivity and emissions sources were taken into account in the order to evaluate the spatio-temporal behavior. The results obtained show that the concentrations of the BTEX recorded in the roadside sites were higher than those recorded at the urban background sites. The relationship between these latter depends on the reactivity of BTEX. The cartography of the distribution of pollution by the BTEX was carried out by using the ArcGis software. The most affected areas by emissions from road traffic were identified. East and center of Algiers are subject to a relatively high pollution. The carcinogenic benzene often exceeds the fixed limit value.

Keywords: Benzene, BTEX, Air pollution, Road traffic, Passive sampling, Geostatistic, Cartography.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION

- a- Objectifs de recherche
- b- Organisation de la thèse

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LES BTEX ET LEURS MÉTHODES ANALYTIQUES CLASSIQUES

1.1. Structure et propriétés physico-chimiques des BTEX.....	05
1.2. Origines d'émission et voies de dégradation des BTEX dans l'environnement.....	06
1.3. Effets des BTEX sur l'environnement.....	06
1.4. Effets des BTEX sur la santé.....	08
1.5 Les voies de transformations chimiques des BTEX dans la troposphère.....	09
1.5.1 Les phénomènes chimiques.....	10
1.5.2 Les phénomènes physiques.....	11
1.5.2.1 Les dépôts humides.....	11
1.5.2.2 Les dépôts secs.....	12
1.5.2.3 Durée de vie des BTEX.....	13
1.5.4 Le potentiel de formation d'ozone par les BTEX.....	13
1.5.5 Effets des conditions météorologiques sur la pollution atmosphérique.....	14
1.5.5. 1. Le vent.....	14
1.5.5. 2 L'ensoleillement.....	14
1.5.5. 3 Les gradients de température.....	14
1.5.5.4 La couche d'inversion.....	15
1.5.5.5 Phénomène de brise de terre et de brise de mer.....	15
1.5.5.6 Brise de campagne.....	16
1.6 Les techniques de prélèvement dans l'air ambiant et d'analyses des BTEX.....	16
1.6.1 Analyseurs en mode on-line.....	16
1.6.2 Prélèvement dans un canister.....	17
1.6.3 Prélèvement sur support d'adsorbant.....	17
a) Prélèvement actif.....	17
b) Prélèvement passif.....	18
b.1 Tubes à diffusion axiale.....	18
b.2 Tube à diffusion radiale.....	18
1.7 Méthodes de séparation et d'analyse des BTEX.....	19

CHAPITRE 2. GENERALITES SUR L'ANALYSE GEOSTATISTIQUE

2.1 Introduction.....	21
2.2 Analyse de la structure spatiale (Variographie).....	22
2.2.1 Rappel Statistique de base.....	22
2.2.1.1. Notion de variable régionalisée.....	22
2.2.1.2 Hypothèse Stationnaire d'ordre II.....	22

2.2.1.3 Hypothèse intrinsèque	23
2.2.2 Le Variogramme.....	23
2.2.2.1 Notion de Variogramme	23
2.2.2.2 Intérêt du variogramme.....	24
2.2.2.3 Des définitions.....	25
a- L'effet de pépite (nugget effect).....	25
b- Le palier (Sill).....	25
c- La portée (range).....	25
2.2.2.4 Forme du variogramme.....	25
a- Comportement au voisinage de l'origine.....	25
1- Allure parabolique	26
2- Allure linéaire.....	26
3- Discontinuité à l'origine	26
4- Effet de pépite pur (Aléatoire pur)	26
b- comportement du graphe à l'infini.....	26
c- Autres types de variogrammes.....	27
2.2.2.5 Ajustement d'un variogramme	28
a- Modèles croissants non bornés	28
b- Modèles croissants bornés.....	29
2.2.2.6 Validation du modèle.....	30
2.3 –Le Krigeage.....	30
2.3.1 Notions générales.....	30
2.3.1 Différents type de Krigeage	31
2.3.1.1 Le krigeage ordinaire.....	31
2.1.2 Le krigeage en bloc	32
2.1.3 Le Krigeage disjonctif	32
2.1.4 Le Co-Krigeage.....	32
2.1.5 Le Krigeage d'indicatrice	32
2.4 La cartographie.....	33

CHAPITRE 3.METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

3.1. Méthodologie d'échantillonnage et d'analyse des BTEX.....	34
3.1.1. Matériels et réactifs.....	34
3.1.1.2 Les tubes à diffusion « Radiello».....	34
3.1.2.3 Réactifs et analyse	36
3.1.2. Zone d'étude et choix des sites.....	37
3.1.2.1. Description de la zone d'étude.....	37
3.1.2.3 Choix des sites et campagnes de mesure.....	37
3.1.3. Calcul des teneurs atmosphériques	38
3.1.4 Temps de rétention des BTEX.....	39
3.2. Méthodologie d'analyse géostatistique des BTEX.....	41
3.2.1. Données d'analyse.....	41
3.2.2. Analyse géostatistique.....	41
3.2.2.1 Calcul du variogramme.....	41
3.2.2.2 Le krigeage.....	43
A- krigeage ordinaire.....	43
B- krigeage d'indicatrices.....	44
3.2.2.3. La validation.....	45

CHAPITRE 4. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

4.1 AMPLEUR ET REPARTITION SPATIALE DE LA POLLUTION DE L'AIR AMBIANT PAR LES COMPOSES BTEX DANS L'AGGLOMERATION D'ALGER.....	48
4.1.1. Période et sites de mesure	48
4.1.2 Niveaux de pollution par les BTEX.....	50
4.1.3 Rapports entre différents composés BTEX.....	53
4.1.4 Variation saisonnière des BTEX.....	54
4.2 MESURE DES BTEX EN DIFFERENTS MILIEUX A ALGER.....	56
4.2.1. Période d'échantillonnage et sites de mesures.....	56
4.2.3. Teneurs en BTEX	57
4.2.4 Evolution diurne de la pollution par les BTEX.....	58
4.2.5 BTEX à l'intérieur du tunnel de Oued- Ouchayeh.....	59
4.2.6 Mesure des BTEX dans L'habitacle d'un véhicule.....	59
4.2.7 Rapports et coefficients de corrélation entre différents BTEX	60
4.3. EVOLUTION TEMPORELLE DES TENEURS EN BTEX DANS L'ATMOSPHERE URBAINE A L'EST D'ALGER	61
4.3.1. Les sites de mesure et échantillonnage.....	61
4.3.2 Evolution des BTEX	61
4.3.4.2. Variation saisonnière.....	63
4.3.4.3. Rapport des BTEX: Spatial / Evolution saisonnière.....	65
4.3.5. Calcul du potentiel de formation de l'ozone par les BTEX.....	66
4.4. CARTOGRAPHIE DE LA POLLUTION PAR LES BTEX A ALGER (2006-2007)	68
4.4.1. Estimation des BTEX par krigeage ordinaire.....	68
4.4.1.1. La variographie.....	68
4.4.1.2. Cartographie des BTEX.....	75
A-Qualité d'estimation.....	75
B-Validation statistique	80
C-Cartes de la distribution de la pollution.....	85
4.4.2. Estimation du benzène moyen par krigeage d'indicatrices.....	91
4.4.2.1 Variographie.....	91
4.4.2.2 Estimation spatiale des fonctions indicatrices.....	92
CONCLUSION GÉNÉRALE	93

Références bibliographiques

Annexe

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Structure des BTEX.....	05
Figure 1.2 - Cycle de Chapman.....	10
Figure 1.3 - Modification du cycle de Chapman.....	10
Figure 1.4 - Couche d'inversion	15
Figure 1.5 - Mer de nuage.....	15
Figure 1.6- Schémas de brises de mer et de terre.....	16
Figure 1.7 Principe du tube actif.....	17
Figure 1.8 : Principe du tube passif axial.....	18
Figure 1.9 - Principe du tube passif radial.....	19
Figure 2.1 - Le variogramme expérimental.....	25
Figure 2.2 - Comportement à l'origine des différents variogrammes.....	27
Figure 2.3 - Principaux modèles de variogrammes utilisés	28
Figure 2.4 Modèles croissants d'ajustement à des variogrammes : linéaire, pépétique et fonction puissance de l'ordre 1.8, 0.5 et 0.2.....	29
Figure 2.5 Modèle d'ajustement aux variogrammes bornés: Modèle expérimental et sphérique.....	30
Figure 3.1- Principe du tube passif radial.....	34
Figure 3.2- Photos sur les étapes d'utilisation d'un tube Radiello.....	35
Figure 3.3- Chromatogramme de l'échantillon P52 prélevé en 2006 et analysé par GC-17A	39
Figure 3.4- Chromatogrammes en mode SCAN/SIM de l'échantillon prélevé en 2010 en site de proximité BELFORT et analysé par CG-MS de marque AGILENT Série 5973 N	40
Figure 3.5 - Illustration d'un exemple de calcul du variogramme.....	43
Figure 3.6 - Localisation des points de validation dans la zone d'étude.....	46
Figure 4.1 Localisation des sites de mesure dans l'agglomération d'Alger.....	48
Figure 4.2 Localisation des sites de mesure.....	57
Figure 4.3 Teneurs atmosphériques moyennes en BTEX.....	57
Figure 4.4 Variations spatiales des concentrations annuelles moyennes en BTEX mesurées dans les deux sites (BELFORT et CUB3).....	62
Figure 4.5 Corrélation entre le benzène et le toluène dans les différents sites.....	63
Figure 4.6 Evolution saisonnière des BTEX.....	64
Figure 4.7 Rapport des BTEX: Spatial / Evolution saisonnière.....	66
Figure 4.8 -Variogrammes d'ajustement et surfaciques des BTEX moyennes (hivernal et estival).....	73
Figure 4.9 – Variogrammes d'ajustement et surfaciques des BTEX moyennes annuelles	75
Figure 4.10 - Relation entre les valeurs des BTEX mesurés et estimés	79
Figure 4.11 - Carte des écarts types d'estimation du benzène hivernal.....	81
Figure 4.12 - Carte des écarts types d'estimation du toluène hivernal.....	81
Figure 4.13 - Carte des écarts types d'estimation du total BTEX hivernal.....	82
Figure 4.14 - Carte des écarts types d'estimation du benzène estival.....	82
Figure 4.15 - Carte des écarts types d'estimation du toluène estival.....	83
Figure 4.16 - Carte des écarts types d'estimation du total BTEX estival.....	83
Figure 4.17 - Carte des écarts types d'estimation du benzène moyen annuel.....	84
Figure 4.18 - Carte des écarts types d'estimation du toluène moyen annuel.....	84
Figure 4.19 - Carte des écarts types d'estimation du total BTEX moyen annuel.....	85
Figure 4.20 - Cartographie du benzène moyen.....	86

Figure 4.21 - Cartographie du toluène moyen.....	86
Figure 4.22 - Cartographie du total BTEX moyen.....	87
Figure 4.23 - Cartographie du benzène hivernal.....	87
Figure 4.24 - Cartographie du toluène hivernal.....	88
Figure 4.25 - Cartographie du total BTEX hivernal.....	88
Figure 4.26 - Cartographie du benzène estival.....	89
Figure 4.27 - Cartographie du toluène estival.....	89
Figure 4.28 - Cartographie du total BTEX estival.....	90
Figure 4.29 - Variogramme expérimental de la fonction indicatrice du benzène pour le seuil de $5 \mu\text{g.m}^{-3}$	91
Figure 4.30 - Estimation par krigeage d'indicatrices où la probabilité de la moyenne du Benzène annuelle soit supérieure à $5 \mu\text{g.m}^{-3}$	92

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 – Propriétés physico-chimiques des BTEX	05
Tableau 1.2 - Transformations des BTEX en composés carbonylés secondaires.....	11
Tableau 1.3 -Température de vaporisation T_{vap} , pression de vapeur P_{vap} , et constante de Henry K_H^θ pour les BTEX.....	12
Tableau 1.4 - Constantes de vitesse des réactions des BTEX avec OH^\bullet , NO_3^\bullet , Cl^\bullet et leur durée de vie (les radicaux (T=298°K) et sous l'action de la photolyse.	13
Tableau 1.5 - La réactivité PFPO des BTEX	14
Tableau 1.6 - Méthodes de référence pour l'analyse des BTEX en traces dans l'air.....	20
Tableau 3 .1 -Temps de rétention des BTEX.....	39
Tableau 4.1 - Sites d'implantation des postes de mesure.....	49
Tableau 4.2 - Concentrations moyennes en BTEX ($\mu g.m^{-3}$).....	50
Tableau 4.3 - Comparaison des niveaux moyens des BTEX ($\mu g.m^{-3}$) selon le type de site	52
Tableau 4.4 - Rapports entre les teneurs atmosphériques des composés BTEX.....	53
Tableau 4.5- Conditions météorologiques et variations saisonnières des teneurs atmosphériques moyennes en BTEX ($\mu g.m^{-3}$).....	54
Tableau 4.6- variations saisonnières des rapports entre les composés BTEX.....	55
Tableau 4.7 - Localisation des postes de mesure.....	56
Tableau 4.8 - Teneurs moyennes des BTEX ($\mu g m^{-3}$) mesurées à Alger.....	58
Tableau 4.9 - Différents rapports entre les composés BTEX.....	60
Tableau 4.10 - Potentiel de formation de l'ozone et réactions avec OH^\bullet	67
Tableau 4.11-: Paramètres d'ajustement des variogrammes expérimentaux des BTEX.....	69
Tableau 4.12 - Validation statistique de la qualité d'estimation des BTEX par krigeage ordinaire.....	80
Tableau 4.13 - Paramètres d'ajustement des variogrammes expérimentaux des fonctions indicatrices du Benzène.....	92

ABREVIATIONS

BTEX = Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes.

CCME = Conseil Canadien des Ministres en Environnement

CE = la Commission Européenne

CIRC = Centre International de Recherche sur le Cancer

COV = Composés Organiques Volatils

COVNM = Composés Organiques Volatils Non Méthaniques

COVO = Composés organiques volatils oxygénés

CPG = chromatographie en phase gazeuse

CS₂ = disulfure de carbone

EPA = Agence de Protection de l'Environnement

FID = détecteur à ionisation de flamme

HAM = Les hydrocarbures aromatiques monocycliques

K_H^θ = Constante de Henry

MIR = Maximum Incremental Reactivity

MS = spectromètre de masse

NO_x = oxydes d'azotes

OMS = Organisation Mondiale de la Santé.

TNT = trinitrotoluène

T_{vap} = Température de vaporisation

TX =Toluene, Xylenes

PFPO = Potentiel de formation photochimique d'ozone

P_{vap} = Pression de vapeur et

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION

Une des formes de la pollution atmosphérique qui focalise depuis quelques années l'attention des spécialistes de l'environnement et de la santé publique, est la contamination des atmosphères urbaines et suburbaines par les composés aromatiques. En milieu urbain, environ le tiers des composés organiques volatils (COVs) est constitué d'hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAMs) d'origine principalement anthropogénique [1]. Les HAMs les plus répandus dans l'air ambiant sont les composés benzène et ses homologues supérieurs, toluène, ethylbenzène et les trois isomères ortho-, méta- et para-xylènes, communément appelés BTEX [2]. Par inhalation, les BTEX peuvent engendrer différents troubles chez l'être humain exposé. Dans le cas du benzène, les informations issues de la littérature ne laissent aucun doute quant à son caractère cancérigène pour l'homme avec apparition de leucémies [3-7]. En outre, la transformation des BTEX dans l'atmosphère génère des polluants secondaires qui participent aux réactions photochimiques du smog urbain [8, 9].

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

Plusieurs études ont montré que dans les grandes métropoles, les BTEX proviennent en majeure partie des activités liées au transport [1,10]. C'est ainsi qu'on estime qu'en milieu urbain plus de 80% du benzène provient du trafic routier [10]. A ce titre, les BTEX constituent un bon traceur de la pollution automobile.

La nature des carburants des véhicules, plus spécialement leur proportion en aromatiques, influe sur les teneurs atmosphériques de ces substances. Les carburants essence et super contiennent entre 35 et 40% d'aromatiques [10]. Dans le but de protéger la santé des populations, plusieurs pays ont adopté des normes limitant le taux de benzène dans l'essence à 1%[11]. En Algérie, les carburants essence contiennent encore 2 à 3% de benzène et ne répondent donc pas aux spécifications internationales [10].

Le secteur du transport qui occupe une place stratégique dans le développement économique de l'Algérie, a connu ces dernières années une évolution importante, accompagnée d'une croissance quelque peu préoccupante du parc automobile et de la consommation des produits pétroliers. En effet, le parc automobile s'est enrichi de plus de 450.000 véhicules en 2012 et

atteindra cette année environ six millions de véhicules. L'agglomération d'Alger compte à elle seule environ 25% de ce parc, soit un taux de motorisation de 300 véhicules/1000 habitants [12]. Cette tendance vers le tout, l'automobile engendrera sans doute une dégradation accrue de la qualité de l'air qui nécessite un suivi et une surveillance permanente.

A Alger, le réseau de surveillance de la qualité de l'air ne mesure pas les BTEX et de ce fait, on n'a pas de données sur ces polluants toxiques et hautement réactifs.

Actuellement, parmi les méthodes utilisées pour la mesure des BTEX, on a souvent recours à la technique d'échantillonnage passif. Cette technique permet, contrairement aux stations de mesure en continu, de couvrir, à moindre frais, une large zone géographique et d'atteindre un niveau d'information élevé sur la répartition spatiale d'un polluant sur la zone d'étude. Ainsi, à partir des résultats d'analyse obtenus, une cartographie de la répartition spatiale du polluant peut être réalisée par l'application de techniques géostatistiques qui font appel au krigeage des concentrations mesurées. Le krigeage est une technique d'interpolation basée sur la théorie de la variable régionalisée [13].

L'approche cartographique de la pollution par les BTEX, permet de déterminer l'ampleur de la pollution, de déterminer les limites géographiques des dépassements des normes internationales et d'apporter les éléments nécessaires quand au choix des sites qui nécessitent le plus d'attention.

C'est dans ce contexte que nous avons abordé ce travail sur la pollution de l'air par les BTEX en utilisant pour la première fois en Algérie la technique de prélèvement passif sur tube Radiello en milieu urbain. Plusieurs campagnes de mesures réalisées sur un grand nombre de sites représentatifs de différents milieux dans la grande agglomération d'Alger nous ont permis d'accéder aux niveaux de pollution de l'air ambiant et à leur distribution spatiotemporelle. La source dominante de la pollution a été analysée et le rôle de la réactivité atmosphérique des polluants a été mis en exergue.

a- Objectifs de recherche

Le sujet de cette thèse est centré sur l'utilisation de la technique d'échantillonnage passif au moyen du tube Radiello pour mesurer les concentrations, déterminer les variations et la répartition spatiale saisonnière des BTEX en sites de fond et de proximité automobile dans la zone urbaine d'Alger. Cette étude a aussi pour objectif l'évaluation des niveaux de pollution par les BTEX dans différents milieux (urbains, semi-rural, tunnel, habitacle d'un véhicule) et ce pour mieux estimer l'exposition de la population à ce type de pollution ainsi que son évolution spatio-temporelle. L'étude de la variation de la pollution diurne, la réactivité photochimique ainsi que la comparaison des sites suivant leur typologie avec d'autres sites nationaux et étrangers devaient nous renseigner sur la principale source d'émission des BTEX à Alger

Le dernier objectif fixé est la réalisation de cartographies illustrant de manière plus complète le phénomène de pollution par les BTEX dans l'agglomération d'Alger. Les cartographies obtenues permettent également une meilleure vision sur les zones les plus polluées.

b- Organisation de la thèse

Cette thèse comporte six chapitres et est basée sur quatre articles scientifiques (deux sont publiés et deux sont en voie de publication) dont je suis l'auteur principal. La première partie d'introduction générale met le sujet dans son contexte et énonce les principaux objectifs visés par l'étude.

Le chapitre 1, est consacré aux généralités sur les BTEX, ce qui nous permettra par la suite de se familiariser avec le lexique courant utilisé dans le domaine de la pollution de l'air. Les sources d'émission, les voies de dégradation des BTEX, les méthodes classiques d'analyse ainsi que leur impact sur la santé humaine et le climat, sont regroupés dans ce chapitre.

Le chapitre 2 donne des notions générales sur l'utilisation de la géostatistique pour caractériser les zones polluées et ce, en prenant en compte, en plus de la distribution spatiale, les caractéristiques spécifiques aux polluants, telles que leur variabilité (fluctuations).

Le chapitre 3 décrit les méthodologies suivies pour l'échantillonnage, la caractérisation et l'analyse géostatistique des BTEX.

Le chapitre 4 est composé de cinq sous-chapitres (5.1, 5.2, 5.3 et 5.4). Le sous chapitre 5.1 traitera les niveaux et la répartition spatiale de la pollution de l'air ambiant par les composés organiques mono aromatiques (BTEX) dans la zone urbaine d'Alger.

Cette partie présente un état des lieux en terme de concentration et de répartition spatiale des BTEX en différents sites de fond et de proximité automobile dans l'agglomération d'Alger en utilisant la méthode d'échantillonnage passif (tube type Radiello). Les variations saisonnières (été et hiver) de la pollution par les BTEX ont été également étudiées.

Le sous-chapitre 4.2 est consacré à l'étude des niveaux de pollution par les BTEX dans différents milieux (site de proximité automobile, site urbain de fond et site semi-rural, habitacle d'un véhicule et à l'intérieur du tunnel).

Le sous-chapitre 4.3 porte sur l'évolution spatio-temporelle des teneurs en BTEX dans l'atmosphère urbaine d'Alger-Est. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de la pollution de l'air par les BTEX en deux sites urbains, de fond et de proximité automobile, dans la région d'Alger. Sept campagnes d'échantillonnage, pour sept mois de pratique, d'une durée de 10 jours pour chacune ont été réalisées. Chaque campagne représente la concentration moyenne mensuelle en BTEX du mois considérée. Ces résultats nous ont permis d'évaluer le comportement spatio-temporel, la réactivité photochimique de ces composés et de nous renseigner sur la source affectant les sites de mesure.

Le sous-chapitre 4.4 rapporte l'application de la méthode géostatistique pour la réalisation de cartographies de la pollution par les BTEX à Alger. Nous présentons dans ce chapitre le logiciel ArcGis pour le calcul des variogrammes, krigeage ordinaire et indicatrice, validation du krigeage.

Enfin, la dernière partie discute les principales conclusions de cette étude et identifie les futures perspectives de recherche.

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LES BTEX ET LEURS MÉTHODES ANALYTIQUES CLASSIQUES

1.1. Structure et propriétés physico-chimiques des BTEX

Les BTEX font partie de la famille des Composés Organiques Volatils (COV). Ce sont des hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM), constitués d'un cycle aromatique, substitué par un ou deux groupements méthyle(s) (CH₃) dans le cas du toluène et des xylènes. Leur structure est présentée dans la Figure 1.1.

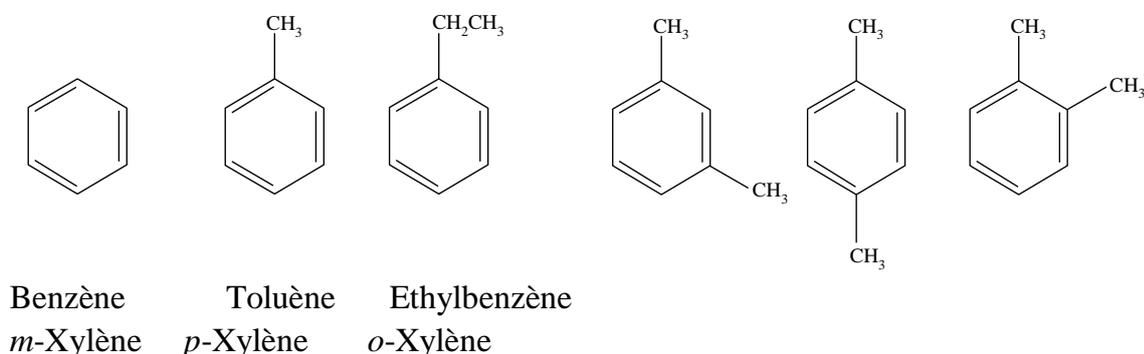


Figure 1.1 Structure des BTEX

À température ambiante et sous pression atmosphérique normale, les BTEX sont des liquides incolores possédant une forte odeur aromatique caractéristique [14,15]. Les principales propriétés physico-chimiques des BTEX sont présentées dans le Tableau 1.1. D'après les données, ces composés sont très volatils et très inflammables. Ils ont une faible solubilité dans l'eau et une grande solubilité dans les huiles et dans la plupart des solvants organiques [16]. Ils sont facilement accessibles aux micro-organismes sous forme solubilisée [17]. Les BTEX sont moyennement adsorbés par la phase organique du sol. Leur valeur de coefficient de partage octanol/eau (log K_{oc}) est comprise entre 2 et 4. Si la valeur du coefficient de partage est supérieure à 1, cela signifie que la substance est plus facilement soluble dans les graisses que dans l'eau, tandis que si cette valeur est inférieure à 1, la substance sera plus soluble dans l'eau que dans les graisses [16].

Tableau 1.1 – Propriétés physico-chimiques des BTEX [18]

Composés	Solubilité dans l'eau (g/L)	Tension de vapeur (mmHg)	Masse moléculaire	Coefficient de partage Log K_{oc}	Température de vaporisation (°C)
Benzène	1,79	94,8	78	2,2	80
Toluène	0,53	28,4	92	2,4	111
Ethylbenzène	0,17	9,6	106	2,7	136
<i>m</i> -Xylène	0,16	8,3	106	2,6	139
<i>p</i> -Xylène	0,16	8,8	106	2,6	138
<i>o</i> -Xylène	0,11	7,99	106	2,6	139

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

La présence des hydrocarbures mono aromatiques dans l'environnement peut s'expliquer par des sources naturelles et anthropiques. Dans les sources naturelles, on peut inclure les émissions à la suite des feux de forêts et des éruptions volcaniques. Les sources anthropiques d'émission de BTEX sont d'origine pétrochimique ou pétrolière. Ils sont tous utilisés comme solvants et comme matières premières pour la synthèse de nombreux produits chimiques [19]. Ils servent d'additifs antidétonants dans l'essence pour améliorer l'indice d'octane [20]. La voie de pénétration la plus importante des BTEX dans l'environnement a lieu via l'air. Les BTEX sont émis très majoritairement par les véhicules (diesel et essence), le raffinage du pétrole, l'évaporation de l'essence pendant son entreposage, son transport et sa distribution. Dans l'environnement intérieur, les sources de BTEX sont essentiellement les émissions provenant des activités comme le nettoyage, le chauffage, la fumée de cigarette [21] et l'usage domestique de peintures, pesticides, colles de moquette et vernis [14]. La contamination des sols et des eaux souterraines par ces composés provient principalement des déversements accidentels d'hydrocarbures ou d'essence et des fuites de réservoirs d'entreposage souterrains. Parmi les mécanismes qui influent sur le devenir des BTEX dans l'environnement, il y a la photo-oxydation [22-26], la volatilisation [27], l'advection [28] et la biodégradation [29, 30]. Les BTEX atmosphériques se dégradent principalement par photo-oxydation en réagissant avec les radicaux hydroxyles, leur demi-vie pouvant aller de quelques heures à plusieurs jours pendant l'été et voire plusieurs mois en hiver [20]. Dans les eaux, la volatilisation et la biodégradation sont les principaux processus responsables de l'élimination [4-7]. Dans les sols, les principaux mécanismes responsables de la perte des BTEX du sol sont la volatilisation dans l'atmosphère et le ruissellement dirigé vers les eaux de surface. La biodégradation compte aussi pour une petite proportion de la perte [31, 32].

1.3. Effets des BTEX sur l'environnement

Dans l'atmosphère, les BTEX existent sous forme gazeuse. Ils sont principalement dégradés en réagissant avec les radicaux hydroxyles présents [33]. La photo-oxydation est la voie la plus importante de dégradation des BTEX dans l'air. Les BTEX sont oxydés par des réactions avec des radicaux hydroxyles et dans une moindre mesure, par l'ozone troposphérique et le radical nitrate (NO_3). Dans l'atmosphère, les BTEX favorisent le smog urbain et jouent un rôle de précurseurs dans les processus chimiques de formation de l'ozone dans la troposphère

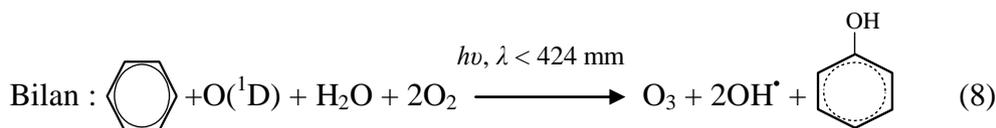
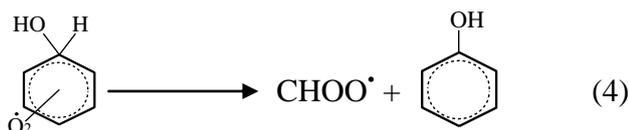
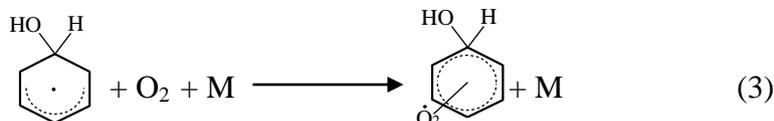
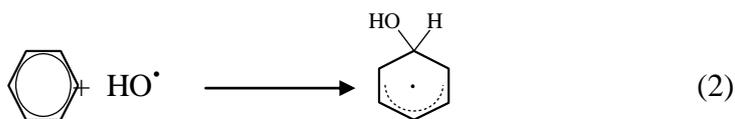
[34]. La formation de l'ozone troposphérique est le résultat d'une série de réactions complexes [35] régies par l'énergie du soleil et mettant en jeu des oxydes d'azote (NO_x) et des COV_s tels que les BTEX (équations 1–8). En effet, dans les conditions où des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) sont formés par réaction photochimique entre des atomes d'oxygène singulet ($\text{O}({}^1\text{D})$) et l'eau (H_2O), les BTEX sont dégradés en radicaux hydroxylés qui en présence d'oxygène moléculaire (O_2) se transforment en radicaux peroxydes (HOO^\bullet) et phénols [36]. Les radicaux HOO^\bullet réagissent avec l'oxyde nitrique (NO), émis dans l'atmosphère par les gaz d'échappement automobile, pour produire du dioxyde d'azote (NO_2). Pendant le jour, le NO_2 absorbe l'énergie du rayonnement UV solaire et se dissocie en atomes d'oxygène triplet à l'état fondamental ($\text{O}({}^3\text{P})$) et en NO . Les atomes d'O ($\text{O}({}^3\text{P})$) réagissent rapidement à leur tour avec l' O_2 pour former de l'ozone (O_3) dans la troposphère [37]. Dans les équations (3) et (7), M représente une troisième molécule (par exemple O_2 , N_2) qui absorbe l'énergie excédentaire libérée. Cette série de réactions génère une molécule d' O_3 par molécule de BTEX dégradée.

Les principaux produits de la photo-oxydation avec le benzène sont le phénol, nitrophénol, nitrobenzène, glyoxal, succinaldéhyde, formaldéhyde, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone [38, 35].

Avec le toluène, la réaction avec les radicaux hydroxy donne des crésols, du benzaldéhyde et un certain nombre d'autres produits qui sont eux-mêmes dégradés de manière plus poussée [39].

Les xylènes qui ont une forte réactivité, subissent assez rapidement une photo-oxydation par réaction avec les radicaux OH en présence de dioxyde d'azote pour donner des tolylaldéhydes, l'aldéhyde pyruvique, des méthylbenzylnitrates, des diméthylphénols et des nitroxylènes, eux-mêmes dégradés en d'autres composés [35].

Il est important de noter ici que contrairement à la couche naturelle d'ozone stratosphérique qui protège les vies animale et végétale contre les rayonnements solaires ultraviolets B et C nocifs, l'ozone troposphérique exerce un effet néfaste sur les récoltes. Il perturbe en effet chez les végétaux les fonctions vitales telles que les mécanismes de la photosynthèse, de la croissance et de la reproduction, même à des concentrations aussi faibles que 0,06 ppm [40].



1.4. Effets des BTEX sur la santé

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

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

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

Actuellement, le benzène est le seul composé organique volatil (COV) dont la concentration atmosphérique est soumise à une réglementation. Une exposition chronique à ce dernier peut

provoquer une leucémie [4, 7]. En effet, le benzène inhalé est rapidement distribué via le sang à l'ensemble de l'organisme. Du fait de sa grande lipophilie, il se concentre dans la moelle osseuse et dans les tissus adipeux. Dans le foie, il est converti par oxydation enzymatique (cytochrome P450 2E1) en époxyde de benzène, qui subit ensuite un réarrangement non enzymatique pour donner du phénol. D'autres réactions conduisent à la formation de métabolites réactifs comme le catéchol et le p-benzoquinone. L'époxyde de benzène serait responsable des dommages causés à la moelle osseuse. La toxicité des autres métabolites réactifs s'exerce par liaison covalente aux macromolécules cellulaires, inhibant la synthèse de l'ARN et bloquant ainsi l'hématopoïèse. La liaison avec l'ADN conduit à un effet mutagène s'exprimant par une leucémie et d'autres formes de cancer.

Ainsi, depuis 1987, le benzène a été classé « cancérigène prouvé chez l'Homme » par le Centre International de la Recherche sur le Cancer. Une exposition aiguë va entraîner des maux de tête, des états de somnolence et d'ébriété, ainsi que des irritations de la peau et des muqueuses. Une exposition prolongée peut conduire à une altération de la mémoire et des capacités psychiques. Pour le toluène et les xylènes, l'OMS a fixé des valeurs guides. Pour le toluène cette valeur est de $260 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ sur une semaine d'exposition et $870 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour les xylènes pour une année d'exposition. Ce qui signifie par exemple pour les xylènes, qu'ils sont considérés comme 50 - 100 fois moins dangereux que le toluène.

Par ailleurs, à partir de 0,15 ppm, l'ozone troposphérique résultant des réactions photochimiques des BTEX atmosphériques exerce un effet néfaste sur la santé humaine. En effet, il pénètre facilement jusqu'aux voies respiratoires les plus fines et provoque de la toux, des irritations oculaires et une baisse de la fonction pulmonaire [40].

1.5 Les voies de transformations chimiques des BTEX dans la troposphère

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

1.5.1 Les phénomènes chimiques

Les BTEX rejetés dans l'atmosphère participent à des réactions chimiques radicalaires complexes. Parmi celles-ci, on peut noter le dérèglement du cycle de Chapman qui induit une augmentation de la concentration d'ozone dans la troposphère. L'ozone est naturellement présent dans l'air et se forme par combinaison de O_2 et d'un d'oxygène provenant de la dissociation du dioxyde d'azote sous l'effet d'un rayonnement ($h\nu$) de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Le cycle est fermé par la réaction du monoxyde d'azote sur l'ozone précédemment produit (figure 1.2) [41].

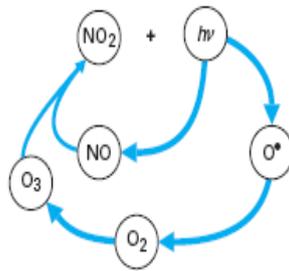


Figure 1.2 - Cycle de Chapman

La production d'un fort taux d'ozone résulte d'une modification de ce cycle due à la présence de composés organiques volatils (COV). En effet, il existe une chaîne complexe de réactions photochimiques et radicalaires qui permet la production de NO_2 , à partir de NO . Cette dernière réaction est possible si des réactifs radicalaires, oxydants puissants provenant de la dégradation des COVs, sont présents. On obtient alors un déséquilibre entre les concentrations d'ozone et d'oxygène présentes dans l'air, comme le montre la modification du cycle de Chapman présentée sur la figure 1.3 [42].

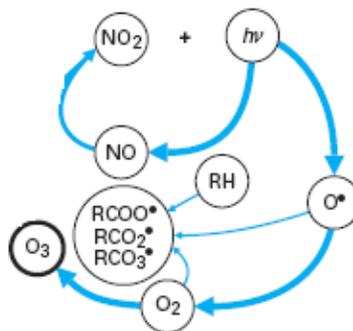


Figure 1.3 - Modification du cycle de Chapman

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

D'autres travaux ont montré que les TX sont aussi à l'origine des composés organiques volatils oxygénés (COVO) secondaires. Ces derniers sont formés dans la troposphère par les réactions chimiques entre les composés primaires et les radicaux libres (OH, NO₃) et O₃ [43]. Pendant la nuit, la source prédominante des COVO est la réaction des TX avec le radical NO₃ et l'O₃. En revanche, pendant la journée, les réactions dominantes sont les réactions avec le radical OH [34].

Le Tableau 1.2 résume les principaux produits de transformation obtenus par irradiation des composés primaires de TX en présence de NO_x dans une chambre de simulation. [43]

Le Tableau 1.2 - Transformations des BTEX en composés carbonylés secondaires

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

1.5.2 Les phénomènes physiques

Les composés organiques présents dans l'atmosphère sont répartis entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Les phénomènes physiques menant à la diminution des concentrations sont significativement influencés par la phase dans laquelle le composé est présent dans l'atmosphère. En première approximation, les composés ayant une tension de vapeur < 10⁻⁶ Pa à température ambiante sont présents dans l'atmosphère sous forme particulaire. Les composés ayant une tension de vapeur > 1 Pa à température ambiante sont sous forme gazeuse. Les BTEX selon leur définition se trouvent sous la forme gazeuse dans les conditions ambiantes de température et de pression. Tandis que les composés se trouvant entre 10⁻⁶ et 1 Pa sont les composés organiques volatils qui se partagent entre les deux phases selon la température [34].

1.5.2.1 Les dépôts humides

Le partage des composés organiques entre la phase gazeuse et la phase aqueuse de l'atmosphère à deux phases à l'équilibre est exprimé par la constante de Henry (K^{\ominus}_H en [M/atm]) ou coefficient de répartition air/eau. La constante de Henry est définie comme le rapport entre la solubilité du composé dans l'eau et la tension de vapeur [44] selon l'équation suivante :

$$K_H^\ominus = \frac{C_a}{P_g} \quad (9)$$

Où K_H^\ominus en [M.atm⁻¹] ou [mol.l⁻¹.atm⁻¹] calculée à T = 298.15°K

C_a est la concentration du composé dans la phase aqueuse (mol.L⁻¹ ou M)

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

Plus la constante de Henry a une valeur élevée, plus la dissolution du composé dans l'eau est favorisée. Le tableau 1.3 regroupe la température de vaporisation la pression de vapeur à 20 °C et les constantes de Henry des BTEX.

Tableau 1.3 -Température de vaporisation T_{vap} , pression de vapeur P_{vap} , et constante de Henry K_H^\ominus pour les BTEX. [45]

Composés	T_{vap} (°C)	P_{vap} (kPa)	K_H^\ominus (M.atm ⁻¹)
Benzène	80	9,97	0,18
Toluène	111	3	0,16
Ethylbenzène	136	0,7	0,12
m-Xylène	139	0,8	0,15
p-Xylène	138	0,9	0,16
o-Xylène	144	0,7	0,24

En générale, les BTEX présente une solubilité très faible par rapport à d'autres COVs. Des études sur l'élimination du méthanol ($K_H^\ominus = 220\text{M.atm}^{-1}$) de et l'acétone ($K_H^\ominus = 35\text{M.atm}^{-1}$) par la pluie ont montré que la diminution des teneurs de ces composés obtenues pendant un jour de pluie était presque identique à celles obtenues pendant un jour sans pluie (70 à 80%). Il semble que, pour ces deux composés qui présentent des constantes de Henry différentes, le phénomène de dépôt humide n'a pas eu lieu et l'élimination était liée principalement au renouvellement des masses d'air et à la dispersion des polluants par les vents forts pendant les jours de pluie [46].

1.5.2.2 Les dépôts secs

Les polluants atmosphériques peuvent se déposer sur les surfaces bâties, la végétation, les sols et les eaux de surface par des processus « secs », c'est-à-dire des processus qui ne dépendent pas de précipitations. Les processus fondamentaux qui mènent à des dépôts secs sont la sédimentation, les impacts par inertie ou interception et la diffusion. Les trois premiers mécanismes concernent seulement les particules alors que la diffusion concerne les polluants gazeux et particuliers. La diffusion d'un gaz ou d'une particule de l'atmosphère vers une

surface est généralement décomposée en plusieurs étapes. Pour tous les polluants (gazeux et particulaires), on considère deux étapes qui correspondent, premièrement, au transfert de l'atmosphère vers la surface par la turbulence atmosphérique, et deuxièmement, au transfert du polluant dans une couche très fine en contact avec la surface. Pour les gaz, une dernière étape a lieu à la surface qui détermine le taux de dépôt du polluant soit par adsorption sur la surface, absorption dans la surface (par exemple dissolution dans l'eau) ou réaction sur la surface (on peut aussi considérer une combinaison d'adsorption ou absorption suivie d'une réaction). Le processus d'impact par inertie est particulièrement important pour les dépôts sur des surfaces à géométrie compliquée telles que la végétation.

1.5.2.3 Durée de vie des BTEX

Les BTEX ont un temps de vie très variable (tableau 1.4), allant de quelques heures pour les espèces les plus réactives à plusieurs années pour les BTEX les moins réactifs. Le temps de séjour dans l'atmosphère dépend de la réactivité de chaque composé et la concentration en radicaux (OH^\bullet , NO_3^\bullet , Cl^\bullet dans les régions côtières) ou celle de O_3 dans l'atmosphère. Le tableau 1.4 donne les constantes de réaction des BTEX avec les différents radicaux et leur durée de vie dans atmosphère [47,48]

Selon le tableau 1.4 les BTEX sont éliminés principalement par le radical OH et ensuite par les réactions avec Cl^\bullet . Dans cette famille, le benzène est le composé le moins réactif car la réaction du radical OH avec le cycle aromatique est plus difficile qu'avec les composés aromatiques substitués.

Tableau 1.4 - Constantes de vitesse des réactions des BTEX avec OH^\bullet , NO_3^\bullet , Cl^\bullet et leur durée de vie (les radicaux ($T=298^\circ\text{K}$) et sous l'action de la photolyse.

(1) [47] (2) [48].

Composés	(1) $K_{\text{OH}} \times 10^{12} (\text{cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Durée de vie τ (OH) en Jour	(1) $K_{\text{NO}_3} (\text{cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Durée de vie τ (NO_3^\bullet) en Jour	(2) $K_{\text{Cl}} \times 10^{12} (\text{cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Durée de vie τ (Cl^\bullet) en Jour	Durée de vie τ Photolyse
Benzène	1,22	9,5	$<3 \times 10^{-17}$	>4ans	$0,4 \times 10^{-11}$	72,3	N.A
Toluène	5,63	2,1	$7, \times 10^{-17}$	1,8 ans	$5,59 \times 10^{-11}$	5,2	N.A
Ethylbenzène	7	1,7	$<6 \times 10^{-16}$	>77,2 j			N.A
m-Xylène	23,1	0,5	$<2,6 \times 10^{-16}$	178,1 j	12×10^{-11}	2,4	N.A
p-Xylène	14,3	0,8	$<5 \times 10^{-16}$	92,6 j	$13,3 \times 10^{-11}$	2,2	N.A
o-Xylène	13,6	0,9	$<4,1 \times 10^{-16}$	112,9 j	$13,5 \times 10^{-11}$	2,1	N.A

N.A : non attribué

1.5.4 Le potentiel de formation d'ozone par les BTEX

Pour calculer la formation d'ozone troposphérique, un indice du potentiel de formation photochimique d'ozone (PFPO) est utilisé [49]. Le PFPO est une mesure de l'efficacité

relative de la formation d'ozone par une unité de masse de substance organique comparativement à celle d'une masse équivalente d'éthylène.

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

$$PFPO_i = (\text{incrément de } O_3 \text{ avec } BTEX_i / \text{incrément de } O_3 \text{ avec éthylène}) \times 100$$

Le tableau 1.5 rassemble les PFPO pour les composés BTEX. Une différenciation marquée des comportements individuels des BTEX est observée. Les xylènes sont les composés qui produisent le plus d'ozone. Le benzène et le toluène y contribuent le moins.

Tableau 1.5 - La réactivité PFPO des BTEX [50]

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

1.5.5 Effets des conditions météorologiques sur la pollution atmosphérique

Les concentrations et la distribution spatio-temporelle des polluants ne sont pas seulement déterminées par les sources et les transformations physicochimiques. Elles le sont aussi par des paramètres physiques qui relèvent de la dynamique atmosphérique [51].

Un épisode de pollution est observé lorsque :

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

Il existe quatre situations météorologiques favorisant les phénomènes de pollution :

1.5.5. 1. Le vent

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

1.5.5. 2 L'ensoleillement

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

1.5.5. 3 Les gradients de température

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

1.5.5.4 La couche d'inversion

Dans certains cas on observe des inversions de température. Dans ces situations, on rencontre des couches d'air plus chaudes en altitude qu'au niveau du sol. Ceci freine la dispersion verticale des polluants. Ceux-ci se trouvent alors bloqués sous une "couche d'inversion" qui joue le rôle de couvercle thermique (Figure 1.4). Si, au même moment, il y a peu de vent, la pollution augmente dans des proportions importantes. Les inversions peuvent avoir diverses causes ; elles se produisent notamment en hiver et par ciel clair. Le sol se refroidit de façon importante pendant la nuit par rayonnement et, au matin, la température de l'air près du sol est notablement plus faible que la température de l'air en altitude. Ceci est accentué en montagne : les rayons matinaux du soleil ne réchauffent que les sommets, alors que la température des masses d'air au sol est encore basse (phénomène de «mer de nuage») (Figure 1.5).

Les mécanismes de la pollution de l'air dépendent donc très fortement des conditions météorologiques, et donc de la saison. Ainsi, les situations hivernales sont propices à l'accumulation des polluants primaires, émis directement par les sources (tels que les oxydes d'azote, les particules en suspension...) tandis que les situations estivales favorisent la formation de polluants secondaires par réactions chimiques (en particulier l'ozone).



Figure 1.4 - Couche d'inversion



Figure 1.5 - Mer de nuage

1.5.5.5 Phénomène de brise de terre et de brise de mer.

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

étant plus chaude que la terre (figure 1.6). Ces phénomènes de brise entraînent une circulation locale des polluants, qui s'accumulent dans la cellule de brise pouvant entraîner de sérieux problème de pollution.

Plusieurs études récentes menées sur le phénomène de brise de mer, ont montré que les brises côtières jouent un rôle important dans la circulation de l'air pendant l'été et, par conséquent, elle influent sur la distribution des polluants atmosphériques [52] et sont responsable pour le transport intérieur de polluants atmosphériques émis au niveau des zones côtières urbaines et suburbaines [53].

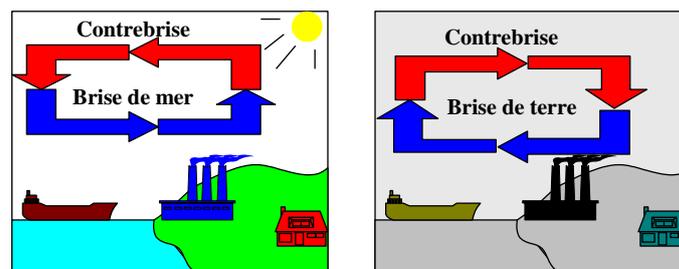


Figure 1.6- Schémas de brises de mer et de terre

1.5.5.6 Brise de campagne

La différence de température se fait dans ce cas entre la ville et la campagne, est ce gradient thermique s'appel "l'îlot de chaleur urbain", il est beaucoup plus fort durant la nuit. Ce gradient produit une circulation thermique dans la couche limite vers la ville. Cette circulation amène la pollution issue de la campagne vers la ville et peut multiplier le problème de pollution au-dessus de la ville dans les cas de haute pression stagnante. [54].

1.6 Les techniques de prélèvement dans l'air ambiant et d'analyses des BTEX

Les différentes méthodes analytiques couramment utilisées pour la détermination des BTEX dans l'air ambiant comprennent deux étapes principales : l'échantillonnage et l'analyse des échantillons [55]. Dans ce qui suit, nous présentons une liste non exhaustive des méthodes courantes de prélèvement et d'analyse des BTEX.

1.6.1 Analyseurs en mode on-line : avec ce type d'analyseur, le prélèvement de l'échantillon est réalisé de façon automatique à l'entrée d'un système analytique. Ces analyseurs sont composés de deux parties : une première permettant l'échantillonnage/thermodésorption des polluants, l'autre partie représente le compartiment d'analyse par chromatographie en phase gazeuse (GPG) couplée à un détecteur FID (flame ionization detector). Les mesures sont

enregistrées en continue et les évolutions des concentrations peuvent être mise en relation et interprétées en fonction des données météorologiques et d'émission. Cette méthode n'est citée que pour mémoire, car pour le seul prélèvement des BTEX, elle est trop lourde en termes de coût de matériel [55].

1.6.2 Prélèvement dans un canister : Le canister constitue une enceinte sous vide en acier traité intérieurement pour éviter l'adsorption des composés sur la paroi. Cette enceinte est équipée d'une électrovanne programmable qui commande l'ouverture et la fermeture ainsi qu'un système de régulation du débit «veriflow» qui assure l'échantillonnage de l'air brut à un débit constant jusqu'à l'obtention d'une pression proche de la pression atmosphérique. La durée du prélèvement au moyen d'un canister peut atteindre 1 jour. Le canister est un bon moyen pour échantillonner les BTEX mais les coûts d'équipement et de fonctionnement sont relativement élevés [55].

1.6.3 Prélèvement sur support d'adsorbant : Cette technique qui est très utilisée consiste à piéger les composés de l'air à échantillonner sur support solide (cartouche d'adsorbant) par pompage (prélèvement actif) ou par diffusion (prélèvement passif) [55].

a) Prélèvement actif

Il est réalisé par pompage de l'air à échantillonner à travers des cartouches adsorbantes contenant 1, 2 ou 3 lits d'adsorbants. Pour les BTEX, l'utilisation d'un seul adsorbant suffit en général (figure 1.7). Pour les composés aromatiques monocycliques, il est recommandé d'utiliser les noirs de carbone graphités à surface spécifique moyenne, de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$: Carbotrap, Carbopack B, Carbopack X, Carbograph 4.... Ces adsorbants présentent l'avantage d'être peu hydrophiles, ce qui permet de prélever des volumes d'air importants, même en présence de fortes humidités relatives, sans piéger de quantités notables d'eau. Les débits recommandés pour les tubes cités ci-dessus sont compris entre 10 et $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La durée de prélèvement est de quelques heures [55].

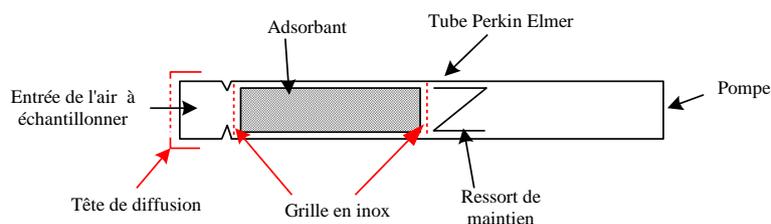


Figure 1.7 Principe du tube actif

b) Prélèvement passif

Il est réalisé à l'aide de tubes à diffusion. Le prélèvement est ainsi réalisé sur des périodes longues et intègre les variations de concentrations. La durée d'exposition ainsi que la température ambiante sont prises en considération pour la détermination des concentrations en COV. Il existe deux types de tubes principaux : les tubes axiaux, qui ressemblent beaucoup aux tubes actifs à une zone d'adsorbant, et les tubes radiaux [55].

b.1 Tubes à diffusion axiale :

L'échantillonnage des composés sur tubes axiaux se fait selon un axe perpendiculaire à la surface de piégeage. Les tubes axiaux sont principalement de type Perkin Elmer (Figure 1.8). Ces tubes possèdent donc une surface de diffusion relativement petite. Les tubes axiaux sont généralement utilisés pour de longues durées d'exposition, de quelques jours à plusieurs semaines, en raison du faible débit d'échantillonnage. En revanche, du fait de leur plus faible surface de contact avec l'échantillon gazeux, les tubes sont moins sensibles à l'influence perturbatrice de l'écoulement d'air. De même, leur configuration permet une désorption thermique.

Le concept de ce tube a été amélioré en pratiquant un échantillonnage radial qui accroît de plus d'un facteur 100 la quantité de polluant collectée par unité de temps [55].

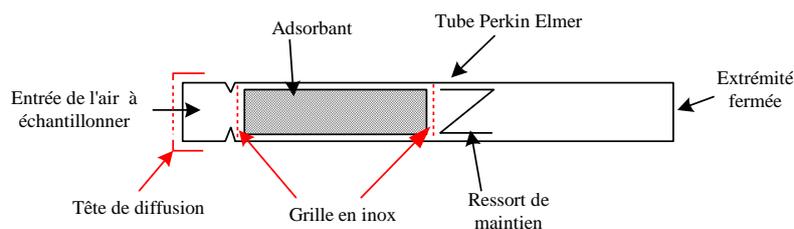


Figure 1.8 : Principe du tube passif axial

b.2 Tube à diffusion radiale :

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

Cette catégorie d'échantillonneurs est notamment représentée par les tubes Radiello (Figure 1.9).

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

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

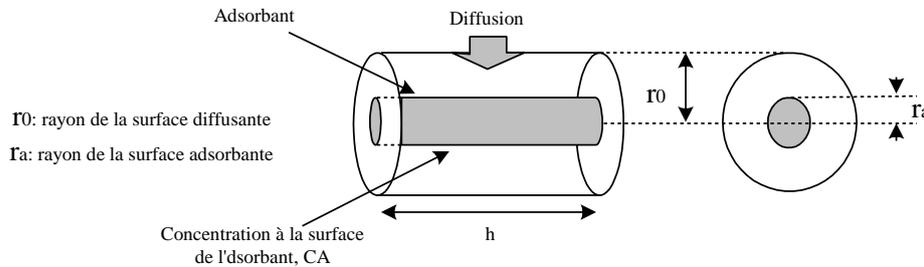


Figure 1.9 - Principe du tube passif radial

1.7 Méthodes de séparation et d'analyse des BTEX

Pour l'analyse individuelle des BTEX, la chromatographie en phase gazeuse (GC) est la technique de choix. Dans cette technique, l'échantillon subit après prélèvement (active ou passive), une désorption soit thermique (thermodésorption) pour le carbone graphité (Carbograph 4) ou chimique par l'utilisation du solvant CS_2 pour le charbon actif. L'utilisation du CS_2 est due au fait que les COV contiennent tous (à l'exception de CS_2) des liaisons carbone-hydrogène. Les molécules comportant ce genre de liaison subissent une ionisation lorsqu'elles sont introduites dans une flamme alimentée par un brûleur H_2/O_2 . Pour les COV la désorption par CS_2 est usuelle mais pas universelle. De nombreuses variantes ont été mises au point pour différents composés. Une identification par spectrométrie de masse demande à ce qu'un autre solvant que le CS_2 soit utilisé.

La séparation est réalisée par le passage des BTEX préconcentrés sur une colonne d'un chromatographe en phase gazeuse, généralement capillaire apolaire, à film épais de diméthylsiloxane : par exemple, Chrompack CP-Sil5 CB, SGE BP1, J&W DB1...

La détection est réalisée soit par un détecteur à ionisation de flamme (FID), soit par spectromètre de masse (MS).

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

Il se caractérise par:

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

Le spectromètre de masse, plus délicat à gérer en termes d'étalonnage, permet l'identification de produits inconnus [55].

Le tableau 1.6 présente une liste non exhaustive des méthodes de référence pour l'analyse des BTEX dans l'air ambiant [55].

Tableau 1.6 - Méthodes de référence pour l'analyse des BTEX en traces dans l'air

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

GC : chromatographie en phase gazeuse

CHAPITRE 2. GENERALITES SUR L'ANALYSE GEOSTATISTIQUE

2.1 Introduction

La diffusion dans un espace géographique donné d'un polluant, quel qu'il soit, est un phénomène dont les caractéristiques peuvent se résumer par les traits suivants : il est régi par des lois physico-chimiques complexes dépendant d'une multitude de paramètres locaux d'environnement ; il se déploie dans un espace à deux ou trois dimensions et il est par nature dynamique. Par opposition à la modélisation déterministe (très lourde à mettre en œuvre), la géostatistique choisit délibérément un cadre probabiliste en proposant un modèle que l'on peut résumer de la façon suivante : le phénomène d'observation est considéré comme une réalisation d'un processus aléatoire. Ce processus est représenté par une fonction aléatoire $Z(x, y, t)$ où x et y sont les coordonnées géographiques et où t est le temps.

La fonction aléatoire $Z(x, y)$ doit être davantage spécifiée si on veut à la fois la caractériser à partir des observations (mesures) et l'utiliser pour répondre à des questions comme : quelle est la valeur probable de la concentration en polluant en un point de l'espace dépourvu de mesure ? Quelle est la probabilité pour qu'un seuil de pollution soit dépassé ? Parmi l'ensemble des fonctions aléatoires possibles, la géostatistique se restreint à des fonctions qui sont stationnaires, au moins pour ce qui concerne leurs moyenne et variance [56]. Ce qui fait l'originalité du modèle géostatistique par rapport à d'autres modèles, en particulier statistiques, c'est le fait que l'on ne suppose pas a priori que les mesures en deux points sont non corrélées. C'est la caractérisation de cette corrélation par une fonction de la distance qui est ainsi au cœur de la démarche géostatistique.

Etymologiquement, le terme géostatistique désigne l'étude des phénomènes naturels [57]. La géostatistique est née en début des années 60 [58], avec comme unique objet initial l'estimation minière. Il s'agissait d'évaluer le tonnage de métal en place, dans un gisement reconnu par sondage, en fonction des teneurs observées sur les échantillons. Une approche similaire à celle de Matheron est développée par l'école Russe [59] et appliquée en hydrométéorologie, à l'estimation des précipitations. Mais Delhomme (1976) [60] est le premier à introduire et à utiliser la géostatistique en hydrologie de surface et souterraine, et à montrer que bon nombre de champs de variables hydrologiques possèdent une structure spatiale et relèvent donc des méthodes géostatistiques (Charges, transmissivité, épaisseur de couches aquifères, lame d'eau précipitée etc.) [60].

La géostatistique présente deux phases :

1- la première est l'analyse spatiale de la variable étudiée grâce au variogramme (variographie)

2- la seconde emploie une technique de prédiction spatiale utilisant comme outil le krigeage

2.2 Analyse de la structure spatiale (Variographie)

La caractérisation des structures de la variabilité spatiale ou l'analyse structurale est la première étape indispensable à toute étude géostatistique [57, 61,62]

En général, on étudie le corrélogramme ; graphe d'autocorrélation $\rho(h)$ ou le variogramme, graphe de la fonction $\gamma(h)$ qui permettent de résumer et de quantifier toute l'information structurale sur le phénomène étudié [57].

Il est préférable de calculer le variogramme que le corrélogramme vu que ce dernier suppose l'existence d'une variance finie, qui n'est pas toujours le cas dans la science de la terre [63].

2.2.1 Rappel Statistique de base

2.2.1.1. Notion de variable régionalisée :

Beaucoup de phénomènes peuvent être représentés par des répartitions spatiales ou régionalisation de la variable caractéristique appelée variable régionalisée (VR) [57, 64].

Selon Journel (1977) [57] la variable régionalisée présente deux aspects contradictoires

- Un aspect aléatoire : la variable étudiée présente des irrégularités dans l'espace, imprévisibles d'un point à l'autre.
- Un aspect structuré : ce qui caractérise un phénomène régionalisé qui fait appel à une certaine organisation de la variable dans l'espace.

2.2.1.2 Hypothèse Stationnaire d'ordre II

Une fonction aléatoire est dite stationnaire d'ordre II [65] si :

- L'espérance mathématique existe et elle est constante

$$E(Z(x)) = m, \forall x \dots\dots\dots(2.1)$$

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

$$Cov(h) = E(Z(x), Z(x+h)) = m^2, \forall x \dots\dots\dots(2.2)$$

L'existence de la stationnarité de la covariance et du variogramme implique alors l'existence de la stationnarité de la variance et du variogramme.

2.2.1.3 Hypothèse intrinsèque :

Une fonction $Z(x)$ est dite intrinsèque si :

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

$$E(Z(x)) = m, \forall x \dots\dots\dots(2.3)$$

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

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} Var[Z(x+h) - Z(x)] = \frac{1}{2} E[(x+h) - Z(x)]^2 \dots\dots\dots(2.4)$$

Cependant, dans le cas du corrélogramme, l'hypothèse stationnarité d'ordre II est supposée vérifiée (variance finie), alors que dans le cas du variogramme, les accroissements $Z(x+h) - Z(x)$ seulement sont stationnaires d'ordre II. Cette hypothèse est appelée hypothèse intrinsèque [63].

2.2.2 Le Variogramme

2.2.2.1 Notion de Variogramme :

Considérons une propriété notée Z connue en « n » points de l'espace géographique, chacun de ces points étant repéré par le vecteur x de ses coordonnées géographiques (longitude, latitude). De la sorte, la notation « $Z(x_i)$ » représente la valeur observée de la propriété Z au i ème point d'échantillonnage de la coordonnée x_i . Prenons deux valeurs « $Z(x)$ » et « $Z(x+h)$ » de la propriété Z distant du vecteur « h ». On cherche à comparer ces deux valeurs. Une façon simple est d'utiliser la variance entre les observations de ces deux sites, notée S^2 . Elle est par définition égale à :

$$S^2 = [Z(x) - \bar{Z}]^2 + [Z(x+h) - \bar{Z}]^2 \dots\dots\dots(2.5)$$

Avec : \bar{Z} est la moyenne entre les deux observations

La variance (S^2) traduit l'importance des écarts à la moyenne, elle est d'autant plus grande que les observations sont différentes. Si on développe l'équation (2.5), on peut obtenir une autre expression de S^2 tel que :

$$S^2 = \frac{1}{2} [Z(x) - Z(x+h)]^2 \dots\dots\dots(2.6)$$

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

$$\frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n [Z(x) - Z(x+h)]^2 \dots\dots\dots(2.7)$$

Pour une distance " h " séparant deux points d'observation, S^2 rend compte de la ressemblance des observations faites en ces deux points: il sera d'autant plus grand que ces observations sont différentes. La variance (S^2) est qualifiée de "semi-variance" [57, 64, 61].

2.2.2.2 Intérêt du variogramme

L'intérêt de cette notion simple et les conditions de sa généralisation ont été définis par la théorie des variables régionalisées [66]. Cette théorie montre que la généralisation de l'équation (2.7) suppose deux conditions, regroupées sous le terme d'hypothèse intrinsèque tel quelle a été définie plus haut :

- l'espérance de Z est constante quelle que soit la position géographique " x " :
- pour toute distance " h ", la différence $[Z(x) - Z(x+h)]$ à une variance finie, qui ne dépend que de la distance h séparant les points.

Quand ces deux conditions sont vérifiées, la valeur S^2 définie dans l'équation (2.7) constitue un estimateur non biaisé de la fonction $\gamma(h)$ définie en (2.4). Cette fonction $\gamma(h)$ est nommée variogramme

En étudiant l'évolution du variogramme $\gamma(h)$ en fonction de la distance " h " séparant des couples d'observation, on va 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 [57,60-68].

2.2.2.3 Des définitions

Un certain nombre de termes sont utilisés pour décrire un variogramme (Figure 2.1).

a- L'effet de pépite (nugget effect) : il s'agit de la valeur de la semi variance pour une distance nulle.

En théorie, on devrait avoir un $\gamma(h) > 0$ pour un $h > 0$, mais fréquemment, le variogramme présente une ordonnée à l'origine non nulle (figure 2.1). Cet écart est qualifié "d'effet de pépite". Il est interprété comme le résultat d'erreurs de mesure ou d'une variabilité spatiale qui est présente à une distance inférieure au pas d'échantillonnage.

b- Le palier (Sill) : valeur de la semi – variance à partir de laquelle le variogramme ne croît plus.

c- La portée (range): distance à partir de laquelle le palier est atteint (figure 2.1).

La portée est la distance à partir de laquelle les valeurs de la variable entre deux points sont indépendantes (non corrélées) [61, 68].

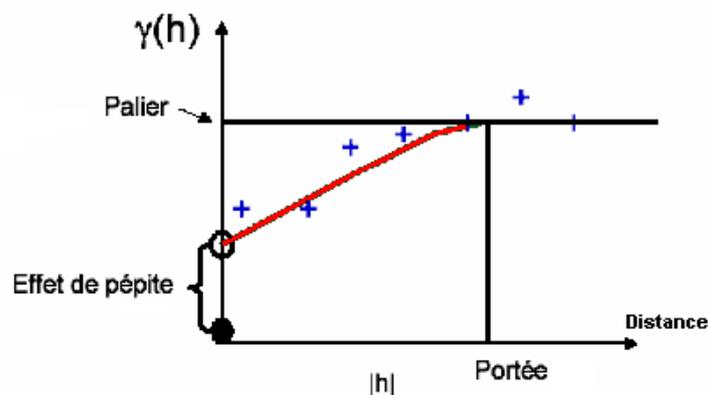


Figure 2.1 - Le variogramme expérimental

2.2.2.4 Forme du variogramme

L'analyse du variogramme cherche une fonction caractéristique de la structure de la variable étudiée. En premier lieu, on étudie quelques caractéristiques du variogramme :

a- Comportement au voisinage de l'origine

La continuité et la régularité dans l'espace de la fonction aléatoire et donc la variable régionalisée qu'elle présente sont liées au comportement à l'origine du variogramme [57].

Delhomme (1976) [60] distingue 04 types

1- Allure parabolique : comportement dérivable à l'origine, ceci est la caractéristique d'une variabilité spatiale hautement régulière (Figure 2.2 –a)

2 - Allure linéaire : $\gamma(h)$ reste continue à l'origine mais n'est plus dérivable, donc moins régulière (Figure .2 – b).

3 – Discontinuité à l'origine : $\gamma(h)$ ne tend pas vers (0) lorsque h tend vers (0), cette discontinuité en $h = 0$ du variogramme est appelée effet de pépite (figure 2.2-c) qui est dû : soit à la présence d'une structure dont l'échelle est très inférieure à l'espacement des données et on parle de micro régionalisation des données [63, 68], soit à la présence d'erreurs de mesures [68, 69], soit au nombre insuffisant de couples de mesures à faible distance induisant éventuellement une incertitude sur la détermination de l'effet de pépite [70].

4 – Effet de pépite pur (Aléatoire pur) : c'est le cas limite du cas précédent quand $\gamma(h)$ ne traduit plus que la seule discontinuité à l'origine (Figure 2.4 –d)

$$\gamma(h) = 0 \text{ est } (h) = C_0 \text{ dès que } h > 0$$

Cela indique que $Z(x)$ et $Z(x+h)$ sont sans corrélation quelle que soit leur distance (h) non nulle [60], ce type de modèle s'explique généralement par l'absence d'une structure spatiale, plus fréquemment, par l'existence d'une structure marquée par des erreurs expérimentales ou inférieures au plus petit intervalle d'observation [68, 69].

b- comportement du graphe à l'infini :

Qui pourra être borné ou non borné autour d'une valeur du palier, égale à la variance sur l'ensemble des données.

Dans ce cas, la stationnarité d'ordre II de la variance est vérifiée. Cette longueur est interprétée comme la distance maximale pour laquelle un point présentera une influence sur son entourage [69].

Cette valeur donne la distance au-delà de laquelle elles sont indépendantes (Figure 2.3 a-b-c).

Dans le variogramme non borné (Figure 2.3 – d), la stationnarité d'ordre II n'est pas vérifiée et le variogramme continu à croître sans atteindre un palier. Selon Voltz (1986) [69], trois interprétations peuvent être attribuées :

- Le palier n'a pas atteint la portée à l'échelle de notre travail
- La variance infinie représentative de la variable régionalisée respectant l'hypothèse intrinsèque
- La présence d'une dérive pourrait être aussi une explication à ce type de variogramme.

c- Autres types de variogrammes:

Il existe d'autres variogrammes hors de ceux déjà cités. Ces variogrammes peuvent présenter certaines hypothèses telles que les variogrammes à périodicité ou à structure gignone (superposition de variation d'échelles différentes) ainsi que ceux à effet de trou (existence de corrélation négative dues à la présence de zones riches entourées de zones pauvres) [68].

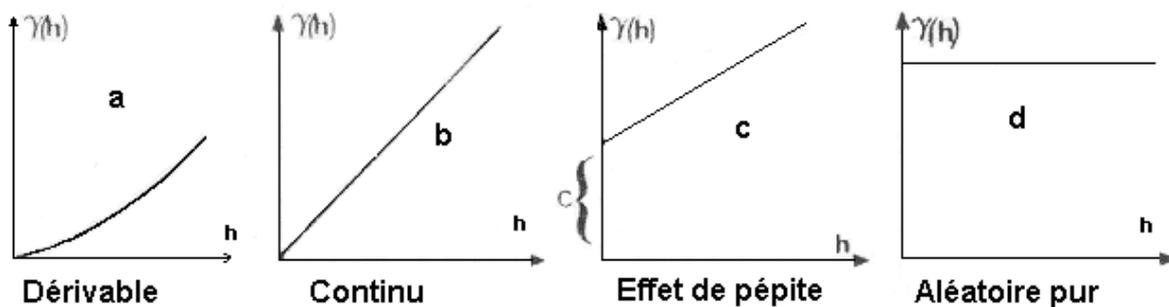
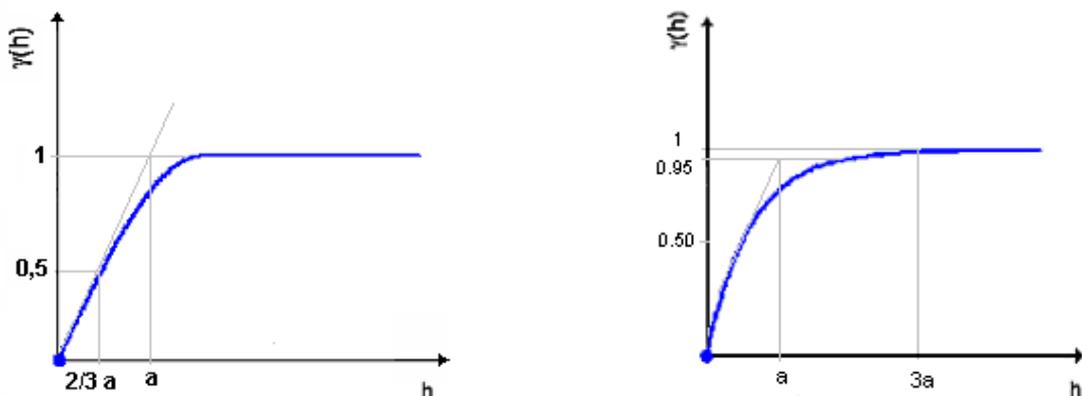


Figure 2.2 - Comportement à l'origine des différents variogrammes



a : Modèle Sphérique

b : Modèle exponentiel

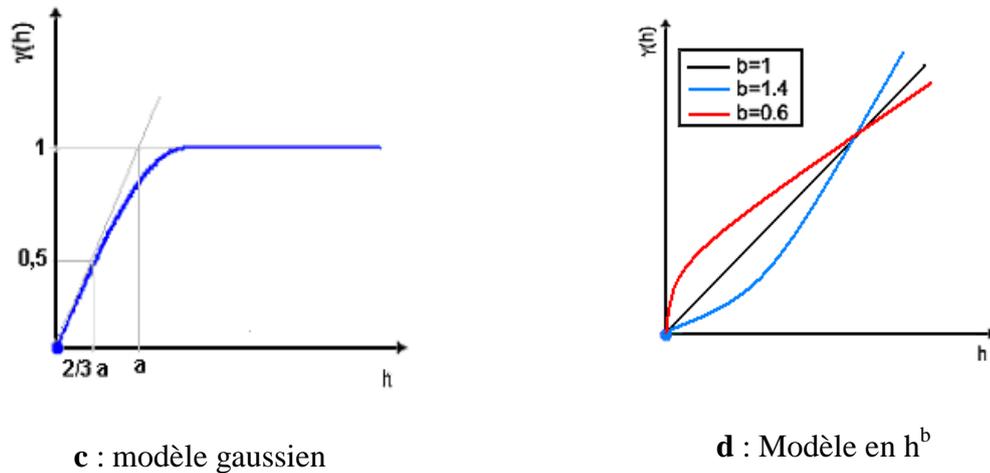


Figure 2.3 - Principaux modèles de variogrammes utilisés [60]

2.2.2.5 Ajustement d'un variogramme

Pour tenir compte des caractéristiques du variogramme dans la démarche géostatistique, il est indispensable d'ajuster une fonction au variogramme expérimental, ce qui permet d'en résumer les principales caractéristiques.

Ces fonctions doivent présenter deux qualités [61] :

- Rendre compte le mieux possible de l'information du variogramme expérimental.
- 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 [60, 61, 69] :

a- Modèles croissants non bornés (Figure 2.4):

* Modèle linéaire :

$$\gamma(h) = C_0 + bh \dots \dots \dots (2.8)$$

- Avec :
- C_0 : L'ordre à l'origine
 - b : la pente de la droite
 - h : distance séparant les points

- cas particulier du linéaire :

$$\gamma(h) = C_0 \dots \dots \dots (2.9)$$

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

- fonction puissance : $\gamma(h) = C_0 + bh^\alpha$ (2.10)

$0 < \alpha < 2$

Avec : b : la pente de la droite

α : un coefficient fixant la forme de la courbe

b- Modèles croissants bornés (Figure 2.5):

* Modèle Sphérique :

$\gamma(h) = C_0 + C[3h/2a - 1/2(h/a)^3]$si $h < a$

$\gamma(h) = C_0 + C$si $h > a$ (2.11)

Avec : C_0 : l'ordre à l'origine

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

a : la portée

* Modèle Exponentiel :

$\gamma(h) = C_0 + C[1 - \exp(-h/r)]$(2.12)

Avec : C_0 : l'ordre à l'origine

r : paramètre de la distance égale environ le tier de la portée

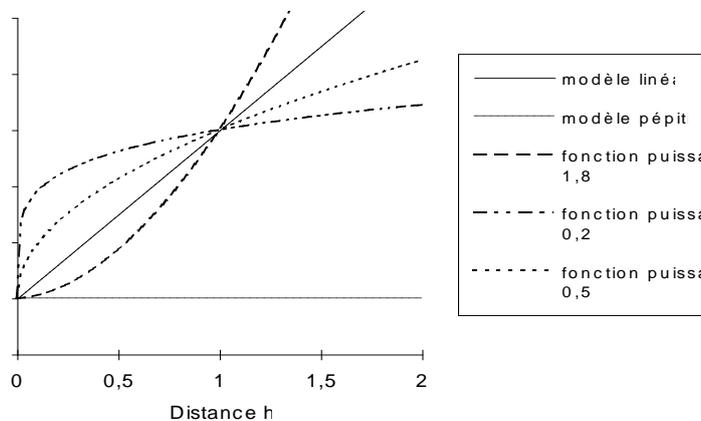


Figure 2.4 Modèles croissants d'ajustement à des variogrammes : linéaire, pépétique et fonction puissance de l'ordre 1.8, 0.5 et 0.2

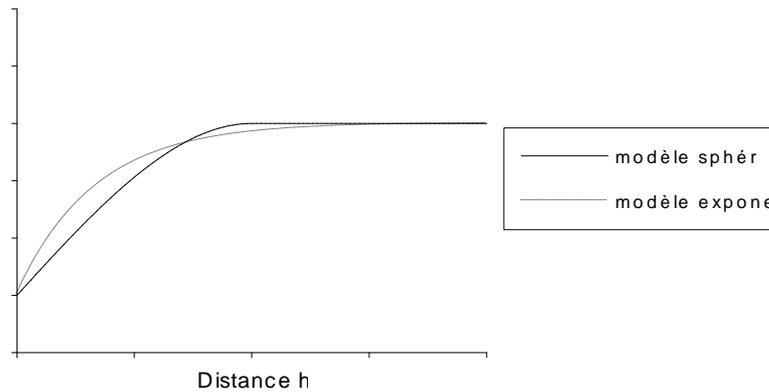


Figure 2.5 Modèle d'ajustement aux variogrammes bornés: Modèle expérimental et sphérique

2.2.2.6 Validation du modèle

Pour s'assurer du meilleur choix d'ajustement qui satisfait l'utilisation du krigeage (2^{ème} étape), on peut procéder de deux manières :

- Soit en retirant la fonction qui donne le meilleur résultat dans un test de validation croisée ; dans ce cas, on supprime un des points, on calcule l'estimation en ce point de mesure. Le travail se fait pour tous les points de mesure. On peut alors vérifier qu'en moyenne les valeurs estimées sont proches des valeurs expérimentales et les comparer à leur variance d'estimation respective [64, 67, 68, 69].
- Soit par la fonction qui s'ajuste le mieux aux points expérimentaux du variogramme [71]. 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 [67, 68].

2.3 –Le Krigeage :

2.3.1 Notions générales

Le Krigeage est une technique de prédiction prenant en compte l'information fournie par le variogramme et permettant ainsi une estimation avec précision connue des propriétés de la variable étudiée en des sites non échantillonnés [56, 61, 64, 67].

C'est une méthode probabiliste d'interpolation spatiale, elle est probabiliste dans la mesure où elle considère que le champ spatial de la variable étudiée est une réalisation d'une fonction aléatoire [64, 69].

Il définit un estimateur Z^* d'une propriété Z en un point quelconque de l'espace géographique. Cette estimation est faite à partir des observations effectives $Z(x)$ de la propriété étudiée.

Il fournit ensuite un indicateur de la précision de l'estimation faite à travers une variance d'estimation [61, 64].

2.3.1 Différents type de Krigeage

2.3.1.1 Le krigeage ordinaire

La forme la plus simple et la plus employée de cette technique est celle du krigeage linéaire. L'estimation de $Z^*(x_0)$ faite en un point x_0 par le krigeage linéaire est :

$$Z^*(x_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i) \dots \dots \dots (2.8)$$

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

λ_i : est le poids affecté au point expérimental x_i

Pour résoudre le système d'équations induit par la recherche des poids λ_i , il faut introduire des conditions d'optimisation [61, 64].

Ces conditions sont :

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

$$E[Z^*(x) - Z_0(x)] = 0 \dots \dots \dots (2.9)$$

- **Variance d'estimation minimale**

$$\text{Var} [Z^*(x) - Z_0(x)] \text{ minimale} \dots \dots \dots (2.10)$$

Il faut noter que la variance d'estimation est indicatrice de la précision des estimations faites : d'autant qu'elle soit grande, l'estimation est moins précise [62, 67]

Aussi, Walter en 2002 précise que 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 :

- De la structure spatiale de la variable relevée par le variogramme.
- De la distance géographique du point observé au point estimé.

2.1.2 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 obtenir des cartes plus lissées ou pour estimer des stocks [61].

2.1.3 Le Krigeage disjonctif

L'estimation d'un point à estimer se fait par une fonction plus générale qu'une simple combinaison linéaire des valeurs aux points observés. Cette technique permet de tracer des cartes de probabilité qui ne dépassent un seuil donné. Elle est souvent utilisée pour cartographier un polluant [64].

2.1.4 Le Co-Krigeage

Dans cette technique de krigeage, on exploite la corrélation entre deux variables. En effet, lorsque une corrélation existe entre deux variables, le co-krigeage est employé. Chose qui peut être difficile (par exemple mesure physique au laboratoire) ou facile (observation de terrain). Le co-krigeage permet de cartographier une variable peu échantillonnée en utilisant les observations plus nombreuses d'une variable facile d'accès [62, 64].

2.1.5 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 [61, 62].

L'idée de base repose sur le fait que l'analyse spatiale par ce type de krigeage se fait non pas sur la variable elle-même mais sur la transformée de cette variable par codage binaire dite fonction indicatrice [62].

Soit Z la variable étudiée avec des réalisations $Z(x_i)$ en des points de coordonnées x_i , si on considère un seuil donné « c » de cette variable, on peut définir une fonction binaire "I"

appelée fonction indicatrice $[I(x_i, c)]$ prenant la valeur 0 ou 1 pour tout point échantillonné $Z(x_i)$ [62], telle que :

$$I(x_i, c) = 1 \quad \text{si } Z(x_i) \leq c$$

$$I(x_i, c) = 0 \quad \text{si } Z(x_i) > c$$

Cette approche est bien adaptée dans le cas où on étudie les valeurs extrêmes d'une variable qui ont tendance à être éliminées par krigeage ordinaire [61].

2.4 La cartographie

La cartographie est l'aboutissement final de la géostatistique. Ainsi, après avoir estimé la valeur d'une propriété en tout point d'un domaine, l'obtention d'une carte est aisée.

En général, on procède à l'estimation de la propriété étudiée aux noeuds d'une fine grille carrée couvrant le domaine d'étude. Les résultats obtenus sont alors visualisés:

- Soit en traçant des courbes d'isovaleurs entre les points de la grille
- Soit en construisant un bloc-diagramme
- Soit en construisant une carte en maillée en niveaux grille ou en couleur.

En plus de la carte d'estimation de la propriété, on peut représenter la carte de la variance d'estimation pour visualiser les secteurs où les estimations sont précises de ceux où elles le sont moins [61- 64].

CHAPITRE 3.

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Dans ce chapitre nous allons présenter les méthodologies d'échantillonnage, d'analyses et de cartographie des BTEX

3.1. Méthodologie d'échantillonnage et d'analyse des BTEX

Le matériel et les réactifs utilisés dans la méthodologie décrite ci-dessous sont pratiquement les mêmes durant toutes les campagnes d'échantillonnages et d'analyses. Dans le cas d'utilisation d'une autre technique un descriptif sera ajouté.

3.1.1. Matériels et réactifs:

3.1.1.2 Les tubes à diffusion « Radiello » : Les prélèvements ont été effectués sur des tubes passifs de type « Radiello ». L'efficacité de ces capteurs a été démontrée par plusieurs études [49, 50, 51]. Ces derniers sont constitués de deux tubes cylindriques concentriques :

- un tube externe en polyéthylène micro poreux, appelé membrane diffusive, au travers duquel diffusent les composés gazeux. Ce tube externe fait office de filtre en arrêtant les poussières et autres impuretés
- un tube interne (cartouche) réalisé avec un tamis cylindrique en acier inoxydable de 5,8 mm de diamètre à la maille 100 mesh, rempli avec 530 ± 30 mg de charbon actif 35-50 mesh.

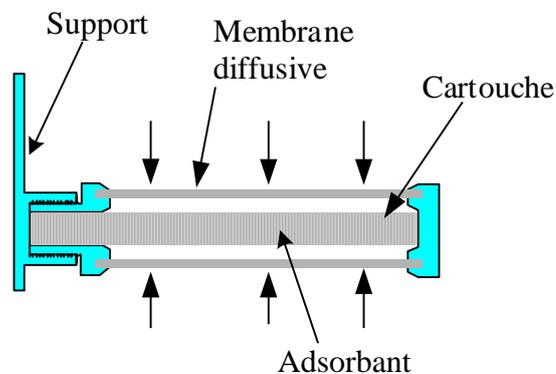


Figure 3.1- Principe du tube passif radial

Les étapes de l'utilisation d'un tube Radiello sont les suivantes :

- 1- La cartouche est introduite dans le corps diffusif
- 2- Le corps diffusif est vissé à la plaque du support
- 3- Une étiquette est fixée sur la poche du support pour l'inscription de différentes informations (Numéro du site, Date du début d'échantillonnage)
- 4- Les supports sont placés dans une boîte de protection. Après fixation du boîtier sur site, l'échantillonnage peut commencer.
- 5,6- L'échantillonnage terminé, la cartouche est récupérée et mis dans un tube puis acheminée vers le laboratoire pour analyse (photos 3.1 à 6).



(3.1)



(3.2)



(3.3)



(3.4)



(3.5)



(3.6)

Figure 3.2- Photos sur les étapes d'utilisation d'un tube Radiello

3.1.2.3 Réactifs et analyse :

Après prélèvement, les échantillons subissent une désorption chimique avec 2 ml de disulfure de carbone CS₂ de haute pureté (marque Fluka, code 84713, USA). Les BTEX ainsi désorbés sont analysés par CPG/FID (Appareil Shimadzu GC-17A, USA) sur colonne capillaire (BENTONE 34/DNP SCOT, Supelco) de diamètre 0,53mm et 15m de longueur. Des étalons purs Supelco des différents composés BTEX sont utilisés pour l'analyse qualitative et quantitative. Les conditions expérimentales qui donnent les meilleurs résultats de séparation sont :

- Volume d'injection : 5 µl ;
- Mode d'injection : Split avec un rapport de split de 100/1 ;
- Température de chambre d'injection : 250 °C ;
- Température de la colonne : début 35 °C pendant 5', 5 °C/min-1 jusqu'à 90 °C, isotherme 3', 10 °C /min-1 jusqu'à 220 °C, isotherme finale 5' ;
- Débit gaz vecteur N₂: 30 ml.min⁻¹.

Certains échantillons étudiés en 2010 ont été analysés par CG-MS de marque AGILENT Série 5973 N avec les conditions opératoires suivantes :

- Colonne capillaire de type HP-5MS; 30m de longueur x 0.32mm diamètre intérieur et 0.25 µm épaisseur du film ;
- Volume d'injection : 1 µl ;
- Mode d'injection : Splitless;
- Température de chambre d'injection : 250 °C ;
- Température de la colonne : 40 °C pendant 8 min, puis programmation à raison de 2 °C.min⁻¹ jusqu'à 200 °C pendant 10 min;
- Débit gaz vecteur Helium (He): 0,5 ml.min⁻¹.

3.1.2. Zone d'étude et choix des sites

3.1.2.1. Description de la zone d'étude

La zone étudiée dans la ville d'Alger s'étend sur une superficie totale de 181,75 km² avec une densité de population moyenne de 9483 habitants.km⁻². Elle couvre la principale zone urbaine d'Alger et ses nouvelles extensions vers l'est et le sud de la ville, soit 59% de la population totale de la ville et 64,9% de sa superficie [12]. Elle englobe également le cœur de l'agglomération d'Alger où se concentre la plupart des activités commerciales et administratives de la Wilaya. Cette zone se caractérise aussi par un très dense trafic routier. Le climat de la zone est généralement caractérisé par un temps froid et humide pendant 7 mois allant d'octobre à Avril, un temps chaud et sec pendant 5 mois allant de mai à septembre [72].

3.1.2.3 Choix des sites et campagnes de mesure

En fonction des objectifs de l'étude (évaluation de l'ampleur de la pollution, évolution spatio-temporelle, variation saisonnière, cartographie, etc), nous avons retenus un très grand nombre de sites représentatifs de milieux divers (sites de types urbains, station trafic, semi urbains, milieu fermé, etc.). Aussi et pour rendre la lecture et la compréhension de ce travail plus aisée, nous abordons la description des sites séparément dans les paragraphes suivants qui donnent les résultats des différentes phases et parties de l'étude globale que nous avons menée. D'une manière générale, pour déterminer l'emplacement des postes de mesure relatifs à l'étude de la répartition spatiales des BTEX, un maillage a été élaboré à partir de la distribution des densités de population sur l'agglomération. Plus de la moitié des sites d'échantillonnage choisis sont des sites de fond urbains. Par définition, les sites de fond sont des sites qui ne sont pas soumis directement à l'influence immédiate d'une source d'émission automobile ou industrielle.

Pour ce type de site qui permet d'évaluer le niveau d'exposition moyen de la population aux phénomènes de la pollution atmosphérique, les tubes de prélèvements passifs sont placés à une distance minimum de 50 mètres de toute importante source de pollution. Au contraire, certains tubes ont été placés en sites de proximité automobile appelés aussi site station trafic. Ils sont implantés en zones habitées à moins de 5 m d'une route à grand trafic routier dont la circulation doit être, dans la mesure du possible, supérieure à 10 000 véhicules par jour permettant ainsi de fournir des informations sur les niveaux maxima d'exposition auxquels la population résidente ou de passage est exposée.

Les sites semi ruraux sont installés à la périphérie du centre urbain ; ils permettent de suivre le niveau d'exposition moyen de la population aux phénomènes de pollution photochimique.

Pour l'étude des BTEX à l'intérieur du tunnel de Oued Ouchayeh l'emplacement a été positionné à environ 700 m de la rentrée nord du tunnel.

Pour la pollution à l'intérieur d'une voiture (type Peugeot modèle 206, année de sortie 2000), l'échantillonneur a été accroché au niveau du rétroviseur.

3.1.3. Calcul des teneurs atmosphériques :

La teneur atmosphérique moyenne C [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] du polluant est calculée par l'équation suivante [21] :

$$C = \frac{m}{Q \cdot t} \cdot 10^6 \dots\dots\dots(3.1)$$

Où :

m : masse collectée en μg

t : temps d'exposition en minutes

Q_T : débit de piégeage en $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$

Le débit de piégeage à 25°C et 1013 hPa est donné par le fabricant des tubes Radiello ;

Il est de [24]:

Benzène : $80 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, Toluène : $74 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, Ethylbenzène : $68 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, m-Xylène : $70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, p-Xylène : $70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, o-Xylène : $65 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pour les prélèvements d'air ambiant, lorsque la température moyenne est très différente, on doit effectuer une correction de la température sous la forme :

$$Q_T = Q_{298} \left(\frac{T}{298} \right)^{1,5} \dots\dots\dots(3.2)$$

Où :

Q_{298} : débit de piégeage de la littérature, à 25°C ; 298 K .

T : est la température moyenne lors du prélèvement, en K .

3.1.4 Temps de rétention des BTEX

Le temps de rétention des différents BTEX mesurés par les appareils Shimadzu GC-17A et CG-MS de marque AGILENT Série 5973 N, sur des substances étalons pures sont donnés en tableau 3.1.

Tableau 3.1 - Temps de rétention des BTEX

Shimadzu GC-17A						
	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	p-Xylène	m- Xylène	o-Xylène
Temps de rétention (mn)	4,03	6,48	10,56	11,76	12,51	14,42
CG-MS de marque AGILENT Série 5973 N						
	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	(p, m)-Xylène	o-Xylène	
Temps de rétention (mn)	15,44	20,76	26,43	27,13	28,51	

Nous présentons dans les figures 3.3 et 3.4 deux exemples de chromatogrammes des échantillons prélevés dans l'air ambiant d'Alger et analysés par les appareils Shimadzu GC-17A et CG-MS de marque AGILENT Série 5973 N.

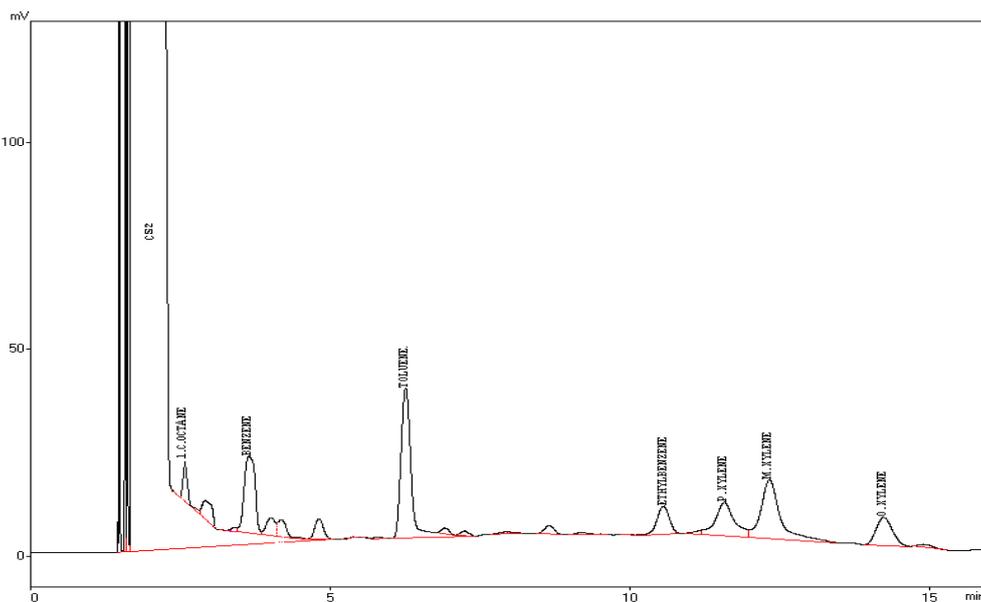


Figure 3.3- Chromatogramme de l'échantillon P52 prélevé en 2006 et analysé par GC-17A

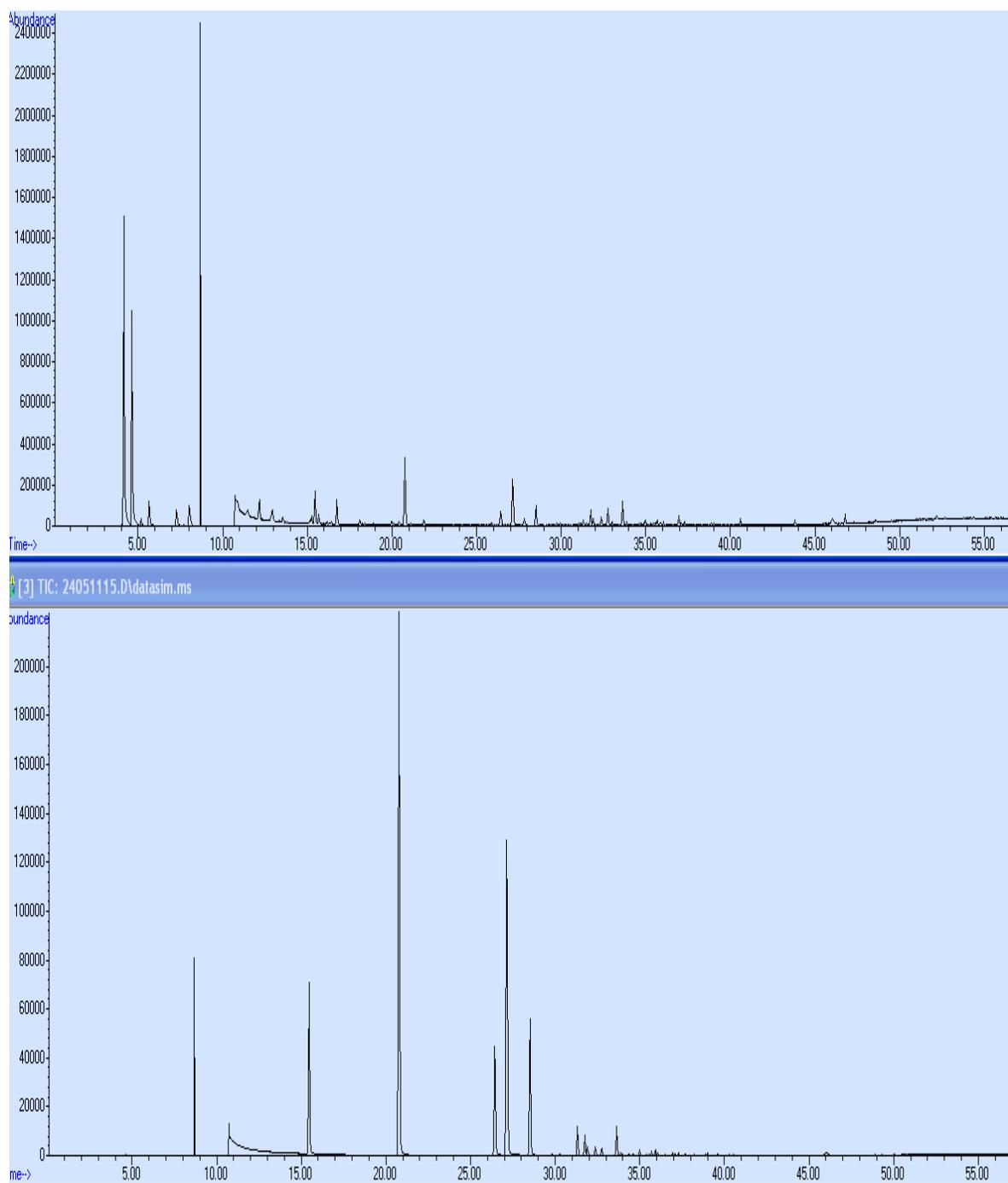


Figure 3.4- Chromatogrammes en mode SCAN/SIM de l'échantillon prélevé en 2010 en site de proximité BELFORT et analysé par CG-MS de marque AGILENT Série 5973 N

3.2. Méthodologie d'analyse géostatistique

3.2.1. Données d'analyse

Les résultats des BTEX exploités sont les moyennes hivernales, estivales et annuelles du benzène, toluène et BTEX_{totaux} des deux campagnes d'analyse effectuées du 07/02 au 15/02/06 et du 24/07 au 01/08/07. Les points analysés correspondent aux 71 échantillons prélevés.

3.2.2. Analyse Géostatistique

Pour l'analyse géostatistique nous avons utilisée le logiciel ArcGIS version 9.3 afin de réaliser la carte de distribution des BTEX dans la zone d'étude. Ce logiciel nécessite une grille de données (x,y,z) régulièrement espacées pour pouvoir générer les lignes d'isoconcentrations. Celles-ci sont calculées par un algorithme d'interpolation à partir de la base de données correspondant aux coordonnées Lambert des sites pour x et y et aux concentrations en composés étudiés pour z. Pour un nombre de points inférieurs à 250, la méthode de calcul d'interpolation de type « krigeage » est souvent conseillée. Pour une carte plus réaliste, un meilleur variogramme a été cherché par le logiciel.

Cette partie présente les différentes étapes et équations utilisées par ce logiciel pour le calcul du variogramme et le krigeage..

3.2.2.1 Calcul du variogramme

Le variogramme, qui est l'outil principal de l'analyse structurale de la variable régionalisée, est estimé par la relation suivante (équation 2.7, chapitre 2) :

$$\gamma(h) = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \dots \dots \dots (3.1)$$

n : Le nombre de couples distant de h

Z(x_i) - Z(x_i + h) : Valeur de la VR en (x_i) et (x_i + h)

Voltz (1986) [69] admet que le variogramme n'est étudié que sur des distances inférieures à la moitié de la plus grande longueur de la surface d'échantillonnage de la VR, au delà de ce

seuil, l'estimation de $\gamma(h)$, par la formule (3.1) diverge fortement par rapport au variogramme théorique.

Le calcul se fait point par point de la façon suivante :

- On choisit un pas de calcul pour former un certain nombre de classes.
- On fait la répartition des couples $((x_i), (x_i + h))$ dans les classes formées en fonction de la distance qui sépare les couples
- En fin, on calcule le variogramme pour chaque classe par la formule $\gamma(h)$

De plus, il est bon d'indiquer le nombre N de couple ayant servi à l'estimation des points expérimentaux :

$$N = \frac{n(n-1)}{2} \dots\dots\dots(3.2)$$

Avec N : nombre de points expérimentaux

*Exemple de calcul

Si on dispose d'une série d'observations d'une variable distant de $h = 1$ m (figure 3.5), le calcul du variogramme en appliquant la formule (3.1) se fait comme suit :

$$\gamma(1h) = \frac{1}{2.3} [(1-2)^2 + (2-4)^2 + (4-3)^2]$$

$$= \frac{1}{6} (6) = 1$$

$$\gamma(1h) = 1$$

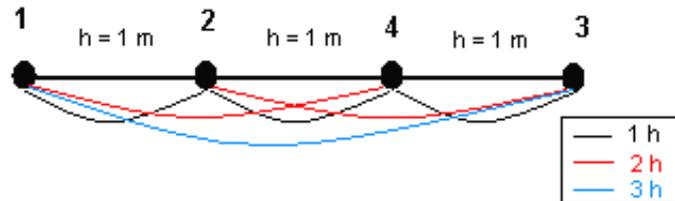
$$\gamma(2h) = \frac{1}{2.2} [(1-4)^2 + (2-3)^2]$$

$$= \frac{1}{4} (10) = 2,50$$

$$\gamma(2h) = 2,50$$

$$\gamma(3h) = \frac{1}{2.1} [(1-3)^2] = \frac{1}{2} (4)$$

$$\gamma(3h) = 2$$



h : distance entre points

● : point échantillonné

Figure 3.5 - Illustration d'un exemple de calcul du variogramme

3.2.2.2 Le krigeage

Le krigeage est la seconde étape de l'analyse géostatistique. Dans notre travail nous avons utilisé deux types de krigeage pour l'estimation de la variable régionalisée (VR), il s'agit de :

A- krigeage ordinaire

Le krigeage ordinaire permet l'estimation d'une propriété Z en un point de coordonnées géographiques données selon une combinaison linéaire des observations faites en des points voisins, il est calculé comme suit :

$$Z^*(x_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i) \dots\dots\dots(3.3)$$

n : est le nombre de points X_i

λ_i : le poids affecté à chaque point

Les paramètres de la structure spatiale de la variable krigée sont déterminés à partir de l'ajustement du variogramme à modèle théorique (Gaussien, Sphérique, exponentiel, ...etc)

B- krigeage d'indicatrices

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 2, l'estimation d'une variable régionalisée (VR) par ce type de krigeage se fait après transformation de cette dernière ; c'est un codage binaire dit fonctions indicatrices.

La procédure de mise en œuvre du krigeage d'indicatrices se fait suivant les quatre étapes suivantes :

1 – Le codage des valeurs mesurées par rapport à une valeur seuil choisie. On obtient ainsi des variables qui sont codées soit en 0 soit en 1. Les valeurs seuils dépendent, en général, de la distribution statistique de la variable, mais dans certains cas, les limites de nuisance ou de toxicité (dans notre cas c'est l'objectif de qualité pour le benzène qui est de $5 \mu.m^{-3}$) seront déterminantes pour le choix de ces seuils.

2 – Le calcul du variogramme des fonctions indicatrices au seuil donné détermine la structure spatiale.

$$\gamma^*(h, c) = \frac{1}{2N} (h) \sum_{i=1}^{N(h)} [I(x_i, c) - I(x_i + h \pm \Delta h, c)]^2 \dots\dots\dots(3.4)$$

ou : N(h) est le nombre de couples d'observations distants de $h \pm \Delta h$

3 – Après ajustement du variogramme des fonctions indicatrices à un modèle théorique, on effectue le krigeage linéaire en un point (x_0), des $I(x_i, c)$ par l'équation :

$$I^*(x_0, c) = \sum_{i=1}^n \lambda_i I(x_i, c) \dots\dots\dots(3.5)$$

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

λ_i : le poids affecté aux points expérimentaux

Cette dernière formule appliquée donne des valeurs comprises entre 0 et 1 qui est une estimation en un point donné de la probabilité que la valeur Z soit inférieure ou égale

à la valeur seuil « c » choisie. En combinant ces estimations, on peut obtenir en tout point la probabilité que la variable soit égale à une valeur seuil déterminée.

4 - La dernière étape consiste à estimer la valeur $Z(x_0)$ de la propriété Z en un point quelconque x_0 connaissant sa fonction de densité. Cela peut se faire par le calcul de l'espérance mathématique de la valeur de la propriété en suivant la procédure suivante :

- La différence entre les estimations des fonctions indicatrices pour deux valeurs seuil consécutives permet de calculer la probabilité correspondant en tout point. Ces points étant la réalisation d'une variable aléatoire discrète notée X , comme les seuils ont été calculés aux valeurs supérieures, le calcul se fait alors :

$$\text{Probabilité } (X=c) = \text{Probabilité } (X \geq z_c) - \text{Probabilité } (X \geq z_{c+1}) \dots \dots \dots (3.6)$$

z_c et z_{c+1} sont les valeurs seuil consécutives

- En combinant les valeurs seuils correspondants aux différentes classes, on obtient une version discrétisée de la fonction de répartition qui représente l'espérance mathématique du rang du seuil de la variable au point échantillonné. L'espérance mathématique est calculée comme suit :

$$E(Z) = Z_c + 2Z_{c+1} + 3Z_{c+2} + 4Z_{c+3} + 5Z_{c+4} \dots \dots \dots (3.7)$$

3.2.2.3. La validation

Parmi les 71 points analysés, nous avons choisi 10 points aléatoirement (soit 14 %) pour faire la validation des méthodes de krigeage (figure 3.6).

Ces points ne sont pas introduits dans le calcul des variogrammes et d'estimation par krigeage, mais ils sont, pour toutes les variables confondues, estimés en leurs localisations à partir d'autres points mesurés, ce qui permet de comparer les valeurs de variables mesurées (Z) à celles estimés (Z^*). Les critères retenus pour cette validation sont :

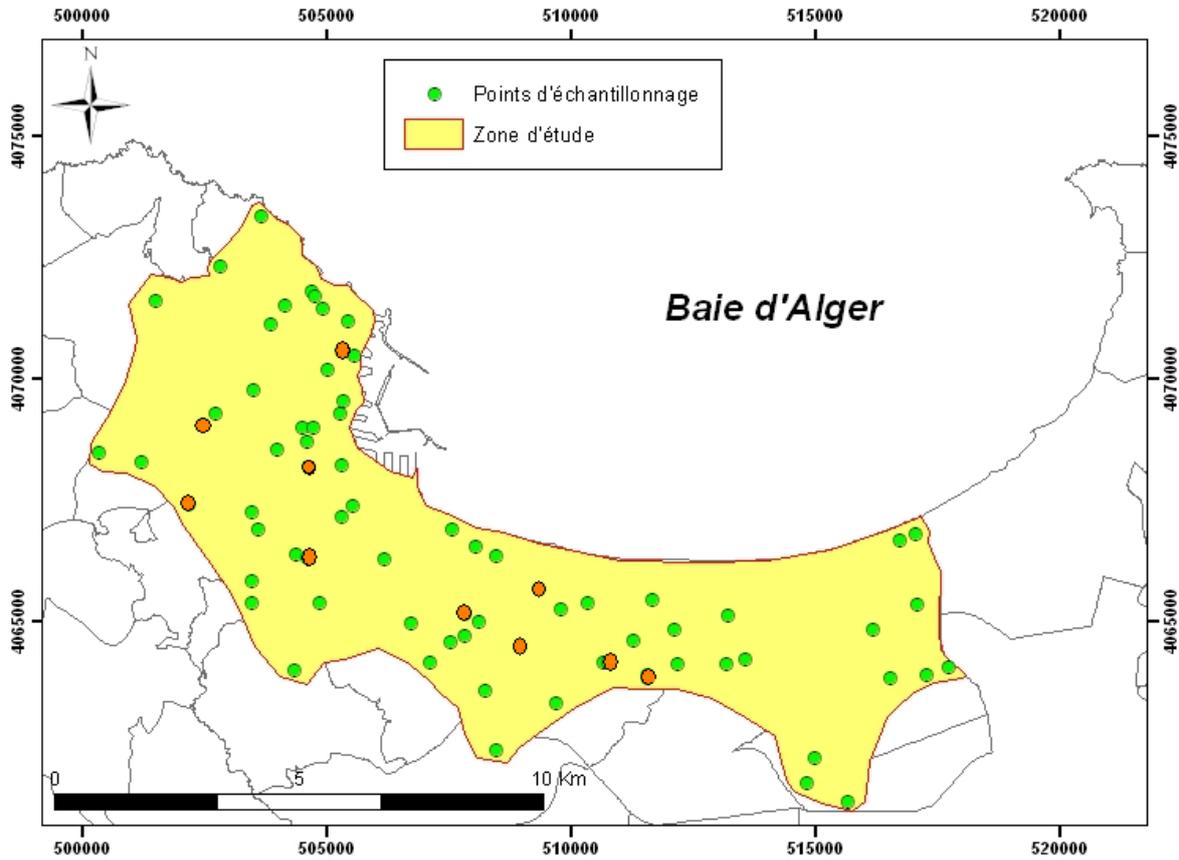


Figure 3.6 - Localisation des points de validation dans la zone d'étude

- 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 :

$$EM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z^*(x_i) - Z(x_i)) \dots\dots\dots(3.8)$$

- La racine quadratique de l'erreur moyenne (RQEM) : elle est calculée par la formule (4.9), autant sa valeur est faible, autant l'estimation est bonne.

$$RQEM = \frac{1}{n} \sqrt{\sum [Z^*(x_i) - Z(x_i)]^2} \dots\dots\dots(3.9)$$

- 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.

$$\text{ESM} = \frac{1}{n} \frac{\sum_{i=1}^n [Z^*(x_i) - Z(x_i)]^2}{\sigma(x_i)} \dots\dots\dots(3.10)$$

- 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 :

$$\text{RQESM} = \frac{1}{n} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Z^*(x_i) - Z(x_i)]^2}{\sigma(x_i)}} \dots\dots\dots(3.11)$$

CHAPITRE 4

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

4.1 AMPLEUR ET REPARTITION SPATIALE DE LA POLLUTION DE L'AIR AMBIANT PAR LES COMPOSES BTEX DANS L'AGGLOMERATION D'ALGER.

Cette partie présente les niveaux de pollution de l'air par les BTEX en un très grand nombre de sites répartis sur toute la grande agglomération d'Alger, leur répartition spatiale ainsi que leurs variations saisonnières (été et hiver).

4.1.1. Période et sites de mesure

Sur la base des considérations présentées en paragraphe 3.1.2.3, nous avons retenu 71 sites d'échantillonnage répartis sur 27 communes à l'est, l'ouest et au centre d'Alger. Dans certaines communes on a installé jusqu'à 4 postes de mesure. La localisation des postes de mesure est illustrée en figure 4.1 et résumée en tableau 4.1. Les sites urbains et de proximité automobile sont dénotés respectivement Fi et Pi. Les prélèvements ont été effectués du 07/02 au 15/02/06 (campagne hivernale) et du 24/07 au 01/08/07 (campagne estivale).

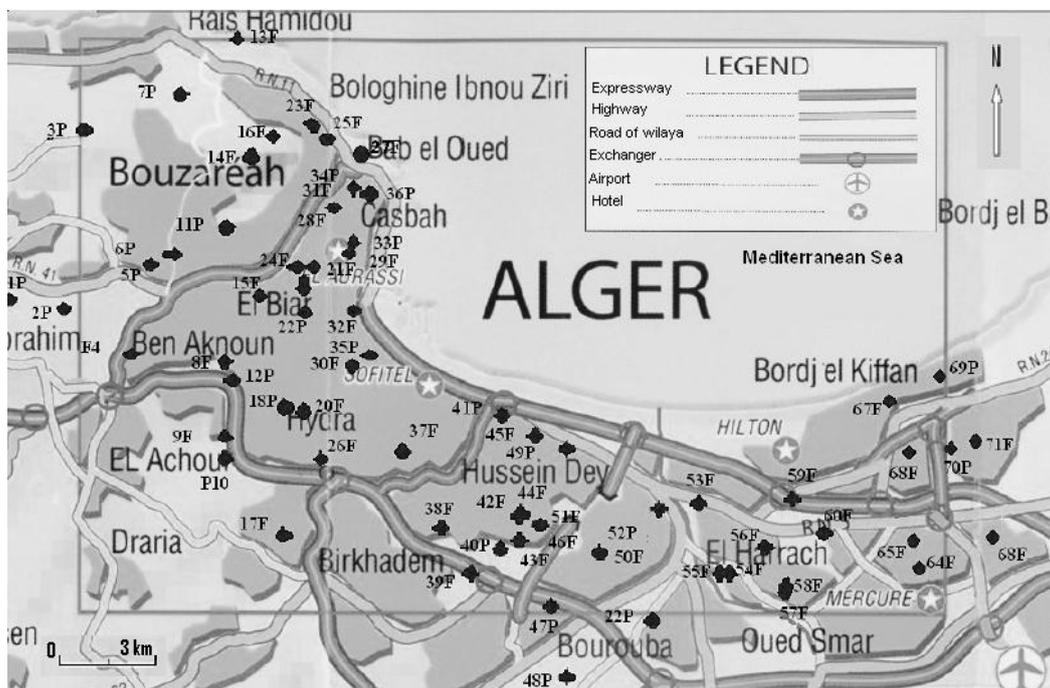


Figure 4.1 Localisation des sites de mesure dans l'agglomération d'Alger

Tableau 4.1 - Sites d'implantation des postes de mesure

Poste	Lieu d'implantation	Poste	Lieu d'implantation
1P	Amara Rachide – Ben Aknoun	37F	Lycée Makam – El Madania
2P	Commissariat – Ben Aknoun		
3P	APC de Bouzereah	38F	Ecole Nationale Supérieure - Kouba
4F	ENA - Hydra	39F	Dispensaire - Joli Vue
5P	Ambassade d'Espagne – El Biar	40P	Sûreté Joli Vue
6P	Place Kennedy – EL Biar	41P	Hamma - Belouizdad
7P	CRAG - Bouzereah	42F	La poste - Kouba
8F	Dispensaire - Belouizdad	43F	Sûreté la croix - Kouba
9F	Institut de Froid – Bir Mourad Rais	44F	Impôt calvaire - Kouba
10P	Autoroute – Bir Mourad Rais	45F	La Farge Hussein dey
11P	Birtraria – El Biar	46F	Cimetière BenOmar - Kouba
12P	Place El Kods - Hydra	47P	St Michel - Kouba
13F	Polyclinique -Bologhine	48P	Cité Hayat
14P	Autoroute – Oued Koriche	49P	Sûreté Daira – Hussein Dey
15F	Rue Krim Belkacem – Alger centre	50F	Cité mer soleil - Kouba
16F	Lycée Said Touati – Bab El Oued	51P	Quatre chemins - Gué constantine
17F	IFP - Birkhadem	52P	Polyclinique –les veilets – Hussein Dey
18P	Presidence - Golf	53F	Université Caroubiers
19P	Prés de Boulevard IV – Alger centre	54F	Nouveau CEM – Bach Djerrah
20F	Villa deriere la rue Bir Mourad Rais – Golf	55F	Polyclinique – Bach Djerrah
21F	Rue Chabani – Sidi M'hamed	56F	CEM Dhaimi- Diar Djemaa – Bach Djerrah
22P	Bazar – Sidi M'Hamed	57F	Ecole Mouloude Feraoune Naima – La montagne – El Harrach
23F	Rue Basta Ali – Bab El Oued	58F	Ecole Hmitouch - cité PLM-El Harrach
24F	Rue Didouche Mourad -Alger centre	59F	Cité police – El Mohammadia
25F	Rue Colonel Lotfi – Bab El Oued	60F	Belle vue – El Harrach
26F	Villa les sources – Bir Mourad Rais	61F	Impôt - Hacén Badi – El Harrach
27P	Rue Tazaiert – Bab El Oued	62F	Mairie El Mohammadia
28F	Les quatre canons – Alger centre	63P	Intersection 5 Maisons – E Harrach
29F	Rue Tafoura – Alger centre	64F	Centrale des Hôpitaux – Z.I dar El-beida
30F	Rue Chouhada - El Madania	65F	Mosquée la gare - Oued Smar
31F	Rue Bouzrina - Casba	66F	Douane – Z.I Oued Smar
32F	Primaire 1 ^{er} Mai- Sidi M'hamed	67F	Hai-eddouzi - Bab ezzouar
33P	Rue Colonel Amirouche – Alger centre	68F	Cité universitaire cube III – Bab Ezzouar
34P	Musée des Arts – Casbah	69P	Route de Sorecal – Bordj Elkiffan
35P	Akiba - Belouizdad	70P	Maison de jeunes 5 juillet – Bab Ezzouar
36P	La gare d'Alger	71F	Caserne des pompiers- Dar el Beida

4.1.2 Niveaux de pollution par les BTEX:

Les teneurs moyennes en BTEX mesurées au cours des deux campagnes d'échantillonnage sur l'ensemble des sites sont résumées en tableau 4.2. Les résultats ainsi obtenus montrent que parmi les BTEX, le toluène est, quelque soit le site considéré, le composé majoritaire. Il atteint une teneur moyenne de $4,57 \mu\text{g.m}^{-3}$ et un maximum de $46,2 \mu\text{g.m}^{-3}$. La teneur moyenne en benzène s'élève à $1,94 \mu\text{g.m}^{-3}$, un maximum de $18,29 \mu\text{g.m}^{-3}$ a été mesuré. Pour les BTEX totaux nous mesurons une teneur moyenne de l'ordre de $8,6 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Tableau 4.2 - Concentrations moyennes en BTEX ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
(moyenne des deux campagnes d'échantillonnage des 71 sites)

Poste	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	(m, p)-Xylène	o-Xylène	Total BTEX
1P	0,41	1,39	0,17	0,82	n.d.	2,78
2P	1,47	3,64	0,51	1,98	0,68	8,27
3P	1,70	3,27	0,47	1,54	0,26	7,23
4F	0,28	1,07	0,14	0,54	n.d.	2,03
5P	0,64	1,08	0,10	0,66	0,12	2,59
6P	0,37	1,76	0,15	0,68	n.d.	2,95
7P	0,66	0,87	0,07	0,26	n.d.	1,86
8F	0,87	0,17	n.d.	n.d.	n.d.	1,04
9F	1,11	0,42	n.d.	0,09	n.d.	1,62
10P	0,22	1,12	0,10	0,37	0,14	1,93
11P	0,40	1,04	0,05	0,24	n.d.	1,72
12P	0,58	1,56	0,29	1,14	0,36	3,93
13F	0,08	0,83	n.d.	n.d.	n.d.	0,91
14P	0,30	1,26	0,13	0,42	n.d.	2,10
15F	0,89	0,63	n.d.	0,15	n.d.	1,67
16F	0,41	1,12	0,46	0,54	0,06	2,58
17F	0,77	0,92	0,15	0,48	0,09	2,41
18P	0,84	2,12	0,32	1,20	0,40	4,87
19P	1,07	1,93	0,39	1,33	0,33	5,03
20F	0,27	0,64	0,06	0,92	n.d.	1,89
21F	0,14	0,56	0,27	0,32	n.d.	1,29
22P	1,11	1,92	0,32	1,18	0,36	4,88
23F	0,20	0,63	n.d.	0,12	n.d.	0,95
24F	0,47	1,89	0,21	0,80	0,15	3,51
25F	1,01	1,36	0,22	0,80	0,22	3,60
26F	0,17	0,49	n.d.	0,17	n.d.	0,83
27P	0,30	0,90	1,57	0,39	0,06	3,21
28F	0,75	2,59	0,43	1,63	0,52	5,92
29F	0,29	0,73	n.d.	0,60	n.d.	1,62
30F	0,68	1,17	0,18	0,59	0,08	2,69
31F	0,14	1,13	n.d.	0,18	n.d.	1,45

32F	0,63	2,56	0,36	1,27	0,40	5,22
33P	1,33	3,20	0,44	1,67	0,49	7,12
34P	0,76	1,19	0,16	0,60	0,12	2,81
35P	1,16	2,44	0,42	1,51	0,57	6,10
36P	1,03	2,27	0,34	1,28	0,42	5,34
37F	0,46	2,74	0,07	0,53	n.d.	3,79
38F	0,65	1,13	0,15	0,73	0,24	2,90
39F	1,81	8,89	2,03	1,52	0,03	14,27
40P	4,58	9,85	0,87	0,55	1,09	16,95
41P	18,29	46,20	10,24	2,38	2,05	79,17
42F	2,89	5,12	0,44	n.d.	n.d.	8,44
43F	1,58	4,94	0,07	2,93	0,83	10,34
44F	2,35	4,71	0,35	0,30	0,08	7,79
45F	2,40	5,24	0,58	0,90	0,44	9,55
46F	1,55	3,97	0,31	0,15	0,15	6,14
47P	2,70	n.d.	n.d.	-	n.d.	2,70
48P	2,70	n.d.	1,13	1,46	n.d.	5,29
49P	6,27	13,47	8,81	0,37	4,36	33,27
50F	2,35	7,38	0,64	1,14	0,96	12,47
51P	8,41	7,85	6,70	n.d.	n.d.	22,96
52P	7,36	21,40	5,69	4,41	4,62	43,48
53F	1,95	3,17	0,19	0,46	0,20	5,96
54F	1,56	2,06	0,93	1,09	0,16	5,79
55F	3,15	5,97	0,96	2,91	0,25	13,24
56F	1,38	1,92	0,31	0,39	0,20	4,20
57F	1,53	2,84	1,97	0,26	0,40	6,99
58F	1,57	4,26	n.d.	n.d.	n.d.	5,84
59F	1,14	2,91	0,25	0,18	0,16	4,64
60F	2,03	7,30	0,13	0,18	0,41	10,05
61F	2,92	4,74	3,02	3,41	0,13	14,23
62F	1,47	7,63	0,59	1,08	0,14	10,91
63P	12,45	18,85	n.d.	0,16	n.d.	31,47
64F	0,85	4,27	n.d.	0,82	n.d.	5,94
65F	0,80	9,78	1,34	4,69	n.d.	16,61
66F	0,58	5,38	0,76	0,84	0,36	7,92
67F	0,14	1,96	0,63	0,10	0,11	2,93
68F	3,55	6,07	0,67	1,65	0,05	11,98
69P	5,08	19,45	10,26	4,15	n.d.	38,95
70P	2,76	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,76
71F	3,28	7,30	0,97	1,95	0,74	14,24
Mean	1,94	4,57	1,20	1,07	0,55	8,59
(S.D.)	2,86	6,76	2,34	1,04	0,94	12,05
Min.	0,08	0,17	0,05	0,09	0,03	0,83
Max.	18,29	46,2	10,26	4,69	4,62	79,17

Déviati on standard (D.S.). non décelable (n.d.)

La comparaison par site des teneurs mesurées montre que les plus fortes teneurs en BTEX sont observées au niveau des sites de type station trafic caractérisés par une densité de trafic routier élevée ou au niveau des intersections à forte congestion. Dans ces sites, les plus hauts niveaux en BTEX totaux sont enregistrés à El-Hamma – Belouizdad, poste P41 ($79,17 \mu\text{g.m}^{-3}$), à la Sûreté de la Daïra de Hussein Dey, poste P49 ($33,27 \mu\text{g.m}^{-3}$), au Quatre chemins - Gué Constantine, poste 51 ($22,96 \mu\text{g.m}^{-3}$), la Polyclinique de les veilets – Hussein Dey, poste 52 ($43,48 \mu\text{g.m}^{-3}$), à l'intersection cinq Maisons – El-Harrach, poste 63 ($31,47 \mu\text{g.m}^{-3}$) et la Route de Sorecal – Bordj elkiffan, poste 69 ($38,95 \mu\text{g.m}^{-3}$).

Pour les sites urbains de fond, les plus hauts niveaux des BTEX ont été enregistrés au Dispensaire de Joli Vue, poste F39 ($14,27 \mu\text{g.m}^{-3}$), à la Polyclinique de Bach Djerrah, F55 ($13,24 \mu\text{g.m}^{-3}$), à la direction des impôts de Hacén Badi – El Harrach, poste F61 ($14,23 \mu\text{g.m}^{-3}$), à la Mosquée de la gare de Oued Smar, poste F65 ($16,61 \mu\text{g.m}^{-3}$) et à la Caserne de la protection civile de Dar El Beida, poste F71 ($14,24 \mu\text{g.m}^{-3}$). Ces sites subissent généralement une bonne ventilation naturelle qui dilue les émissions automobiles émises par les grands axes routiers tels que la RN N°5 (plus de 40000 véh./jour), la rocade sud (plus de 60000 véh./jour¹) et la rue Tripoli à Hussein-Dey avant l'aménagement du tramway.

C'est aux postes de mesure implantés à la Polyclinique de Bologhine (F13) à la Rue Basta Ali de Bab El Oued (F23) et au niveau d'une Villa cité les sources-Bir Mourad Rais (F26), qu'on enregistre les plus faibles concentrations en BTEX (environ $1 \mu\text{g.m}^{-3}$). Il s'agit de sites localisés dans des quartiers résidentiels qui ne sont que faiblement exposés aux émissions automobiles.

La comparaison entre les deux types de sites, urbain et station trafic (tableau 4.3) montre qu'en moyenne les composés BTEX sont deux à trois fois plus abondants en sites de proximité qu'aux sites urbains de fond. Le rapport BTEX totaux (station trafic)/BTEX totaux (urbain) est égale à 2.

Tableau 4.3 - Comparaison des niveaux moyens des BTEX ($\mu\text{g.m}^{-3}$) selon le type de site

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	(m,p)-Xylène	o-Xylène	BTEXtot.
Sites urbains	1,23	3,27	0,60	0,96	0,28	6,01
Sites station trafic	3,03	6,80	1,99	1,23	0,97	12,56
Rapport Station trafic / urbain	2,46	2,07	3,31	1,28	3,46	2,08

En Algérie, la réglementation de 2007 sur la qualité de l'air [73] n'a pas fixé de normes pour le benzène et ses homologues supérieurs. Selon la directive européenne 2000/69/CE la limite tolérée de benzène dans l'air est de $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ [74].

La concentration de benzène dans les sites de proximité automobile dépasse largement le seuil-limite européen. C'est le cas des postes P41 ($18,29 \mu\text{g.m}^{-3}$), P49 ($6,27 \mu\text{g.m}^{-3}$), P51 ($8,41 \mu\text{g.m}^{-3}$), P52 ($7,36 \mu\text{g.m}^{-3}$) et P63 ($12,45 \mu\text{g.m}^{-3}$).

Les concentrations moyennes des autres composés mesurés tels que l'éthylbenzène, m-, p- et o-xylène s'élèvent respectivement à 1,20 ; 1,07 et $0,55 \mu\text{g.m}^{-3}$ (tableau 4.2). Les concentrations moyennes étaient respectivement de 0,60 ; 0,96 et 0,28 pour les sites de fond et de 1,99 ; 1,23 et 0,97 pour les sites de proximité automobile (tableau 4.3).

Les résultats obtenus confirment l'existence des COVs et en particulier des BTEX à des niveaux plus ou moins importants dans l'agglomération d'Alger.

Les teneurs mesurées à Alger sont en fait du même ordre de grandeur que celles observées dans plusieurs villes de pays émergents [75, 76].

Des études effectuées dans le monde sur les sources des BTEX, ont montré qu'en milieu urbain ces polluants sont issus principalement des émissions dues à la circulation automobile [77].

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

5.1.3 Rapports entre différents composés BTEX

Il est intéressant de comparer les composés BTEX entre eux et en particulier par rapport au benzène qui est le moins réactif dans l'atmosphère. Le tableau 4.4 résume quelques rapports significatifs des composés BTEX.

Tableau 4.4 - Rapports entre les teneurs atmosphériques des composés BTEX

	Rapports calculés sur l'ensemble des 71 sites	Rapports calculés sur les sites urbains	Rapports calculés sur les sites proximité
Toluène / benzène	2,36	2,66	2,24
(m, p)-xylène / benzène	0,23	0,29	0,18
o-xylène / benzène	0,51	0,29	0,79

Le rapport toluène/benzène est de l'ordre de 2,5 (compris entre 1,9 et 3,7). Dans le cas de l'o-xylène qui est très réactif et dans la durée de vie dans l'atmosphère est très courte, le rapport o-xylène/benzène diminue fortement en s'éloignant de la proximité de la source d'émission. Les rapports obtenus dans cette étude sont similaires à ceux observés en sortie de pots d'échappement des véhicules automobiles [77]. Ces résultats suggèrent que la pollution par les BTEX dans l'agglomération d'Alger est issue en majeure partie des émissions automobile.

4.1.4 Variation saisonnière des BTEX

Le tableau 4.5 illustre les variations saisonnières des teneurs atmosphériques moyennes en BTEX mesurées lors des deux campagnes d'échantillonnage dans tous les postes de mesure.

Tableau 4.5- Conditions météorologiques et variations saisonnières des teneurs atmosphériques moyennes en BTEX ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

	Été (2007)	Hiver (2006)
T (°C)	25,30	10
Humidité relative (%)	65,50	76,30
Précipitations (mm)	0	102,10
Benzène	1,39	2,11
Toluène	3,44	4,39
Ethylbenzène	0,51	1,22
(p,m)-Xylène	0,93	0,69
o-Xylène	0,22	0,69
Total BTEX	6,07	8,77

Les résultats montrent qu'il y a une importante variation dans les niveaux des BTEX individuels ou totaux entre les teneurs hivernales et estivales. En général, les concentrations en BTEX dans les milieux urbains sont plus élevées en automne et hiver qu'au printemps et en été [78]. La variation ainsi observée reflète dans ces grandes lignes l'influence des paramètres météorologiques sur les niveaux des BTEX. En hiver, une stabilité atmosphérique élevée provoque l'accumulation de ces polluants dans l'atmosphère, par contre en été la diminution des concentrations des BTEX est accentuée par les phénomènes liés à la photochimie atmosphérique. En effet, les fortes radiations solaires intensifient l'oxydation des BTEX par les radicaux OH^\bullet qui sont eux-mêmes plus abondants en période estivale [79]. Ainsi il apparaît que la diminution des BTEX par la photochimie l'emporte sur les apports issus par une plus forte évaporation des carburants en été.

C'est surtout en sites urbains qu'on remarque l'influence de la réactivité photochimique sur l'évolution saisonnière. En effet, la comparaison saisonnière (tableau 4.6) des BTEX les moins réactifs par rapport au composé éthylbenzène, qui est très réactif, montre clairement une augmentation des rapports en été par diminution de l'éthylbenzène.

Tableau 4.6- variations saisonnières des rapports entre les composés BTEX

	Sites urbains	
	Été	Hiver
Total BTEX en $\mu\text{g.m}^{-3}$	5,95	6,30
B/E	2,37	1,92
T/E	7,78	5,67

4.2 MESURE DES BTEX EN DIFFERENTS MILIEUX A ALGER

Ce chapitre présente les niveaux de pollution par les BTEX mesurés sur une zone restreinte dans différents milieux (station trafic, urbain de fond, semi-rural, tunnel et dans l'habitacle d'un véhicule). A cet effet, trois campagnes d'échantillonnage ont été réalisées au centre urbain et à l'est d'Alger. Il a été, par ailleurs possible pour la première fois, d'évaluer à l'aide des tubes passifs modifiés la variation diurne de la pollution par les BTEX.

4.2.1. Période d'échantillonnage et sites de mesures

Trois campagnes d'échantillonnage ont été effectuées sur six sites (S1, S2, S3, S4, S5 et S6) au cours du printemps 2009. La première campagne a été réalisée entre le 15 et le 21 Mars 2009, la deuxième entre le 06 et 12 Avril 2009 et le troisième entre 11 et 16 mai 2009. Pour l'échantillonnage des BTEX à l'intérieur du tunnel, la durée d'exposition des tubes passifs installés à environ 700 m de l'entrée nord, était de 24 heures par campagne. Le tableau 4.7 résume les lieux d'implantation des postes de mesure. La figure 4.2 donne les positions sur la carte d'Alger des sites de prélèvement.

Tableau 4.7 - Localisation des postes de mesure

Sites	Type	Sites d'implantation des postes de mesure
S1	Station trafic	Rue Didouche Mourad (Alger centre),
S2	Station trafic	Rue Basta Ali à Bab El-Oued (Alger centre).
S3	Station trafic	Intersection de l'avenue Hassan Badi ex-Belfort (El-Harrach).
S4	urbain	Mairie de Bachdjerrah
S5	urbain	Dans la cours de l'Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach.
S6	Semi-rural	Commune de Cherarba à 25 km au sud-est d'Alger
S7	Tunnel	Oued-Ouchayah (Alger-est)

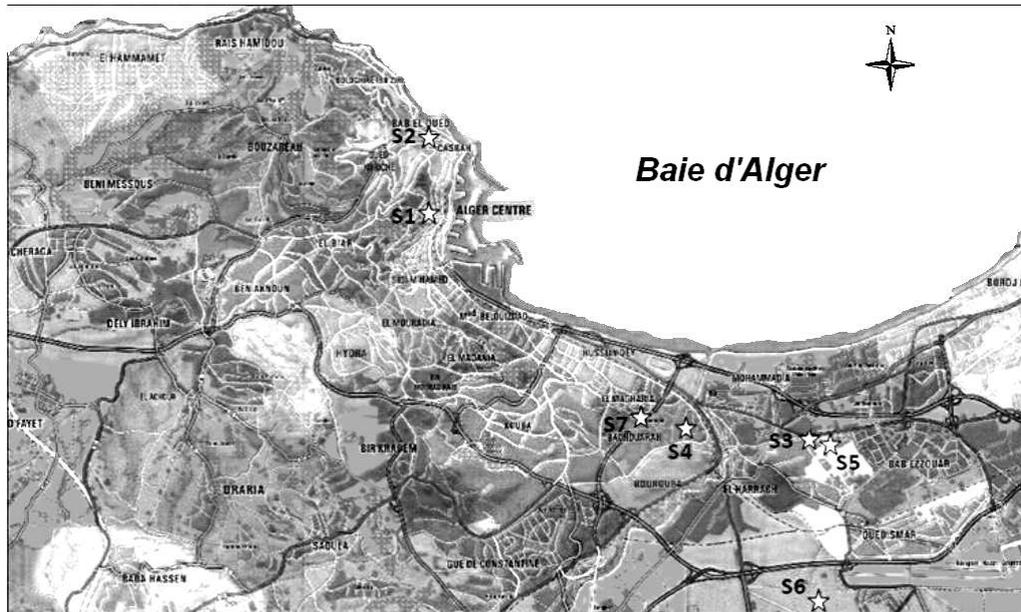


Figure 4.2 Localisation des sites de mesure

4.2.3. Teneurs en BTEX

Les teneurs moyennes en BTEX mesurées durant les trois campagnes sont illustrées en figure 4.3. On observe que selon le type et la configuration du site, les teneurs en BTEX varient fortement. En sites urbains, la teneur moyenne en benzène s'élève à $2,7 \mu\text{g m}^{-3}$. Les BTEX totaux atteignent une teneur de l'ordre de $23,8 \mu\text{g m}^{-3}$.

Comme dans les études précédentes, on remarque que les BTEX atteignent des niveaux très élevés aux sites qui sont sous l'influence directe des émissions automobiles.

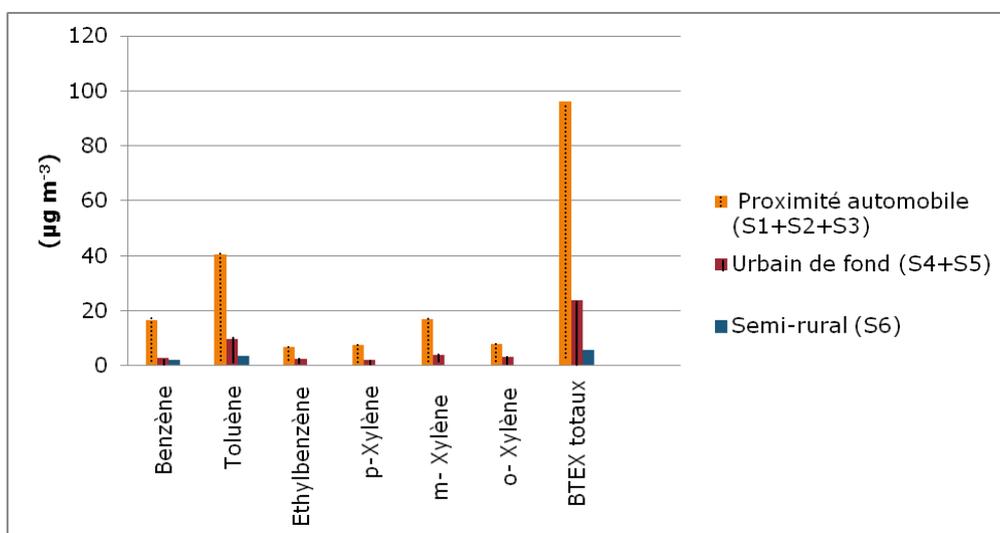


Figure 4.3 Teneurs atmosphériques moyennes en BTEX

En site semi-rural à Cherarba (S6), les isomères du xylène et l'éthylbenzène n'ont pas été détectés (tableau 4.8). L'absence de ces composés s'explique par la grande distance séparant le site des grands centres urbains. De part cet éloignement, la pollution transportée ne contient plus ces composés très réactifs et à faible durée de vie [36].

Tableau 4.8 - Teneurs moyennes des BTEX ($\mu\text{g m}^{-3}$) mesurées à Alger

Composés	Benz.	Toluène	Ethylbenzène	<i>p</i> -Xylène	<i>m</i> - Xylène	<i>o</i> - Xylène	BTEX totaux
Station trafic (S1+S2+S3)							
Teneur moy.	16,70	40,50	6,80	7,40	17,00	7,90	96,20
Urbain de fond (S4+S5)							
Teneur moy.	2,70	9,70	2,50	2,10	4,00	3,10	23,80
Semi-rural (S6)							
Teneur moy.	2,20	3,50	nd	nd	nd	Nd	5,70
Tunnel (S7)							
Teneur moy.	13,90	32,90	4,30	3,40	19,50	5,10	79,10
Habitacle véhicule							
Teneur moy.	58,9	107,9	12,7	13,0	31,1	15,3	238,9

nd = non détectées

De plus les rues Didouche Mourad et Basta Ali sont des rues de type canyon où les polluants peuvent particulièrement s'accumuler. A proximité de l'intersection de Hacène Badi (Belfort), où se trouve également un hôpital de pédiatrie, les résidents et la population de passage sont exposés à des teneurs en benzène qui atteignent des niveaux inquiétants. Les BTEX totaux mesurés sur les trois types de site Station trafic, urbain, semi-rural se comportent approximativement dans le rapport 16 : 4 : 1. En d'autres termes, la pollution est pratiquement divisée par un facteur de quatre lorsqu'on s'éloigne des axes routiers. En l'absence d'unités industrielles émettrices de composés aromatiques dans la zone étudiée, on peut conclure qu'au moins 75% des BTEX mesurés en milieu urbain proviennent du trafic routier. Ce résultat est comparable à celui mentionné dans d'autres travaux [81-84].

4.2.4 Evolution diurne de la pollution par les BTEX

Pour l'évaluation de la pollution diurne, nous avons apporté une modification au tube Radiello de façon à pouvoir effectuer les prélèvements uniquement de jour de 07h à 20h. Durant l'étude, un échantillonneur passif modifié a été placé en parallèle avec un échantillonneur passif normal au niveau du site S3 [85].

Les concentrations moyennes mesurées par les tubes passifs non modifiés et modifiés étaient respectivement: 13,9 et 25,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le benzène; 30,6 et 60,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le toluène. Les niveaux de concentrations en BTEX enregistrés, montrent que les teneurs moyennes diurnes sont environ deux fois plus élevées que celles mesurées sur 24 h (moyennes journalières). Les ratios ($R = \text{concentrations diurnes}/\text{les concentrations journalières}$) pour les différents composés de BTEX varient de 1,8 à 2,6. En raisonnant sur les masses des BTEX adsorbées sur les tubes, on constate que plus de 90% de la masse des BTEX collectés est émise pendant la journée. Ainsi, en l'absence du trafic automobile nocturne, il n'y a que très peu de BTEX dans l'atmosphère (on ne mesure que les teneurs résiduelles de la journée). Ce résultat confirme de nouveau qu'à Alger, la majeure partie des BTEX provient du trafic routier.

4.2.5 BTEX à l'intérieur du tunnel de Oued- Ouchayeh

Les études en tunnels offrent l'avantage de fournir une évaluation précise de la composition des émissions du trafic et le volume dans lequel ces émissions sont libérées [86-89]. A cet effet, ce dernier a été sélectionné comme un site représentatif des émissions directes de véhicules. Les concentrations moyennes de BTEX enregistrées sont: 13,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le benzène, 32,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le toluène, 4,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour l'éthylbenzène, 3,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour la p-xylène, 19,48 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour m-xylène et 5,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour o-xylène. La concentration moyenne des BTEX totaux est de 79,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Tableau 4.8). Il en résulte que les teneurs en BTEX enregistrées dans le tunnel où la dilution des gaz d'échappement est faible, sont inférieures à celles enregistrées en station trafic. Ces niveaux relativement faibles sont probablement dues au fait qu'à l'intérieur du tunnel, l'air est toujours en mouvement (Il y a éloignement des polluants par le flux d'air provoqué par le mouvement du véhicule). Cet air en mouvement ne permet pas aux polluants de s'accumuler et atteindre des niveaux élevés. Il est possible que les exigences, pour une diffusion optimale de polluants, ne soient pas satisfaites pour un échantillonnage passif. Ainsi, les résultats dépendent non seulement des conditions d'échantillonnage, mais aussi de la fluidité de la circulation et de la ventilation dans le tunnel [44].

4.2.6 Mesure des BTEX dans l'habitacle d'un véhicule

Les concentrations enregistrées à l'intérieur du véhicule étaient respectivement de: 58,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le benzène, 107,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le toluène et 31,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le m-xylène (tableau 4.8). La concentration moyenne des BTEX totaux était inférieure de 238 $\mu\text{g m}^{-3}$. La législation

européenne fixe la limite d'exposition du benzène à $5 \mu\text{g m}^{-3}$ (directive 2000 / 69/EC) [74], qui est déjà considéré comme trop élevé et présente un risque sérieux pour les passagers. Le tableau 4.8 montre que les concentrations mesurées sont environ deux fois plus élevés que ceux enregistrés au niveau des sites de proximité automobile. Le benzène qui est considéré comme un composé cancérigène, sa valeur d'environ 12 fois plus élevé que la valeur limite fixée par la norme internationale. Ces résultats sont en accord avec les différentes études qui ont montré que les niveaux des BTEXs mesurées dans les voitures pour une durée de plus de 24 h ($\mu\text{g m}^{-3}$) et à l'intérieur des locaux varient respectivement de 1,7 à 44 ; 10-145 ; 0,6 à 45 ; 0,9-81 et 0,2 -72 pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, (m + p)-xylènes et l'o-xylène [90, 91].

4.2.7 Rapports et coefficients de corrélation entre différents BTEX

Le Tableau 4.9 présente les rapports moyens toluène/benzène et (m+p)-xylène/éthylbenzène relevés dans la zone étudiée. Cette comparaison intersites des rapports montre que le rapport toluène / benzène diminue avec l'éloignement des sources. Il est de l'ordre de 2,4 à proximité des sources mobiles et passe à 1,6 en site non exposé aux émissions automobiles. Pour les rapports (m-,p-) xylènes/éthylbenzène, les données trouvées dans la littérature [92] indiquent qu'ils évoluent entre 2,8 et 4,6. Les rapports relevés à Alger s'insèrent dans cet intervalle. Ils sont par ailleurs similaires à ceux observés à Munich [93], Sydney [94], Alger [95] et dans différentes villes du Royaume-Uni [96].

Tableau 4.9 - Différents rapports entre les composés BTEX

Rapports moyens	Proximité automobile+Tunnel	Urbain	Semi-rural
Tol. / Benz.	2,40	2,20	1,60
(p-,m-)Xyl. / Ethylbenz.	4,40	2,40	-

On observe également qu'il existe une corrélation linéaire ($R^2 = 0,96$) entre les valeurs des couples benzène-toluène. La même corrélation est observée entre le benzène et les BTEX totaux. Ces relations linéaires signifient que les composés BTEX ont une source d'émission commune, en l'occurrence le trafic routier.

4.3. EVOLUTION TEMPORELLE DES TENEURS EN BTEX DANS L'ATMOSPHERE URBAINE A L'EST D'ALGER

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés au suivi temporel de la pollution de l'air par les BTEX en deux sites urbains, de fond et de proximité automobile à l'est d'Alger. Le but étant d'évaluer le comportement spatio-temporel, la réactivité photochimique de ces composés et d'avoir des informations sur la source d'émission affectant les sites de mesure.

4.3.1. Les sites de mesure et échantillonnage

Au site urbain, le poste de mesure est implanté au milieu de la résidence universitaire de Bab-Ezzouar CUB3. Le site station trafic se trouve à la rue Hassen badi (ex. Belfort) à proximité des deux intersections. Le suivi s'est étalé sur une période de 7 mois pendant l'année 2010.

Campagne n°1 : Du 10/04/2010 au 20/04/2010. Campagne n°2 : Du 15/05/2010 au 25/05/2010.

Campagne n°3 : Du 15/06/2010 au 25/06/2010. Campagne n°4 : Du 10/07/2010 au 20/07/2010.

Campagne n°5 : Du 05/08/2010 au 15/08/2010. Campagne n°6 : Du 10/10/2010 au 20/10/2010.

Campagne n°7 : Du 10/11/2010 au 20/11/2010.

4.3.2 Evolution des BTEX

Les 14 échantillons prélevés au cours de ces campagnes, nous ont permis de quantifier la pollution de l'air par les BTEX dans l'air ambiant de la zone d'Alger Est.

Les variations spatiales des concentrations annuelles moyennes en BTEX mesurées dans les deux sites (BELFORT et CUB3) sont représentées dans la figure 4.4 La concentration moyenne maximale de BTEX ($229,50 \mu\text{g.m}^{-3}$) a été enregistrée sur le site de proximité automobile de BELFORT alors que le minimum dans le site de fond CUB3 ($56,70 \mu\text{g.m}^{-3}$).

Ces fluctuations s'expliquent par l'influence des facteurs météorologiques, et le nombre de véhicules circulant (densité du trafic routier).

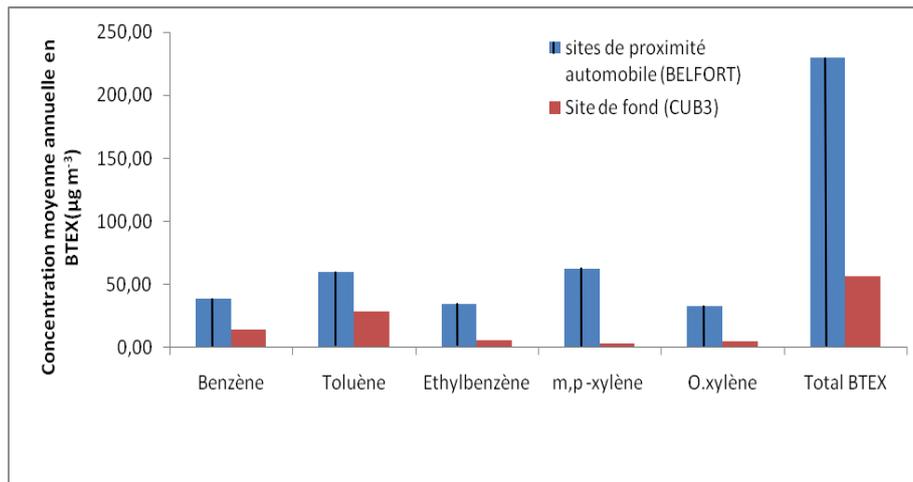
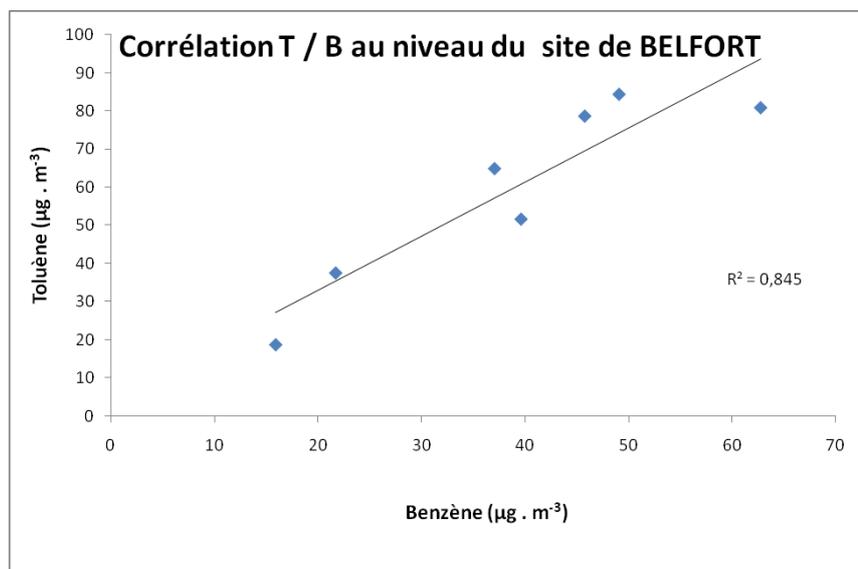


Figure 4.4 Variations spatiales des concentrations annuelles moyennes en BTEX mesurées dans les deux sites (BELFORT et CUB3)

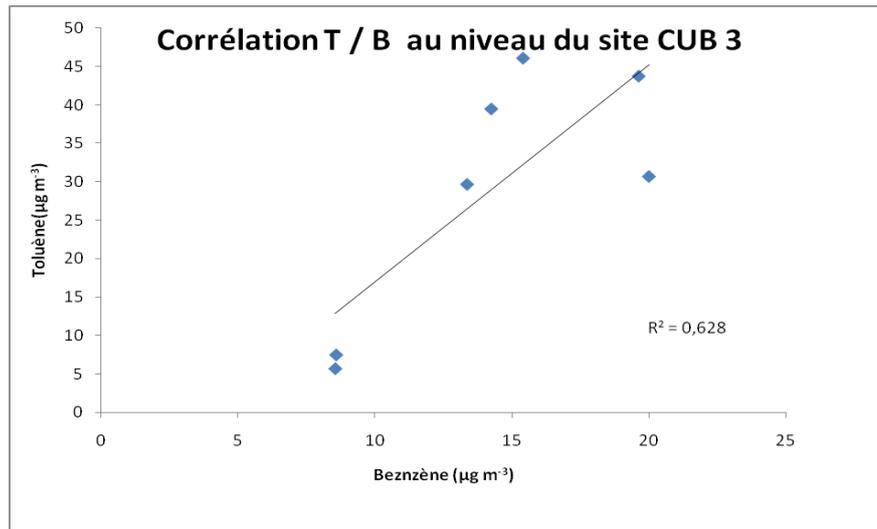
Parmi les BTEX, le toluène a été le composé le plus abondant avec un taux de 25 à 50% du total de BTEX sur les deux sites étudiés suivi par le benzène (17-25%).

Des corrélations entre les différents BTEX ont été calculées pour mieux comprendre leurs sources d'émissions, parmi ces corrélations il y a celle entre le benzène et le toluène.

La figure 4.5 montre la corrélation entre le benzène et le toluène dans les différents sites étudiés.



(a) Site de proximité automobile BELFORT



(a) Site de fond CUB3

Figure 4.5 Corrélation entre le benzène et le toluène dans les différents sites

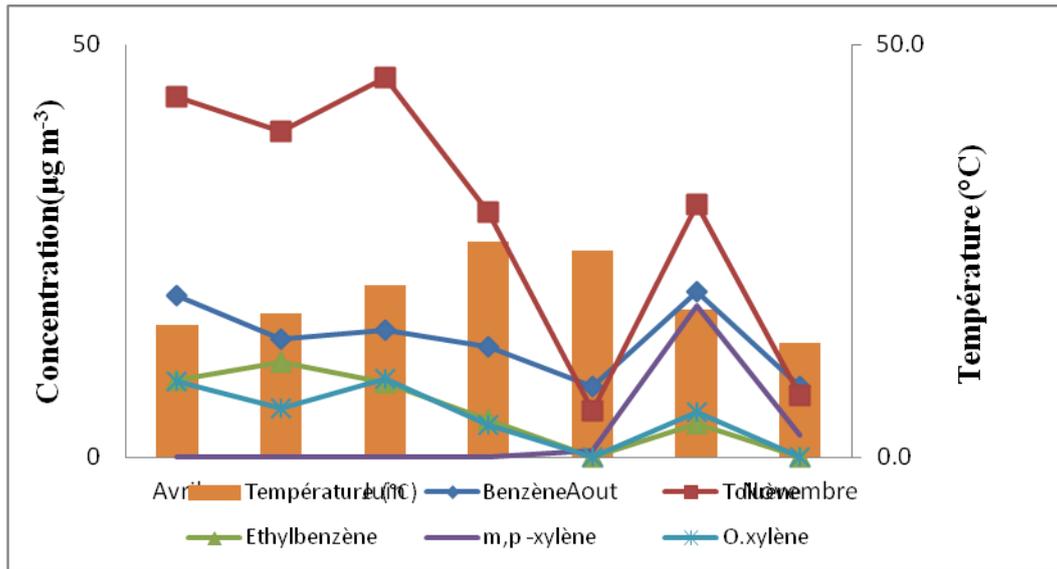
Les coefficients de corrélation entre le benzène et le toluène des deux droites données par la figure (a) et (b) s'élevèrent à $R^2 = 0,84$ pour le site de proximité automobile BELFORT et à $R^2 = 0,63$ en site de fond CUB3. Un bon coefficient de corrélation indique généralement que les deux polluants ont une même source. C'est à proximité directe des émissions que ce rapport est représentatif du trafic routier ($R^2 = 0,84$ en site station trafic).

D'autre part, le rapport Toluène/Benzène est de l'ordre de 1,5 pour le site de proximité Belfort et 2,03 pour le site de fond CUB3. Ces résultats sont comparables aux résultats trouvés précédemment et vient donc confirmer que le trafic routier est la source principale des BTEX.

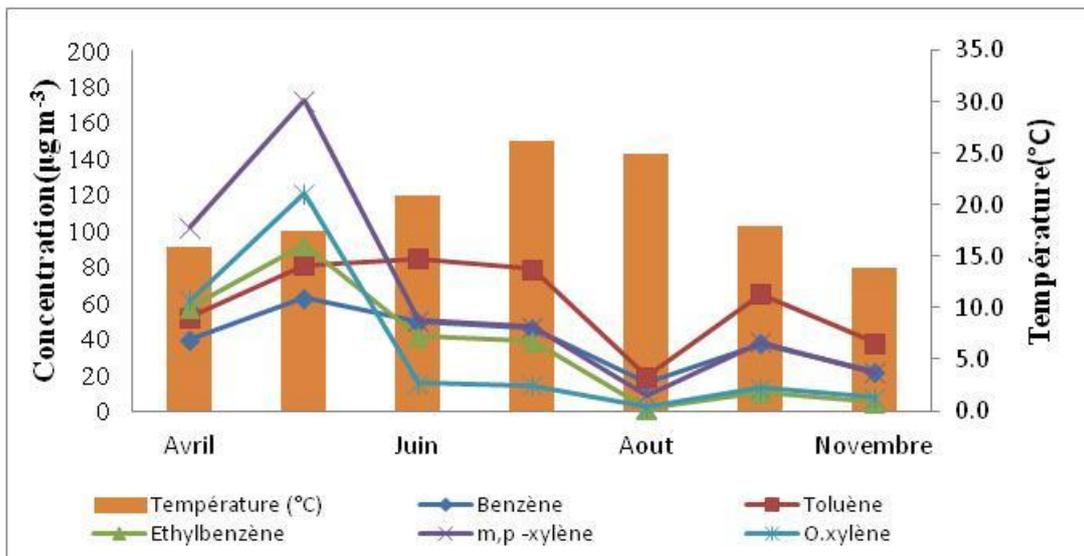
4.3.4.2. Variation saisonnière

Afin d'étudier l'influence des conditions climatiques sur les teneurs en BTEX, nous avons comparé les résultats des mesures effectuées au printemps, en été, et en automne.

Comme montré dans la figure 4.6 (a) et (b) où nous illustrons l'évolution saisonnière des BTEX en site de fond et de proximité automobile, l'étude montre que les teneurs trouvées en automne et au printemps sont plus élevées que celles mesurées en été, ce qui est dû probablement à l'abaissement du flux de véhicules durant la période des vacances, ainsi que la forte réactivité photochimique qui diminue la concentration des BTEX accumulés dans l'atmosphère.



Site de fond-CUB3



b) Sites de proximité automobile - BELFORT

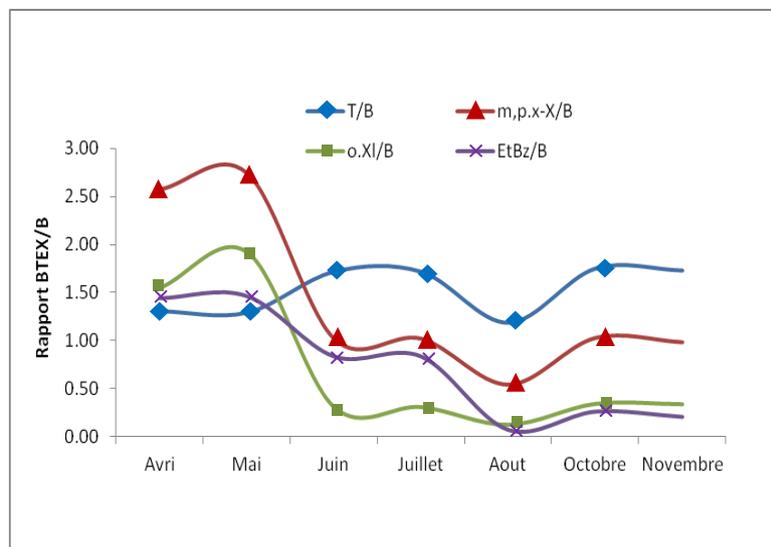
Figure 4.6 Evolution saisonnière des BTEX

4.3.4.3. Rapport des BTEX: Spatial / Evolution saisonnière

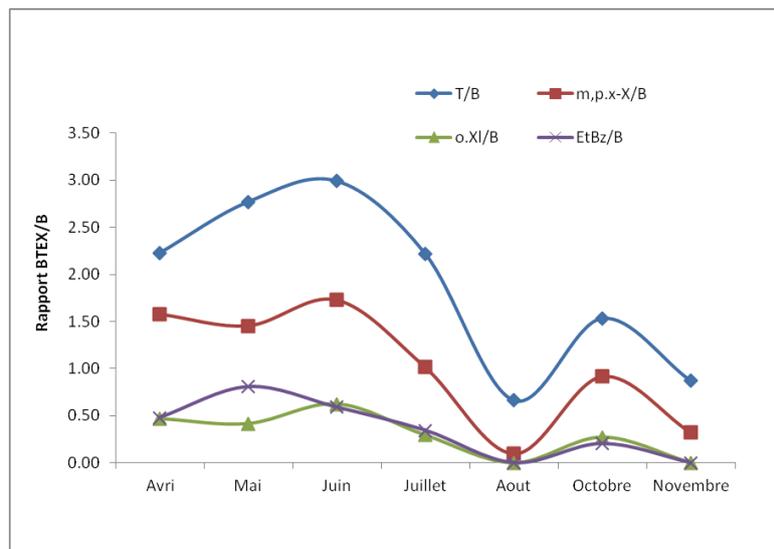
Les rapports (T / B) qui se trouvent dans la présente étude sont presque semblables à ceux trouvés dans de nombreuses villes comme à Rome (2,80), Izmir (1,87 à 2) et Santiago (2.01) [95].

Les valeurs moyennes des rapports de (m, p)-xylène/benzène, o-xylène/benzène et l'éthylbenzène / benzène sont relativement faibles au site de fond CUB3, ce qui indique qu'il y a une concentration plus élevée en benzène qui est due sa faible réactivité photochimique par rapport aux autres composés figure 4.7 (a) et (b).

Rapporté au benzène qui est le moins réactif, les composés BTEX suivent la même évolution temporelle sur les deux types de site.



(a) Site de proximité - BELFORT



(b) Site de fond - CUB 3

Figure 4.7 Rapport des BTEX: Spatial / Evolution saisonnière

Aussi, les faibles rapports xylènes/benzène et éthylbenzène / benzène mesurés au cours des mois d'été montrent l'effet de la dégradation photochimique rapide de ces composés.

4.3.5. 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 [96,97].

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 [98]. 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 [97]. Ces coefficients sans unité MIR sont destinés pour être utilisés dans des conditions de haute concentration en NO_x.

Le calcul du potentiel de formation de l'ozone par les COV et les réactions avec le radical OH[•] sont donnés dans le tableau 4.10. Les constantes de vitesse des réactions COV- OH et

les coefficients de MIR ont été tirés de la littérature [34,96,97]. Les résultats trouvés montrent que les xylènes (m-/p-xylene ainsi que l'o-xylène) sont les plus dominants et contribuent fortement à la formation d'ozone dans la masse d'air étudiée. Le potentiel de formation d'ozone le plus faible correspond au benzène. La réaction des BTEX avec OH^{*}, qui conduit à la formation des oxydes supérieurs, suit le modèle : m, p-xylène > o-xylène > toluène > ethylbenzène > benzène pour par exemple le site station trafic (tableau 4.10).

Tableau 4.10 - Potentiel de formation de l'ozone et réactions avec OH^{*}

BTEX	Coefficient de MIR	OH [*]	Moyenne des BTEX (µg.m ⁻³)		^(a) Potentiel de formation de O ₃		^(b) Réaction avec OH	
			BELFORT	CUB3	BELFORT	CUB3	BELFORT	CUB3
Benzène	0,42	1,23	38,87	14	16,33	5,88	14,99	5,40
Toluène	2,70	5,96	59,64	29	161,03	78,3	94,54	45,97
Ethylbenzène	2,70	7,1	34,96	5,50	94,39	14,85	57,32	9,02
(m, p) Xylène	8,20	23,6	62,66	16,22	513,81	133,00	341,52	88,40
o-Xylène	6,5	13,7	33,33	4,84	216,65	31,46	105,46	15,31

^aBTEX x MIR

^b COV (ppb) x la constante de vitesse du COV-OH^{*} (10⁻¹² cm³/molecule/s) x10¹².

4.4. CARTOGRAPHIE DE LA POLLUTION PAR LES BTEX A ALGER (2006-2007)

4.4.1. Estimation des BTEX par krigeage ordinaire

4.4.1.1. La variographie

Les variogrammes expérimentaux des teneurs moyennes en BTEX ont été établis à l'aide du logiciel ArcGIS version 9.3. Un ajustement automatique de ces derniers est obtenu après avoir sélectionné comme modèle une fonction de type sphérique.

- **Anisotropie géométrique**

1- Caractéristiques :

- D'après les variogrammes obtenus, on observe dans diverses directions des paliers et des composantes péptiques identiques mais des portées différentes.
- Les portées maximales (a_g) et minimales (a_p) s'observent selon deux directions orthogonales.

2- variogrammes 11 (Figure 4.8)

- On peut rendre les portées identiques (et égales à a_g) suivant toutes les directions en multipliant la composante de la portée parallèle à a_p par le facteur (a_g/a_p) .

Dans le cas de la figure 4.8 (a), l'anisotropie est égale :

$$16328,4/10883,3 = 1,5$$

Les caractéristiques d'ajustements des différents variogrammes des teneurs annuelles et saisonnières (hiver et été) sont regroupées dans le tableau 4.11.

Tableau 4.11-: Paramètres d'ajustement des variogrammes expérimentaux des BTEX

Élément	Modèle	Effet de pépite	Palier	Portée	Effet de pépite/Palier	Anisotropie
Hiver						
Benzène	Sphérique	0,59	1,98	16328,4	0,30	1,5
Toluène	Sphérique	1,21	3,63	16227,0	0,33	1,73
BTEX_{totaux}	Sphérique	4,84	12,42	16141,5	0,39	1,84
Eté						
Benzène	Sphérique	0,53	1,03	16234,9	0,51	2,01
Toluène	Sphérique	2,96	10,44	16183,1	0,28	2,02
BTEX_{totaux}	Sphérique	7,41	13,56	16097,4	0,55	2,43
Annuel						
Benzène	Sphérique	0,531	1,21	16234,6	0,439	1,71
Toluène	Sphérique	1,136	3,51	16444,6	0,324	1,41
BTEX_{totaux}	Sphérique	2,47	13,81	16178,6	0,179	1,70

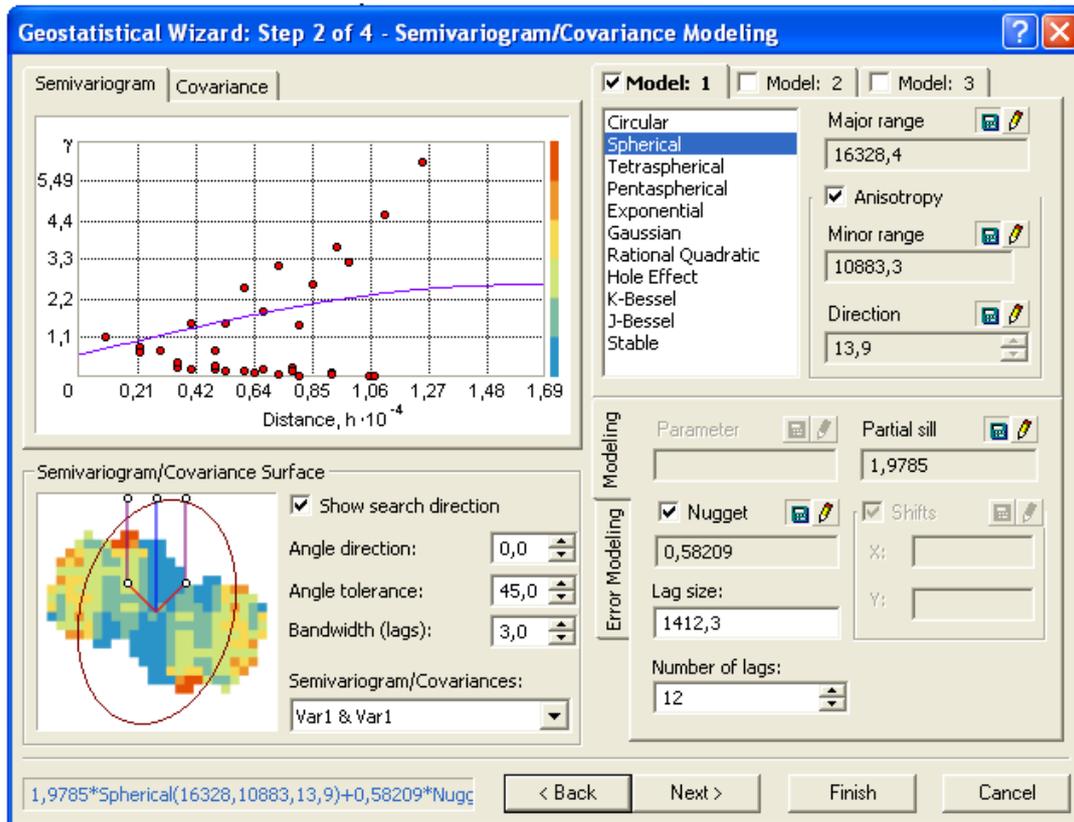
On constate que les paramètres d'ajustements effet de pépite et palier sont élevés dans le cas des BTEX totaux annuel et Toluène annuel et BTEX totaux et Toluène pour les deux saisons (figure 4.8 – b, c, d, e et f et figure 4.9 – b, c, d). Les portées les plus élevées sont observées surtout en saison hivernale et pour la moyenne annuelle ce la implique que les variations sont estimées pour les grandes portées.

Aussi l'étude de la variographie montre que, des forts effets de pépite sont remarqués sur l'ensemble des variogrammes, ce qui indique la présence d'une structure spatiale. Le palier est atteint pour la plus faible portée dans le cas du benzène.

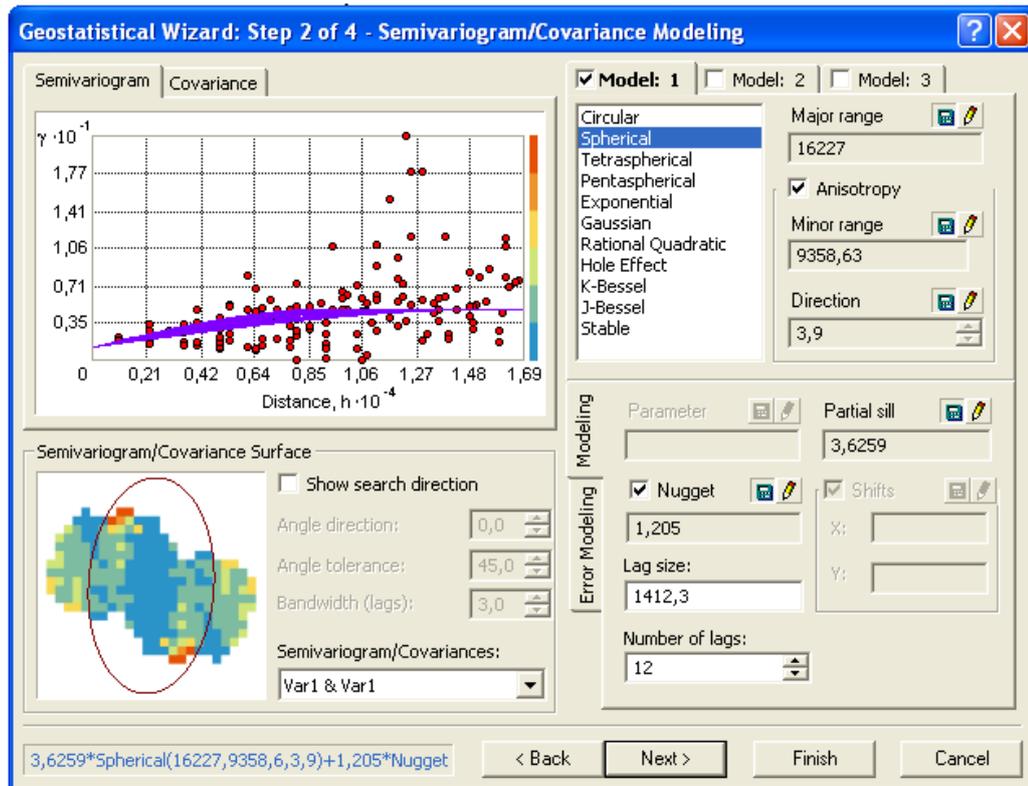
En générale, pour pouvoir interpréter les variogrammes, on étudie le rapport entre l'effet de pépite et le palier [62]. Un rapport inférieur à 25% indique que la variable présente une bonne corrélation spatiale, un rapport de 25 à 75% indique une corrélation modérée et un taux supérieur à 75% implique qu'on est en présence d'une faible corrélation spatiale.

Les valeurs des rapports obtenus dans notre étude (tableau 4.11) indiquent que le benzène, le toluène, BTEX totaux moyens mesurés en hiver et en été ainsi que le benzène et le toluène annuels présentent une bonne corrélation spatiale, ce qui sera bénéfique pour l'interpolation (Krigage). Dans le cas des BTEX totaux annuel on aboutit à une très corrélation spatiale.

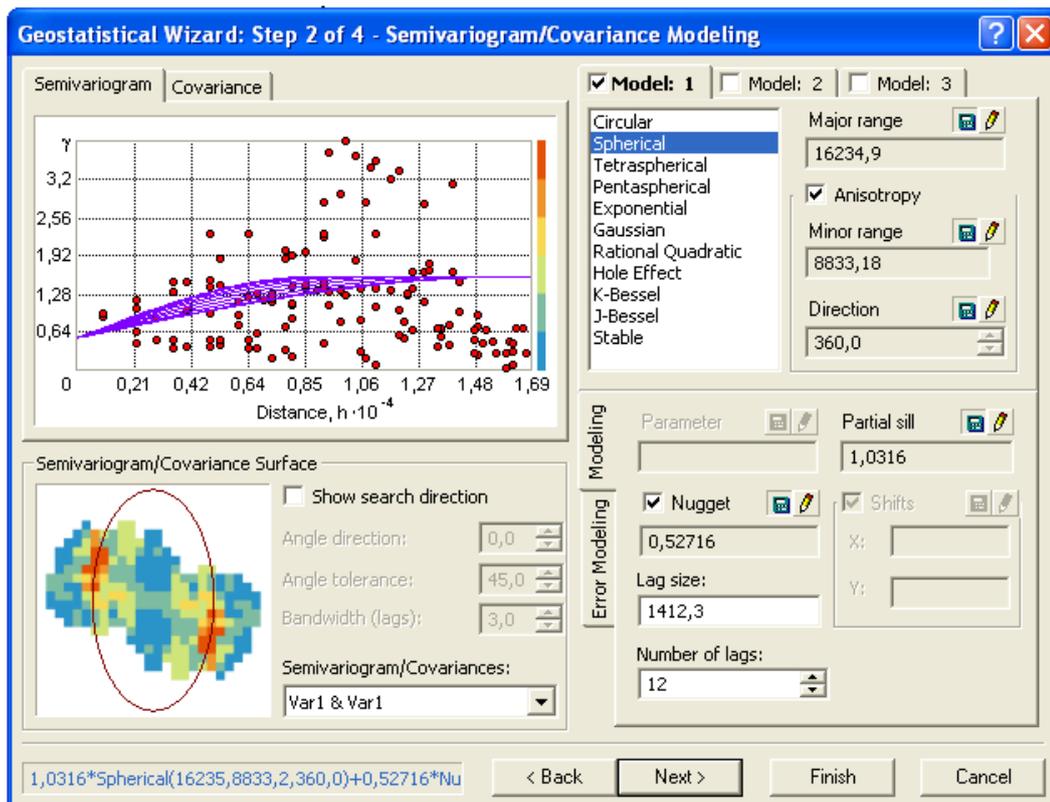
La figure 4.8 présente les modèles d'ajustement des différents variogrammes des BTEX moyens étudiés (hivernal et estival).



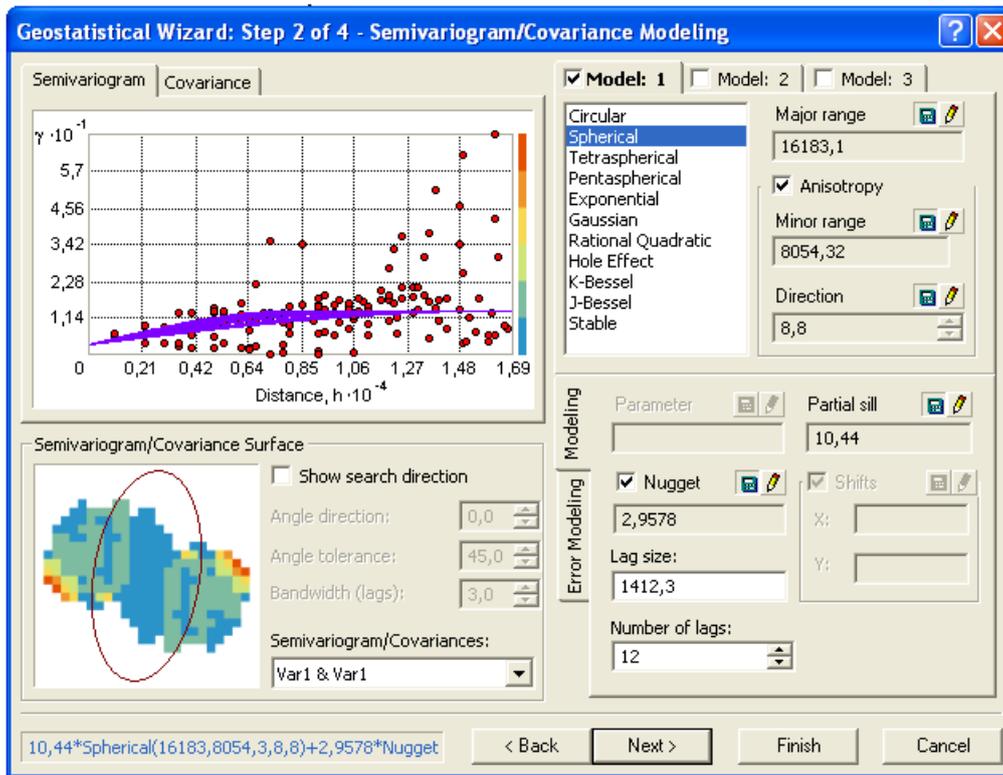
a) Benzène hivernal



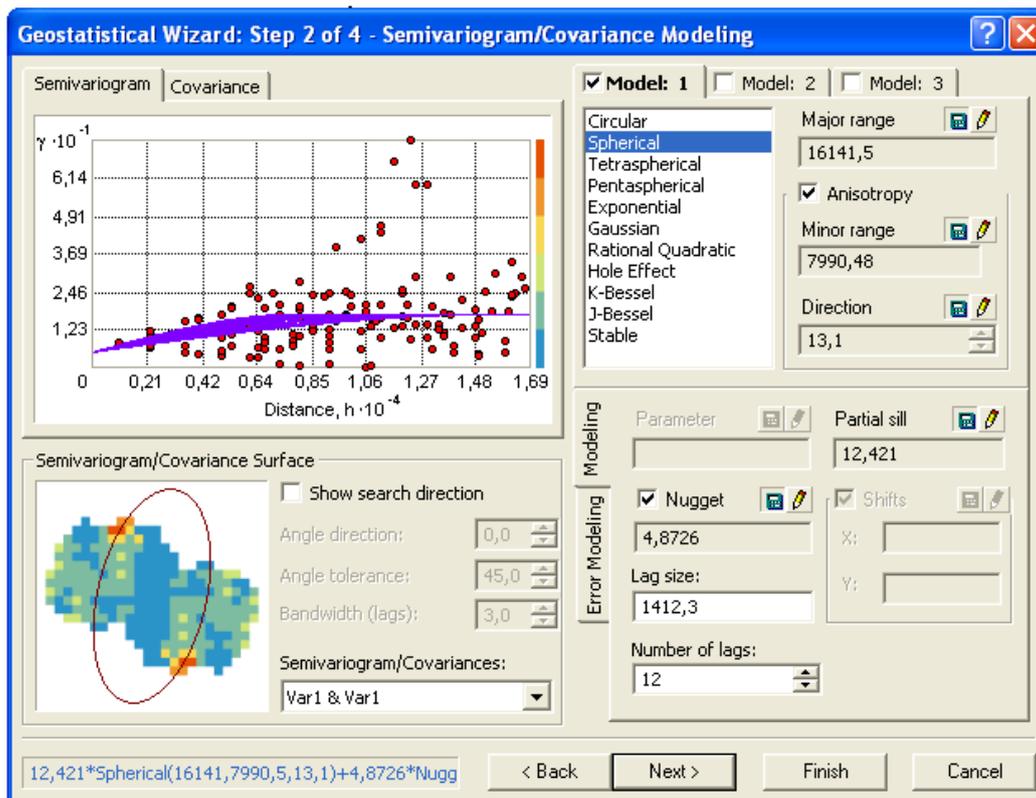
b) Toluène hivernal



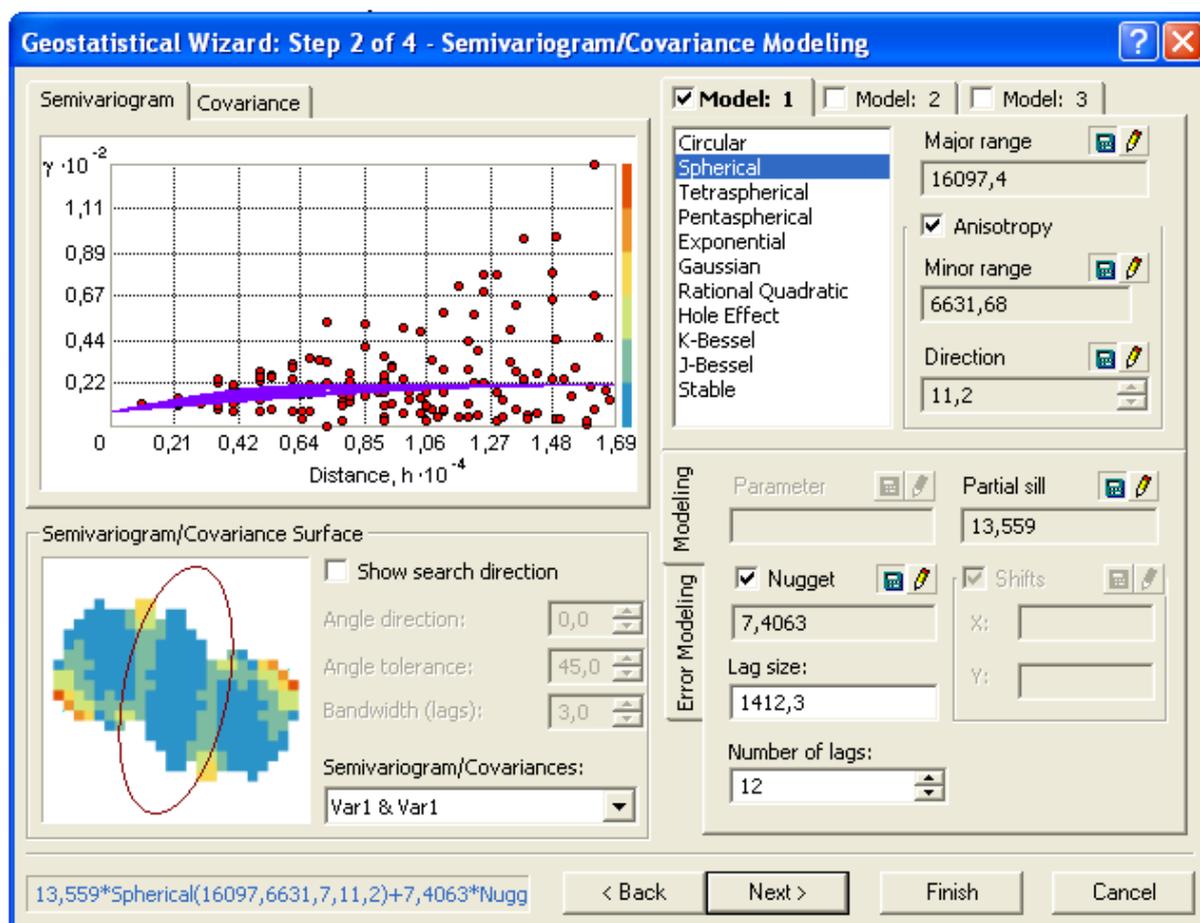
c) Benzène estival



d) Toluène estival

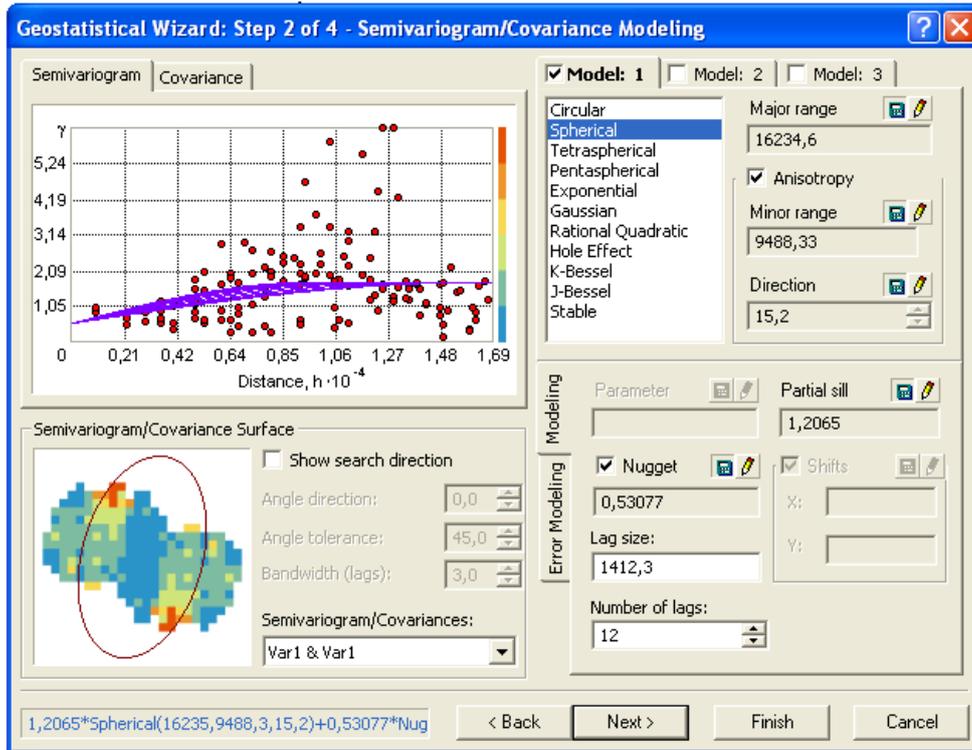


e) BTEX_{total} hivernal

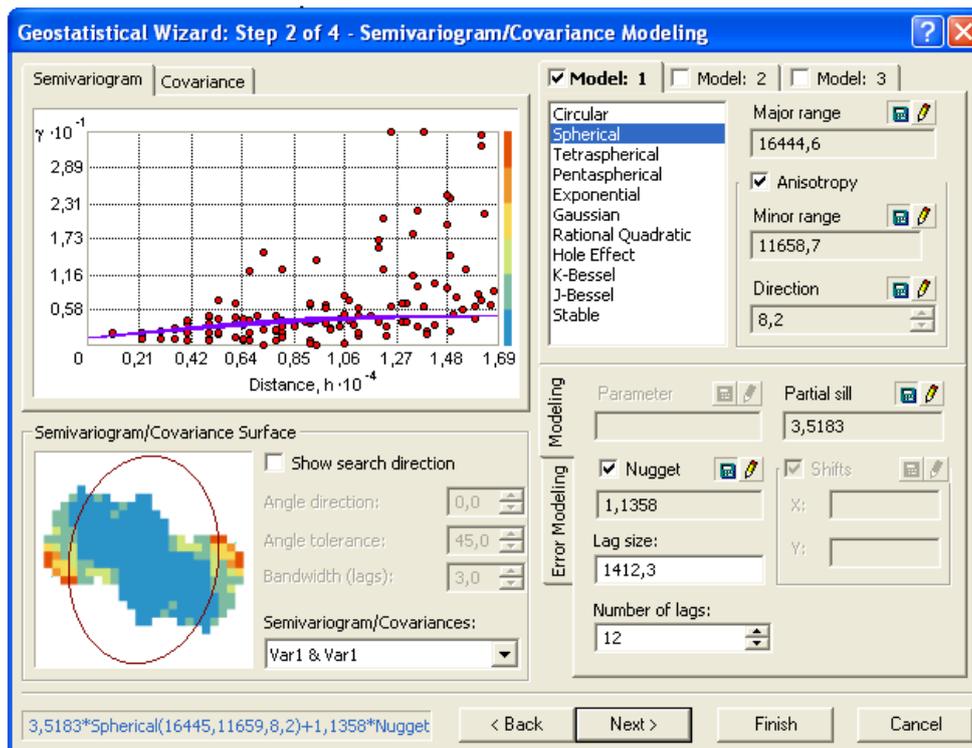


f) BTEX_{total} estival

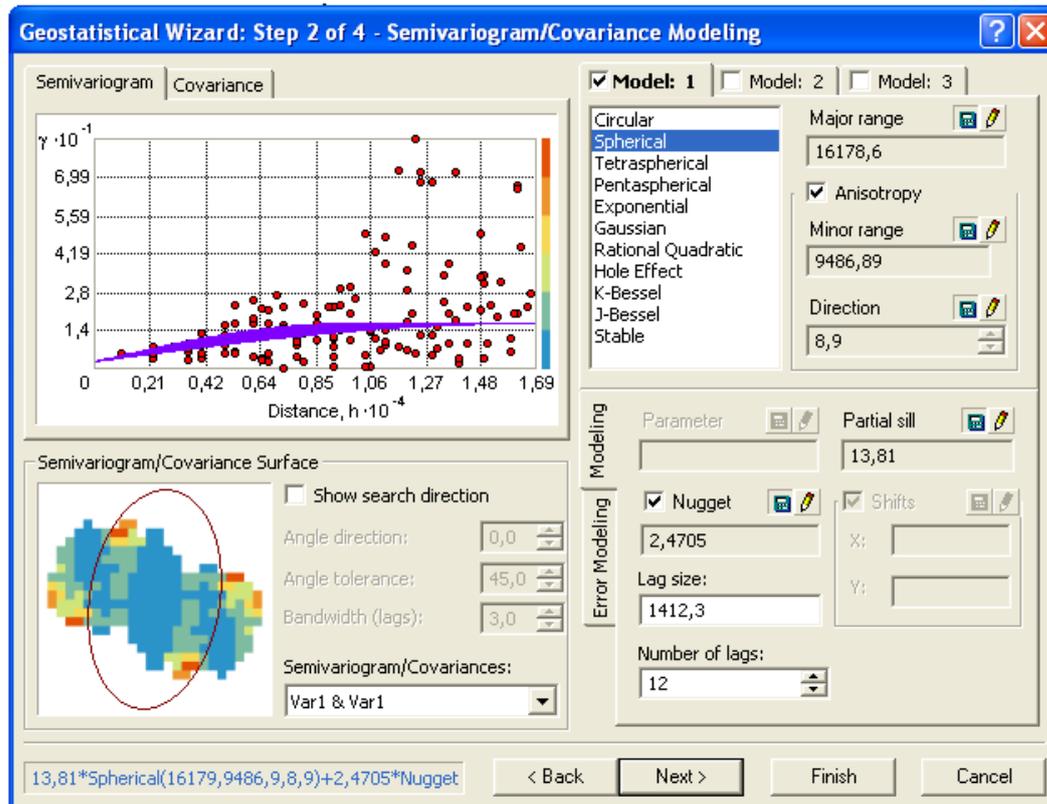
Figure 4.8 -Variogrammes d'ajustement et surfaciques des BTEX moyennes (hivernal et estival)



a) Moyenne Benzène



b) Moyenne toluène



c) Moyenne BTEX

Figure 4.9 - Variogrammes d'ajustement et surfaciques des BTEX moyennes annuelles

4.4.1.2. Cartographie des BTEX

A- Qualité d'estimation

Pour évaluer la qualité de l'estimation obtenue, on détermine le coefficient de corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées de la variable étudiée (Figure 4.10).

Nous présentons en figures les corrélations des différentes variables étudiées.

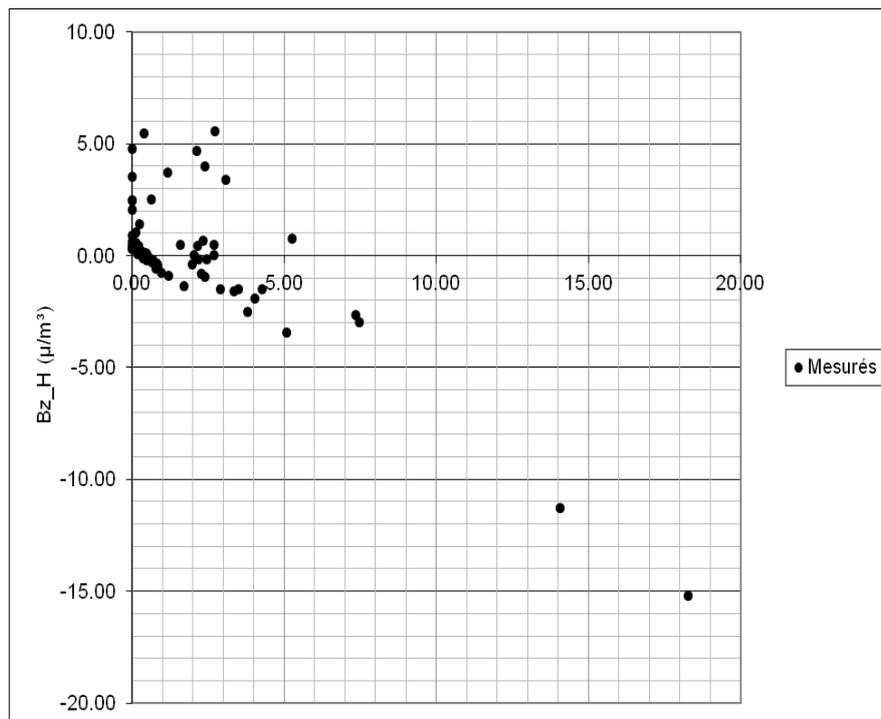
Les coefficients de corrélation R^2 obtenues varient entre 0,62 et 0,85. Ces résultats indiquent que l'estimation est très significative pour l'ensemble des BTEX.

Dans les graphes, on observe globalement que :

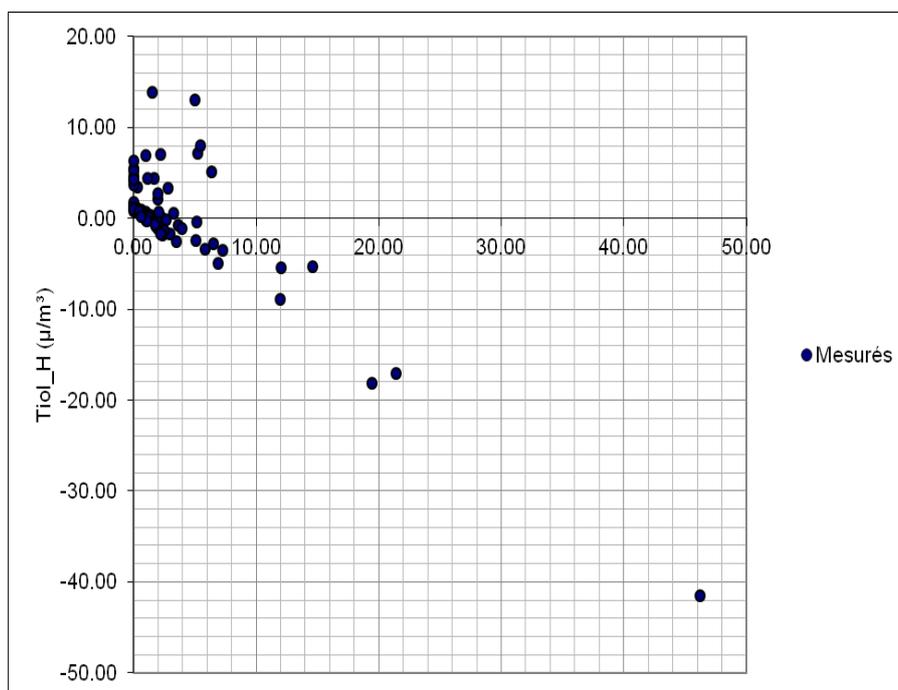
- Le nuage de points entre les valeurs hivernales mesurées du benzène, toluène et BTEX et les valeurs estimées présentent pratiquement la même allure. On remarque

qu'il y a seulement quelques valeurs qui sont sous-estimées et ce, à partir de concentrations supérieures à 4 ; 10 et 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivement. Les surestimations ont lieu pour les petites valeurs inférieures à 2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les points dans les intervalles de 2 à 4, 2 à 10 et 2 à 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ présentent une bonne estimation (figure 4.10 – a, b et c).

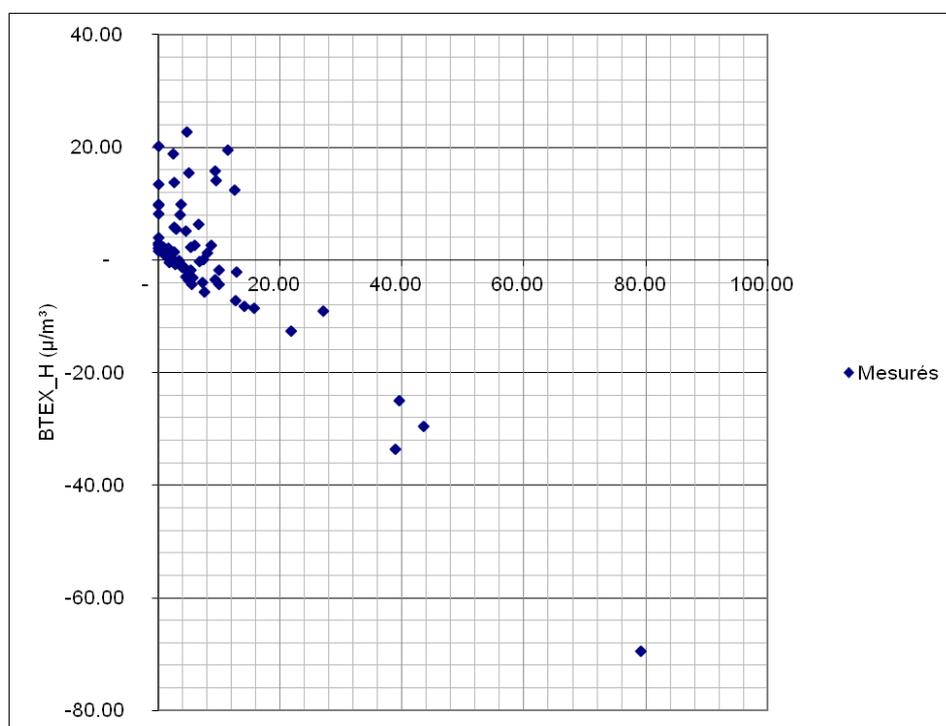
- Pour le benzène, toluène et BTEX_{total} mesurés en période estivale, les sous estimations apparaissent pour les valeurs dépassant respectivement 4, 6 et 15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, les surestimées sont les petites valeurs inférieures à environ 1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. les teneurs allant de 1 à 4, 1 à 6 et 1 à 15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ font l'objet d'une bonne estimation (figure 4.10 – e, f et g).



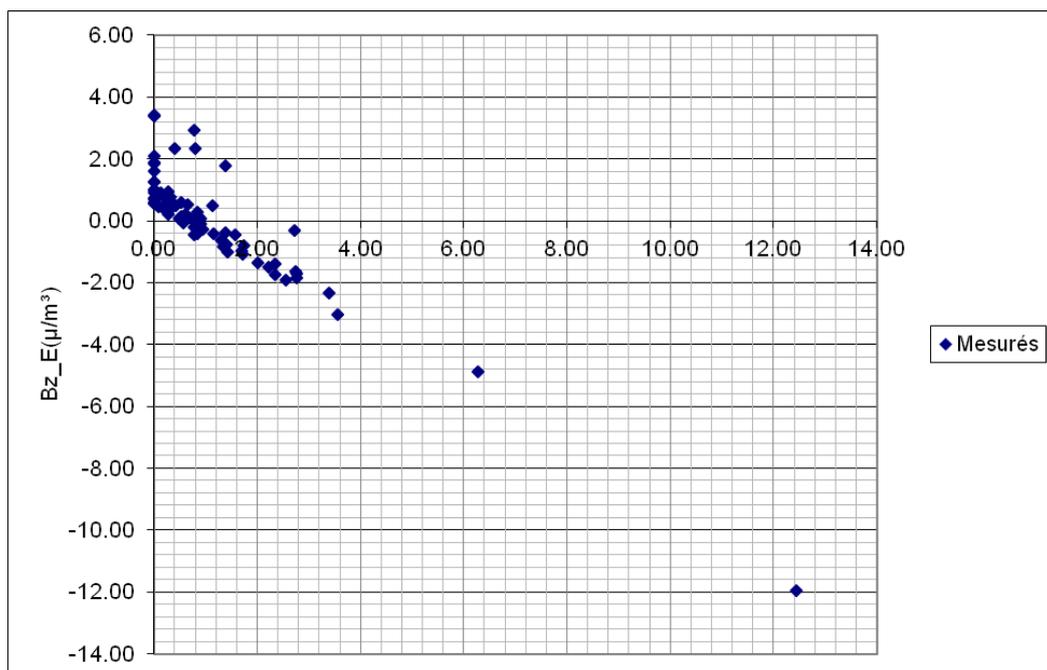
(a)



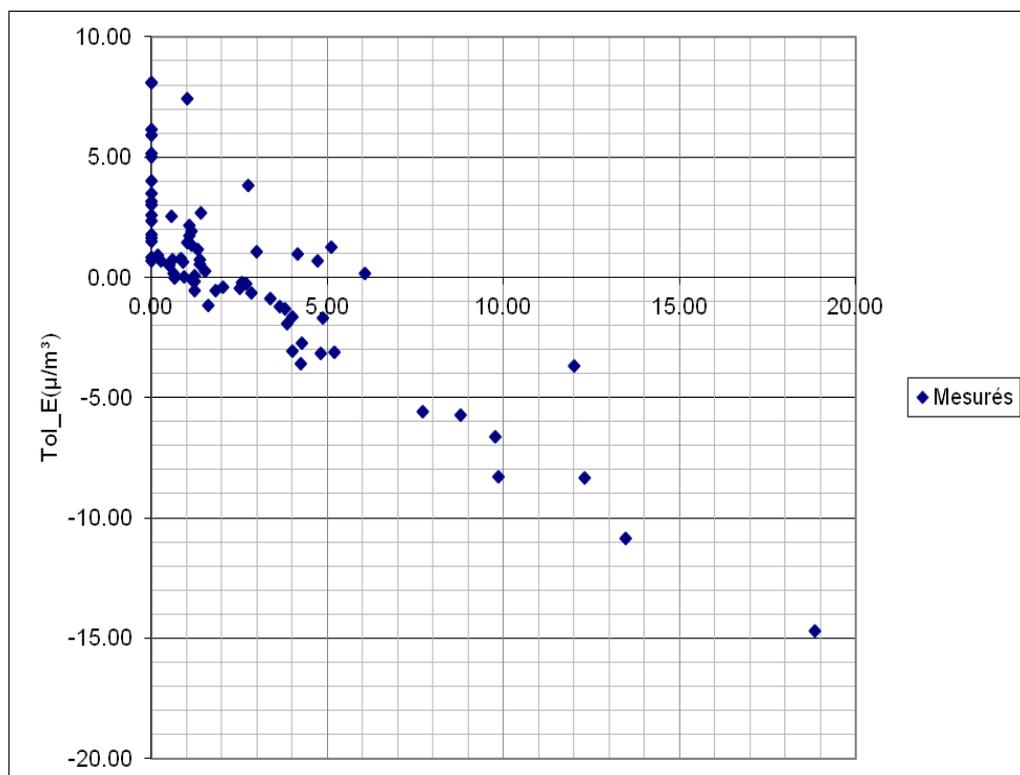
(b)



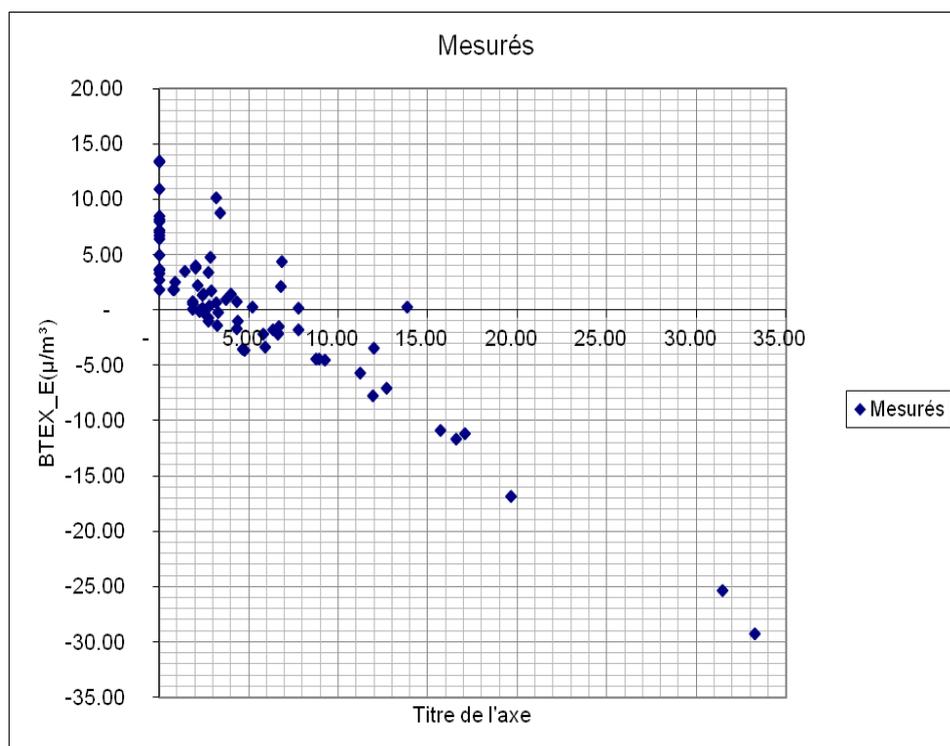
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 4.10 - Relation entre les valeurs des BTEX mesurés et estimés

B-Validation statistique

Le tableau 4.12 donne les paramètres de la validation statistique de la qualité d'estimation des BTEX par krigeage ordinaire.

Tableau 4.12 - Validation statistique de la qualité d'estimation des BTEX par krigeage ordinaire

Eléments	EM	REQM	ESM	ERSQM
Benzène hivernal	0,04116	2,833	2,321	1,207
Toluène hivernal	0,04364	6,756	5,101	1,308
BTEX hivernal	0,453	12,42	10,08	1,222
Benzène estival	-0,0274	1,657	1,944	1,177
Toluène estival	0,09691	3,813	3,401	1,129
BTEX estival	0,03964	7,021	6,118	1,155
Benzène annuelle	0,0119	1,393	1,726	1,229
Toluène annuelle	-0,00358	2,269	2,031	1,128
BTEX annuelle	0,2236	6,302	5,258	1,187

L'étude de la validation statistique montre que le meilleur élément estimé est le benzène estival. Il possède le REQM et EM les plus faibles, par contre la variable total BTEX hivernal avec le REQM le plus élevée, présente la moins bonne estimation. Il est aussi à signaler que l'ensemble des éléments mesurés soit en hiver ou en été présentent de légères surestimations globales du fait que REQM est supérieure à 1.

Le krigeage ordinaire des écart- types illustré sur les figures 4.11 à 4.19 montre :

- Pour le benzène hivernal (figure 4.11), on a une bonne estimation sur presque l'ensemble de la zone d'étude avec un écart type inférieur à $2,32 \mu\text{g.m}^{-3}$. L'écart type supérieur au seuil précédent, et qui caractérise une estimation assez bonne est localisé aux deux extrémités ouest et est de la zone d'étude. Cette dernière est due

principalement à la densité d'échantillonnage ou aux écarts entre des différentes mesures (ou les deux).

- Sur la carte du toluène hivernal, la plage inférieure à $1,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ est remarquable sur toute la zone ouest de la zone d'étude. En la comparant avec la carte précédente, l'estimation est moins bonne sur la moitié est de la zone d'étude.
- Dans tous les autres cas, le krigeage ordinaire des écarts types donne des distributions similaires traduites par une bonne estimation sur une vaste étendue de la région suivie.

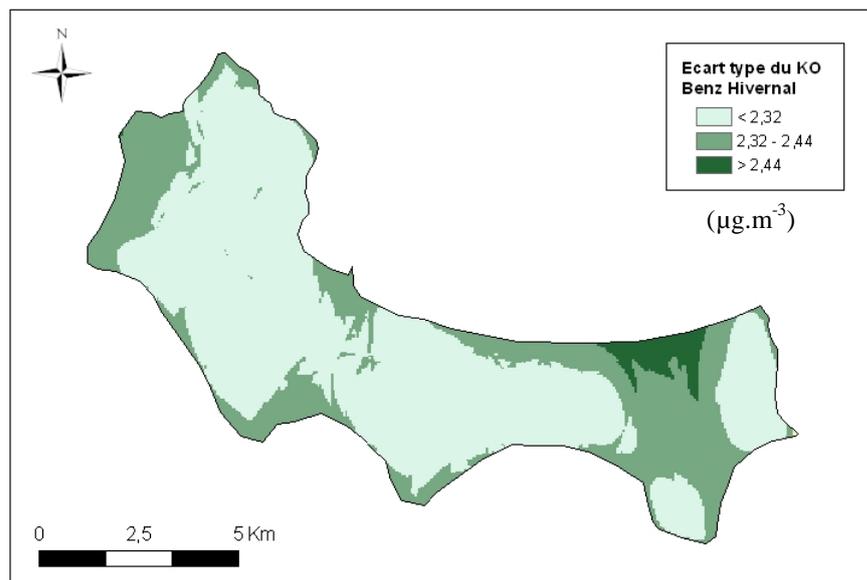


Figure 4.11 - Carte des écarts types d'estimation du benzène hivernal.

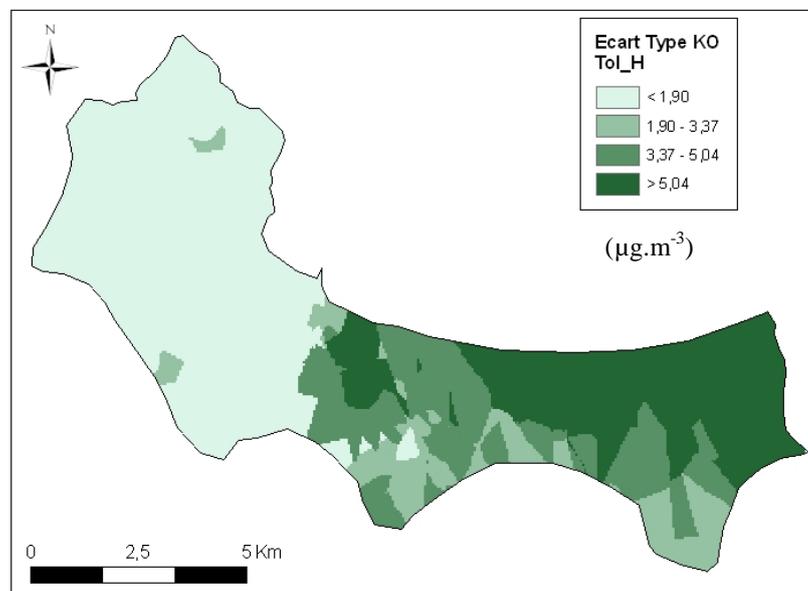


Figure 4.12 - Carte des écarts types d'estimation du toluène hivernal.

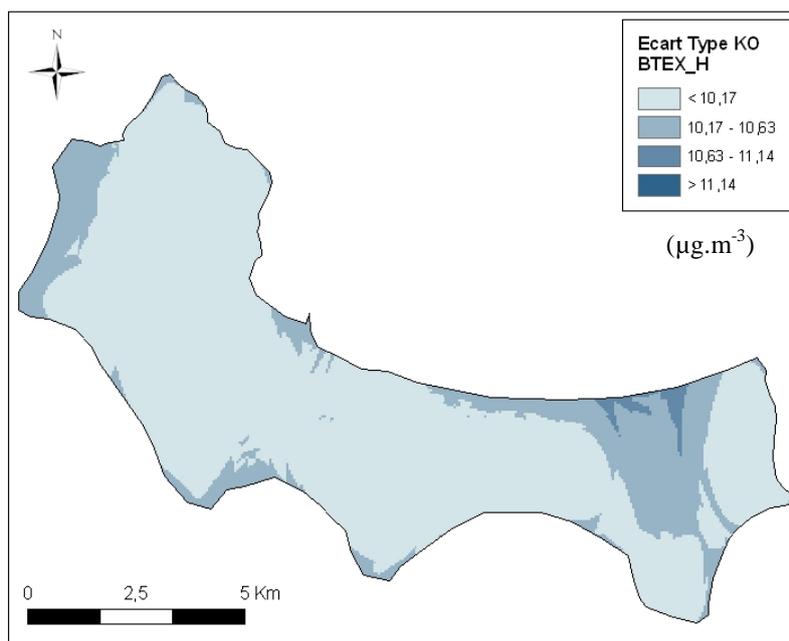


Figure 4.13 - Carte des écarts types d'estimation du total BTEX hivernal.

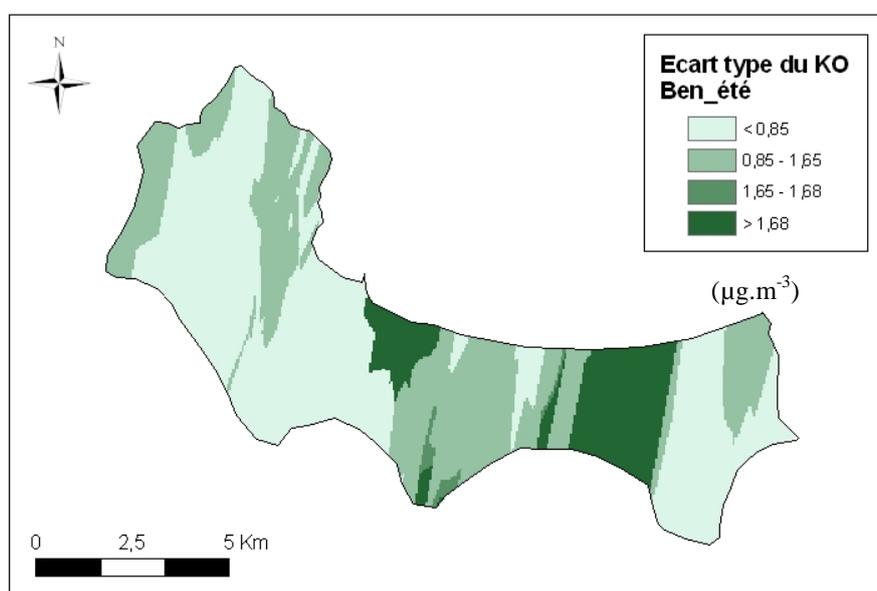


Figure 4.14 - Carte des écarts types d'estimation du benzène estival.

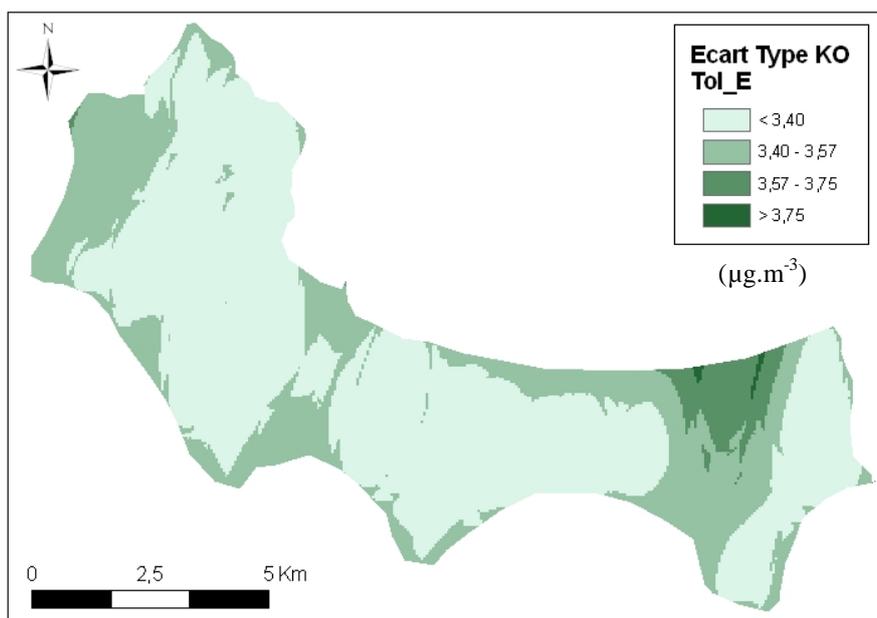


Figure 4.15 - Carte des écarts types d'estimation du toluène estival.

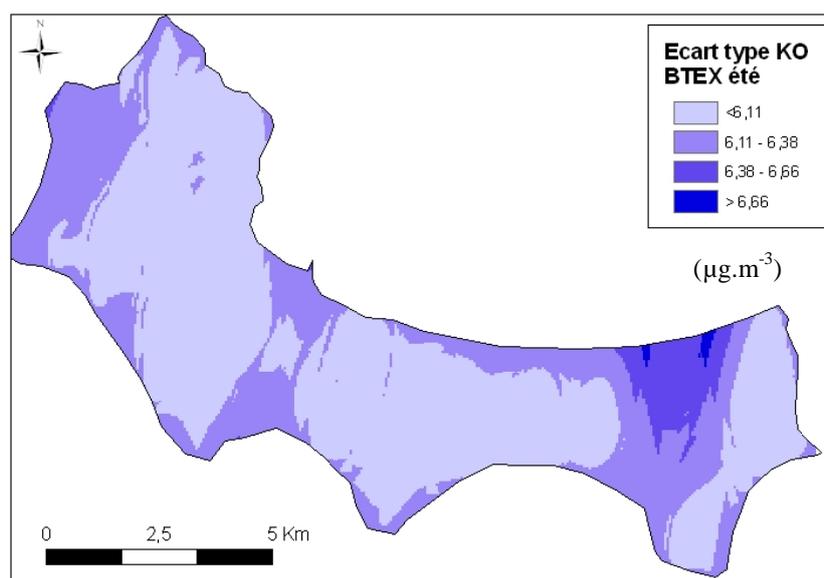


Figure 4.16 - Carte des écarts types d'estimation du total BTEX estival.

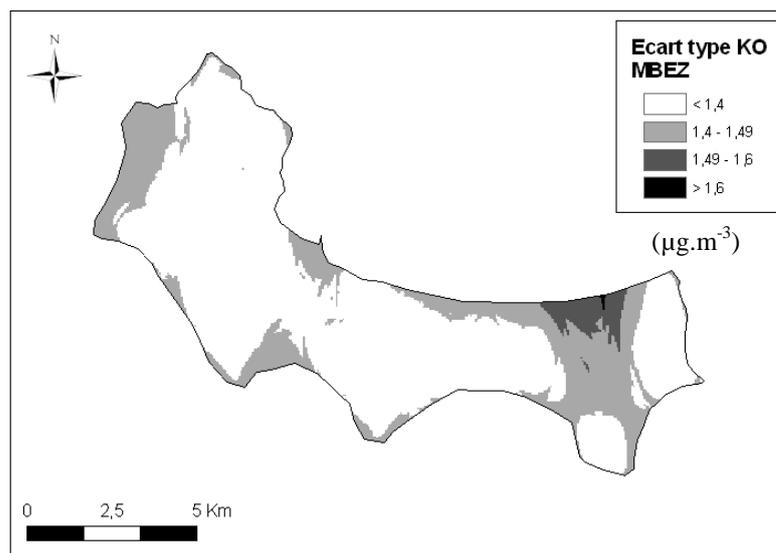


Figure 4.17 - Carte des écarts types d'estimation du benzène moyen annuel.

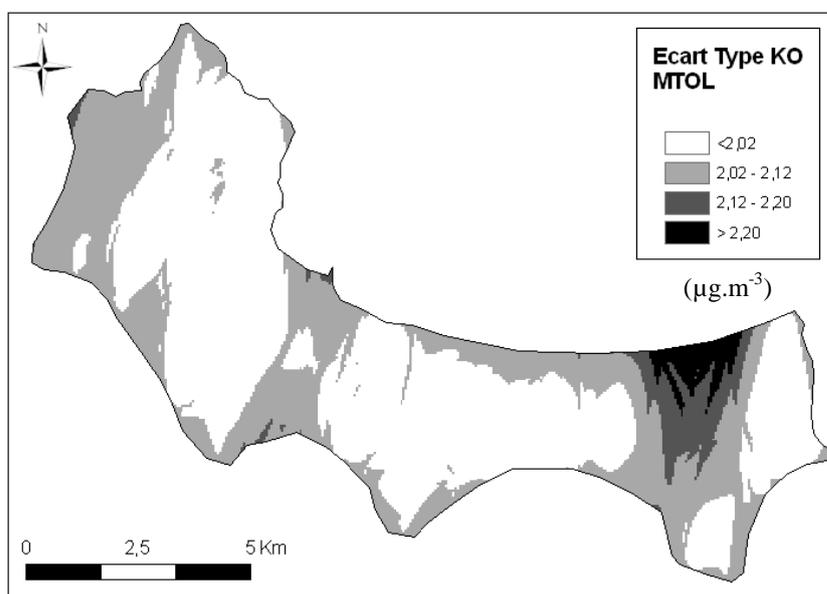


Figure 4.18 - Carte des écarts types d'estimation du toluène moyen annuel.

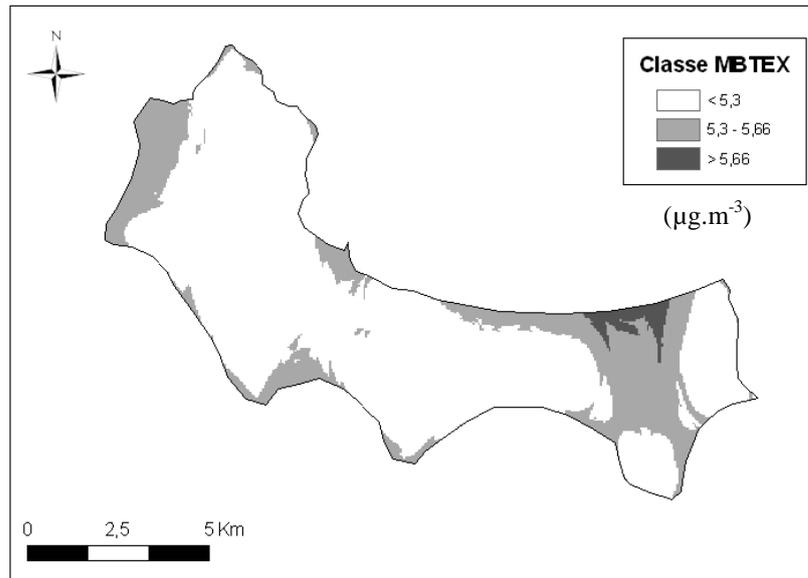


Figure 4.19 - Carte des écarts types d'estimation du total BTEX moyen annuel.

C-Cartes de la distribution de la pollution

Les cartes obtenues par krigeage ordinaire montrent une tendance globale semblable pour tous les éléments estimés (figures 4.20 à 28), on distingue :

- Les valeurs les plus importantes et les plus élevées dans la plus part des cartographies obtenues hivernale, estivale et moyennes annuelles sont localisées surtout dans la moitié sud-est de la région d'étude.
- Les zones situées au centre et nord-ouest d'Alger possèdent des valeurs les plus faibles à moyennes pour l'ensemble des BTEX étudiés.

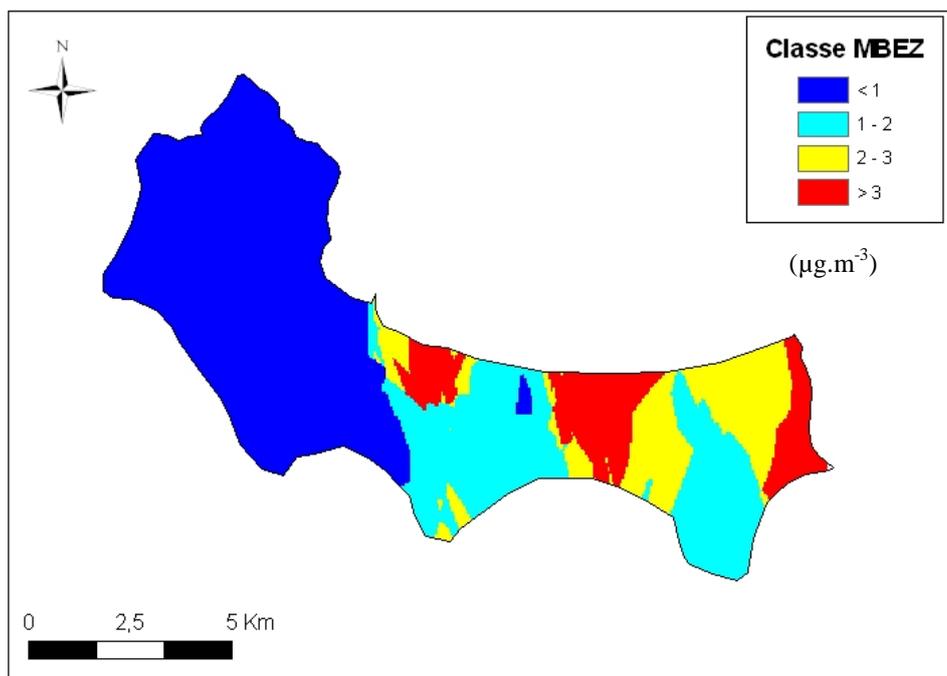


Figure 4.20 - Cartographie du benzène moyen

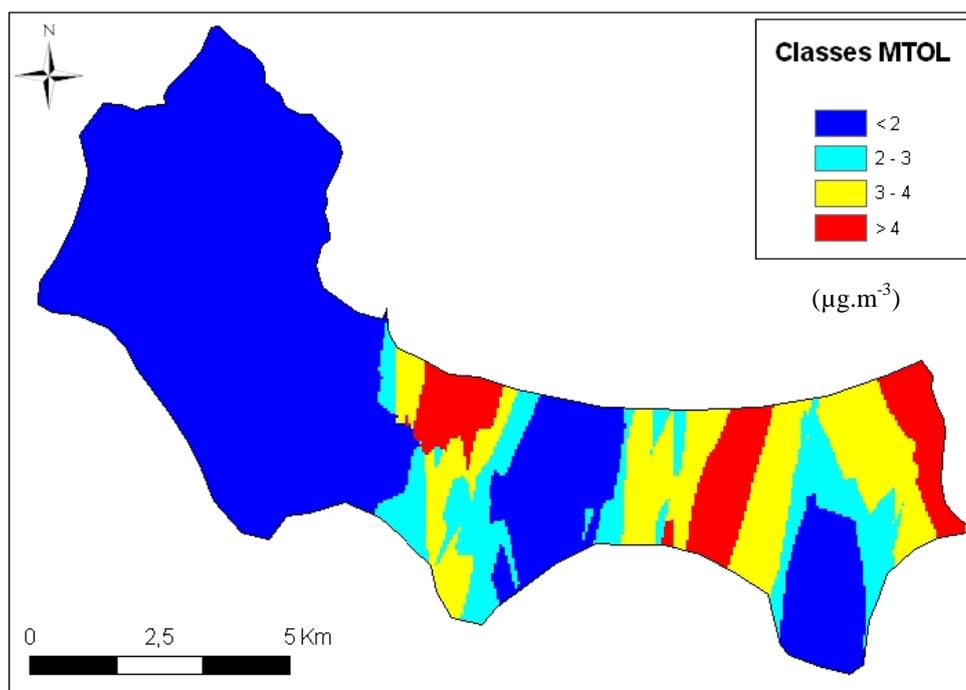


Figure 4.21 - Cartographie du toluène moyen

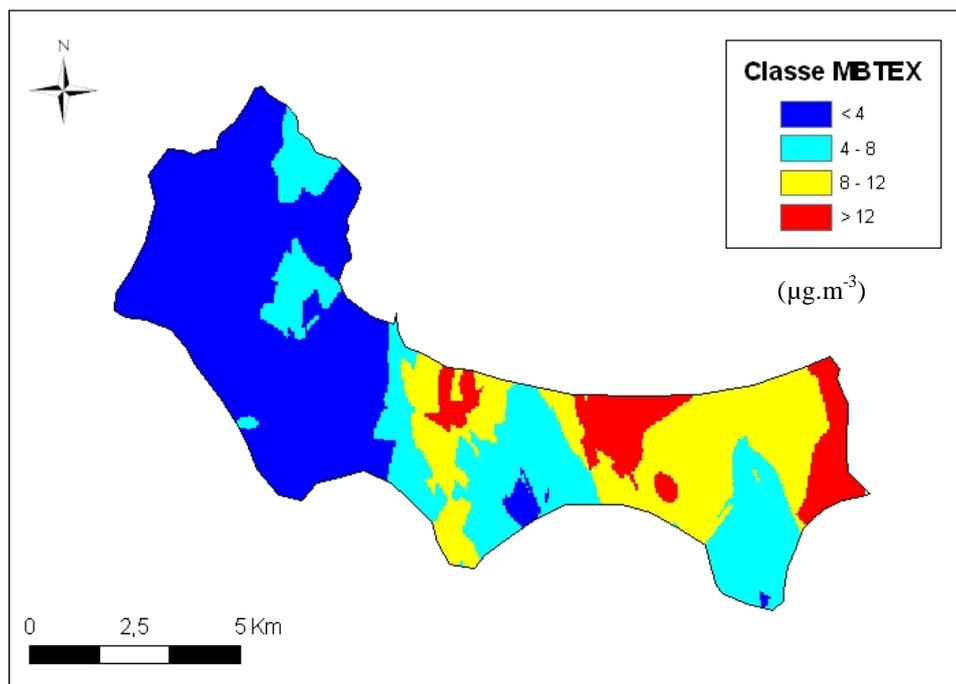


Figure 4.22 - Cartographie du total BTEX moyen

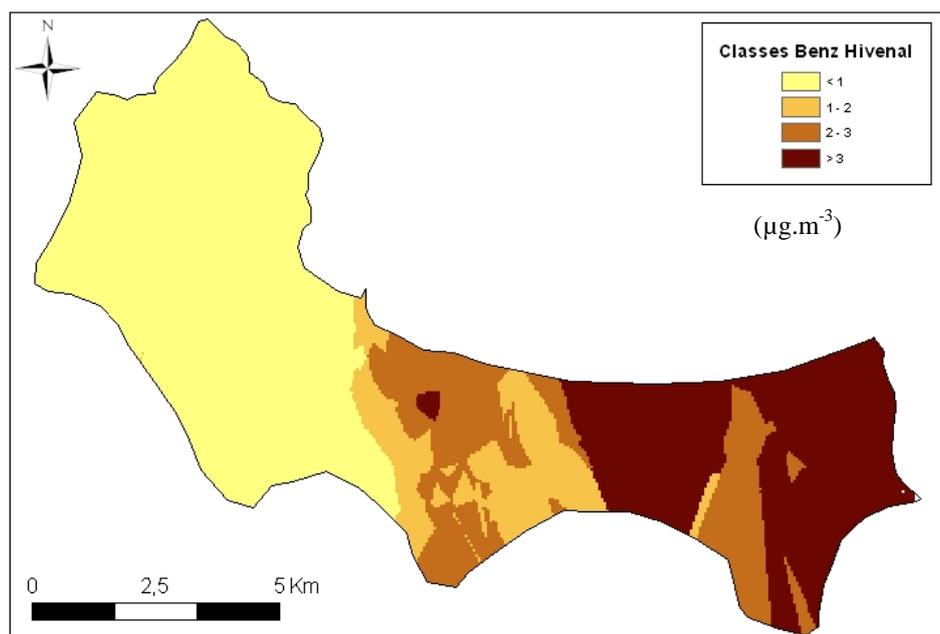


Figure 4.23 - Cartographie du benzène hivernal

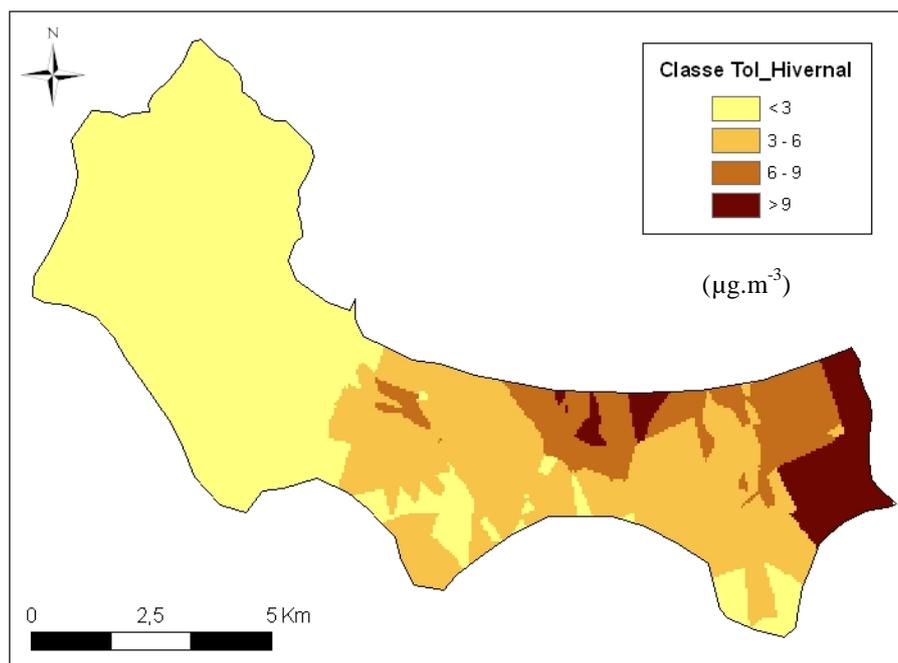


Figure 4.24 - Cartographie du toluène hivernal

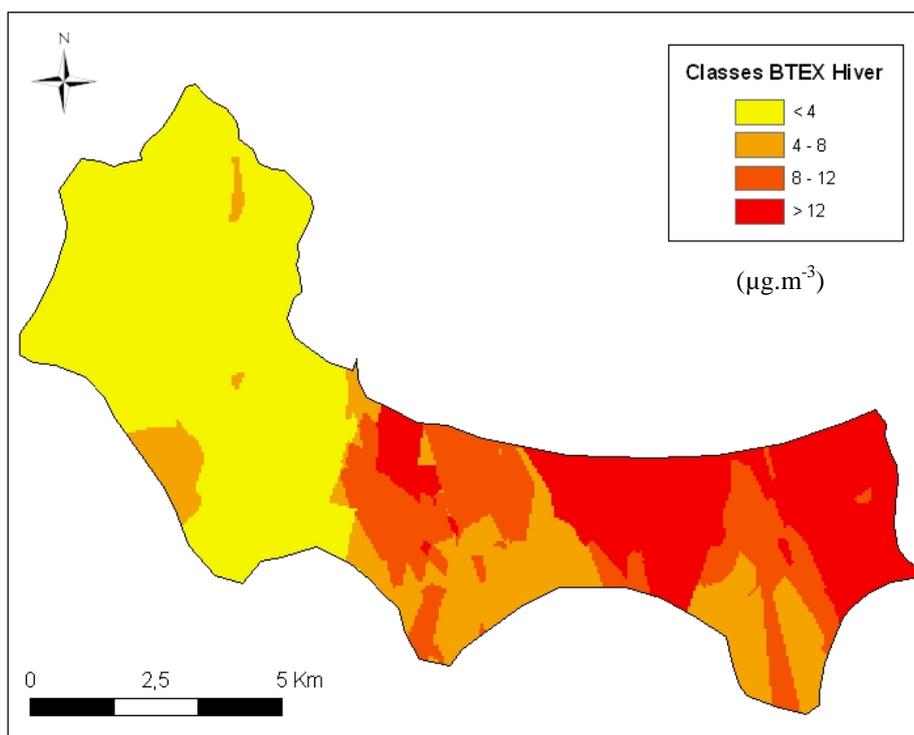


Figure 4.25 - Cartographie du total BTEX hivernal

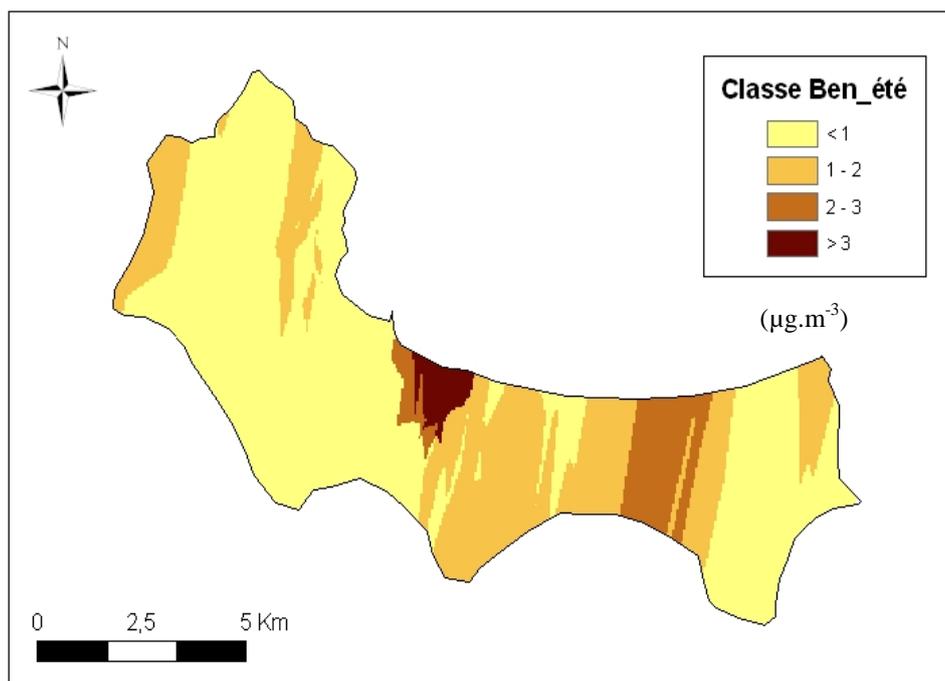


Figure 4.26 - Cartographie du benzène estival

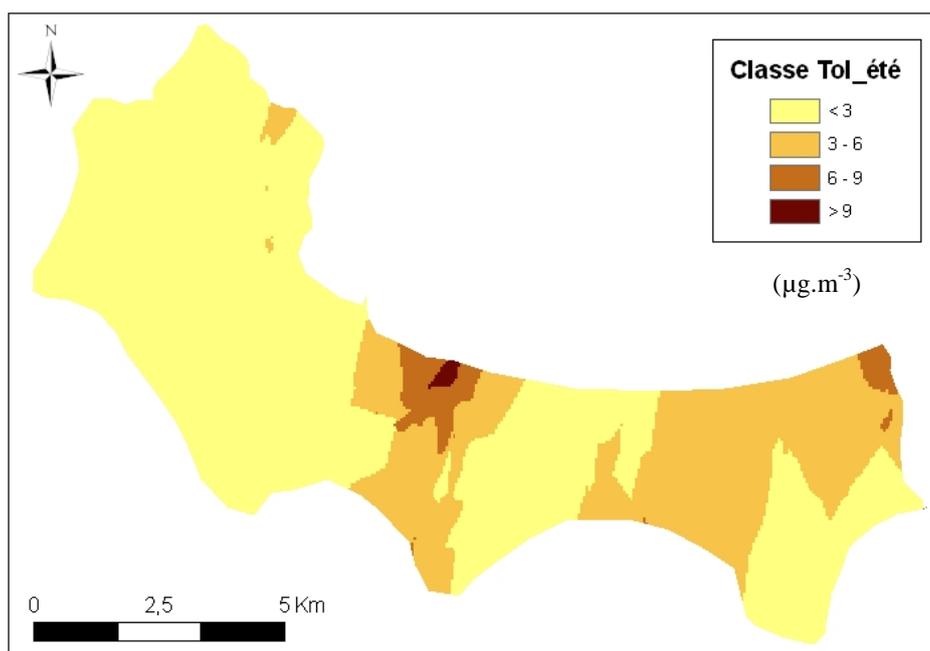


Figure 4.27 - Cartographie du toluène estival

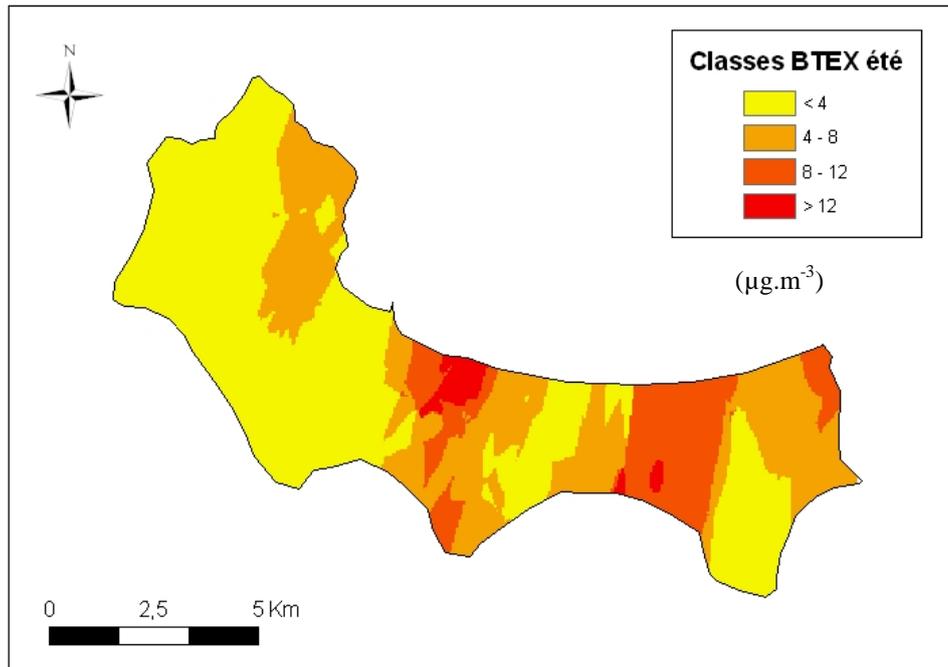


Figure 4.28 - Cartographie du total BTEX estival

Ces cartes montrent que les concentrations moyennes annuelles sont maximales à l'Est de la zone d'étude et décroissent vers l'Ouest (figures 4.20, 4.21 et 4.22) ce qui peut être expliqué par l'effet des vents dominants Nord-Ouest durant la période d'échantillonnage.

La distribution des polluants étudiés, montre aussi que la ville d'Alger est nettement séparée en deux zones inégalement polluées, l'Ouest de la ville est beaucoup moins pollué que l'Est. La partie Est de la ville d'Alger est presque deux fois plus polluée en benzène que la partie Ouest, avec une zone particulièrement élevée située vers le Sud-Est et légèrement à l'Est de la ville (figure 4.20) cela est dû probablement à la présence de deux grandes axes routiers dans cette zone (Route N° 5 et la rocade sud). Pour le Toluène (figure 4.21), c'est aussi l'extrémité Est de la ville qui est la zone la plus polluée en toluène, aussi, probablement en lien avec l'aéroport et la rocade sud. En ce qui concerne les $\text{BTEX}_{\text{totaux}}$ moyens on remarque aussi que, l'Est d'Alger est plus chargé en BTEX que la partie Ouest de la ville. En outre, on remarque que c'est sur les hauteurs de la vieille ville qu'on trouve les plus faibles concentrations.

L'étude de l'effet des conditions climatiques, montre qu'en hiver les concentrations sont maximales pour le benzène, toluène et $\text{BTEX}_{\text{totaux}}$ à l'Est de la zone d'étude et décroissent vers l'Ouest (figure 5.23, 24 et 25) ce qui peut être expliqué par l'effet des vents dominants. Pour

la période d'été on observe la même distribution mais seulement les vents dominant ne semblent pas avoir un effet.

4.4.2. Estimation du benzène moyen par krigeage d'indicatrices

Dans l'objectif d'une meilleure estimation du benzène moyen annuel, le krigeage d'indicatrices qui est une méthode non paramétrique initié par Journel en 1983 [62, 64, 67] a été appliqué. Pour ce faire nous avons choisi comme seuil à ne pas dépasser la moyenne annuelle européenne de $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La détermination de la fonction indicatrice a été déterminée après avoir réalisé le variogramme de la fonction indicatrice correspondant au seuil choisi (figure 4.29).

4.4.2.1 Variographie

Le variogramme obtenu, montre rapport entre l'effet de pépite et palier faible ce qui traduit une bonne corrélation spatiale (figure 4.29 et Tableau 4.13).

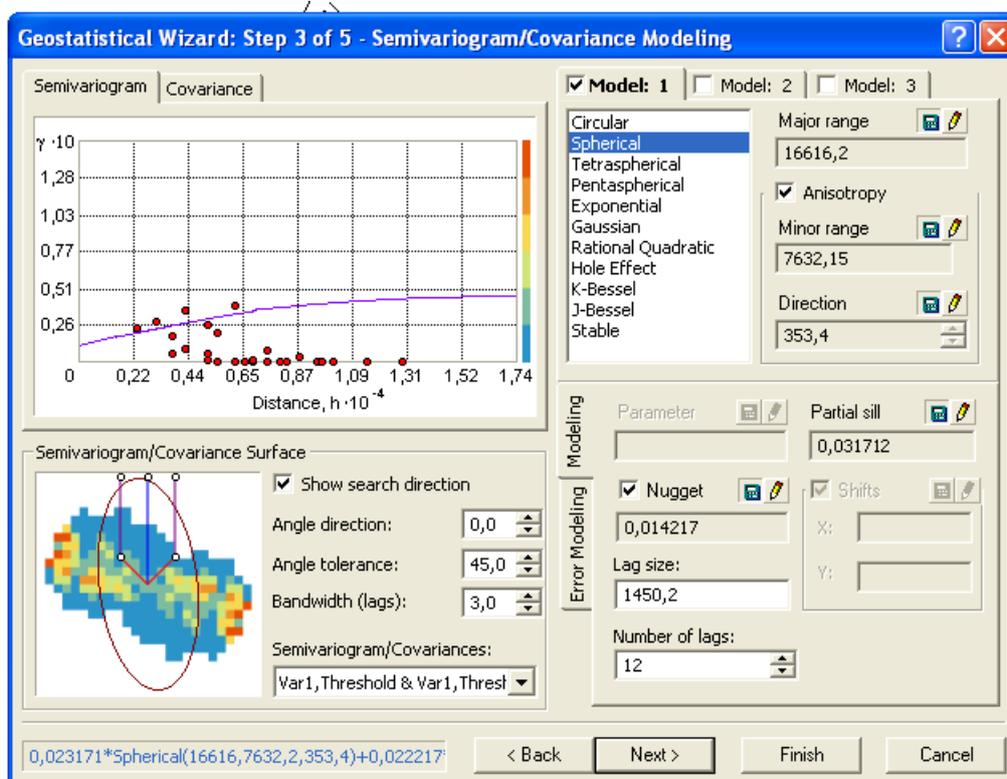


Figure 4.29 - Variogramme expérimental de la fonction indicatrice du benzène pour le seuil de $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Tableau 4.13 - Paramètres d'ajustement des variogrammes expérimentaux des fonctions indicatrices du Benzène

Seuils	Effet de pépité	Palier	Portée	Effet de pépité/ Palier
$< 5 \mu\text{g.m}^{-3}$	0,014	0,045	7632,4	0,3111

5.4.2.2 Estimation spatiale des fonctions indicatrices

Pour la présentation de la carte de la fonction indicatrice concernant le dépassement du seuil limite, on a retenu les fourchettes de probabilité ci-dessous :

Risque faible : 0 – 10 %,

Risque faible à moyen : 10 – 20 %,

Risque très élevé : 20 – 32 %.

L'estimation spatiale de la fonction indicatrice au seuil choisi montre la probabilité de dépassement de la valeur de $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour chaque classe (figure 4.30). Selon la carte, si on admet que le dépassement d'une probabilité de 20 % est un seuil significatif, il apparaît alors que la majeure partie de la zone d'étude ne dépasse pas le seuil de $5 \mu\text{g.m}^{-3}$. Enfin, le risque de dépassement de cette limite apparaît surtout au centre et à l'extrémité est de la zone d'étude.

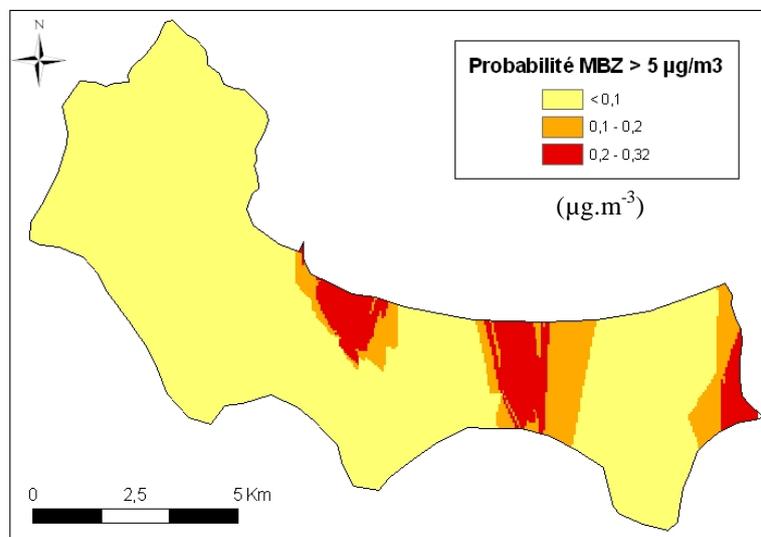


Figure 4.30 - Estimation par krigeage d'indicatrices où la probabilité de la moyenne du Benzène annuelle soit supérieure à $5 \mu\text{g.m}^{-3}$

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude montre que la méthode d'échantillonnage passive par tubes Radiello que nous avons introduit pour la première fois en Algérie est parfaitement adaptée pour l'évaluation des niveaux moyens de pollution de l'air par les composés aromatiques BTEX sur différentes typologies de sites (site urbain, site station trafic et site semi-urbain).

Afin de déterminer l'ampleur de la pollution, son évolution temporelle et sa distribution spatiale, plusieurs campagnes de mesures ont été réalisées sur un très grand nombre de sites répartis dans l'agglomération du Grand-Alger. Pour le suivi diurne de la pollution (variation entre le jour et la nuit), nous avons développé une nouvelle méthode de prélèvement par tubes à diffusion passive.

Les résultats obtenus montrent que parmi les BTEX, le toluène et le benzène sont en général les composés majoritaires quel que soit le type de site considéré.

On relève que, en fonction du site et de la période d'échantillonnage, les teneurs varient de 0,08 à 38,9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le benzène, de 0,17 à 59,64 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le toluène et de 0,83 à 229,46 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour les BTEX totaux. La teneur atmosphérique moyenne du benzène mesurée sur l'ensemble des sites urbains étudiés s'élève à 5,03 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Les teneurs les plus élevées en BTEX sont observées en sites station trafic qui sont sous l'influence directe des émissions automobile. En raison de la mauvaise dispersion, les rues commerçantes d'Alger (rue Didouche Mourad et rue Basta Ali à Bab El Oued) qui sont de type canyon, sont particulièrement exposées à la pollution par les BTEX.

En milieu urbain, la population résidente est exposée à des teneurs moindres mais qui demeurent assez inquiétantes. En ces sites, les teneurs enregistrées sont environ deux fois plus faibles qu'en site de proximité automobile. C'est naturellement en milieu semi-rural (cas du site implanté dans la commune de Chérarba) qu'on rencontre les niveaux de pollution les plus faibles.

L'étude montre également que la norme européenne de 5 $\mu\text{g/m}^3$ régissant le benzène est très souvent dépassée et ce en particulier en site de proximité automobile.

On montre par ailleurs que la forte réactivité photochimique des BTEX avec les radicaux libres de l'atmosphère explique la diminution des teneurs en saison estivale. Nous observons en effet une variation saisonnière (hiver-été) significative des BTEX.

L'évaluation diurne de la pollution et l'étude de certains rapports entre les différents composés nous a permis de suggérer qu'à Alger, la principale source des BTEX est le trafic routier : émission par les gaz d'échappement du fait des processus de combustion incomplète, évaporation du carburant des moteurs chauds, pertes diverses lors du remplissage du carburant en station-service.

Dans la dernière partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à la cartographie de la pollution par le benzène et ses homologues supérieurs. Cette cartographie réalisée à l'aide du logiciel Arc GIS a montré que la zone est d'Alger-Est est la plus polluée. Sur les hauteurs d'Alger centre et à l'ouest la pollution est moindre. En introduisant pour la première fois en Algérie cette approche de cartographie, nous contribuons à l'élaboration d'orientations en matière de choix de zones qui méritent un suivi et une attention particulière (surveillance en continu, études épidémiologiques relatives à l'impact sanitaire de l'exposition au benzène, etc.).

A la lumière de ces résultats, on constate qu'à Alger, la pollution par les BTEX est plus importante que dans les villes occidentales, où le taux de motorisation est bien plus élevé.

L'ampleur de cette pollution résulte sans doute de la mauvaise combustion d'un parc automobile âgé, mal entretenu, dépourvu quasi totalement de pots catalytiques et roulant avec des carburants qui ne respectent pas les normes internationales. Le taux de benzène dans les carburants algériens est au moins trois fois plus élevé que celui commercialisé en Europe. Cette pollution est accentuée à Alger par les fréquents états de congestion du trafic urbain.

Toute stratégie et politique de transport et de déplacements motorisés doit prendre en compte cet aspect de fluidité de la circulation et son impact sur la pollution de l'air ambiant.

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

Face à la forte urbanisation, la politique d'extension des villes et de développement de centres satellites et des villes nouvelles a eu pour conséquence une augmentation de la mobilité urbaine et périurbaine, ce qui en l'absence d'un transport en commun approprié, contribue à

l'accroissement du parc automobile et à la densification du trafic routier. Les congestions de circulation qui en résultent nécessitent plus d'infrastructures, accentuant ainsi plus les tendances à l'étalement urbain. Cet étalement urbain augmente à son tour le kilométrage parcouru. Ainsi tous les facteurs sont réunis pour aller vers plus d'émissions polluantes.

Cette préoccupation en matière de transport, d'énergie et de protection de l'environnement doit s'orienter vers la mise en place de systèmes d'inter modalité et de moyens de transport urbain diversifié et intégré avec des rocares de détournement des villes et le développement de parcs-relai de stationnement. Ces derniers doivent être choisis judicieusement à proximité des gares intermodales afin de désengorger la circulation dans les centres urbains. C'est dans ce contexte qu'il faudrait accélérer et multiplier les projets de réalisation de tramways et métro dans les grandes villes du pays, la réhabilitation et le développement du transport par câble, la création de sociétés publiques performantes de transport collectif urbain dans chaque wilaya et le développement du rail pour réduire le transport du fret par route. On ne peut pas stopper la mobilité, mais une politique cohérente entre urbanisation et transport peut limiter la dégradation de la qualité de l'air.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Edgerton, S.A., M.W. Holdren, D.L. Smith, and J.J. Shah. 1989. Inter-urban comparison of ambient volatile organic compound concentrations in U.S. cities. *Journal of the Air and Waste Management Association*. 39:729-32.
- [2] Cao, X.L., C. N. Hewitt. 1995. Detection methods for the analysis of biogenic non-methanohydrocarbons in air: a review. *J. Chromatogr. A* 710, 39-45.
- [3] Ueno, Y., T. Horiuchi, T. Morimoto, O. Niwa. 2001. Microfluidic device for airborne BTEX detection. *Anal. Chem.* 73:4688-4693.
- [4] WHO (World Health Organization). 1993. Benzene. *Environmental Health Criteria* 150. International Programme on Chemical Safety. Geneva, p. 148.
- [5] WHO (World Health Organization). 1996. Ethylbenzene. *Environmental Health Criteria* 186. International Programme on Chemical Safety. Geneva, pp. 58-68.
- [6] WHO (World Health Organization). 1997. Xylenes. *Environmental Health Criteria* 190. International Programme on Chemical Safety. Geneva, pp. 53-89.
- [7] USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1998. *Carcinogenic Effects of Benzene*. Update EPA/60/P-97/001F. US Government Printing Office: Washington, DC. p. 28.
- [8] Finlayson-Pitts, B.J., and J.N. Pitts. 1993. Atmospheric chemistry of tropospheric ozone formation: scientific and regulatory implications. *Journal of Air and Waste Management Association*. 43: 1091–1100.
- [9] Van Aalst, R., L. Edwards, T. Pulles, E. De Saeger, M. Tombrou, and D. Tonnesen, .1998. *Guidance report on preliminary assessment under EC air quality directives; Technical Report.*, N°11, European Environment Agency.
- [10] Angiuli, L., P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. de Gennaro, and M. de Rienzo. 2003. Radial passive samplers for air quality monitoring. Comparison in field with a BTEX automatic analyser. *Preliminary Results Fresenius Environmental Bulletin*. 12:1167-1172.
- [11] De Santis, F., A. Fino, S. Menichelli, C. Vazzana, and I. Allegrini. 2004. Monitoring the air quality around an oil refinery through the use of diffusive sampling. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 378: 782-788.
- [12] ONS (Office National des Statistiques), Alger, 2009. <http://www.ons.dz>.
- [13] Bobia, M., F. Mietlicki et C. Roth. 2000. Surveillance de la qualité de l'air par cartographie : l'approche géostatistique. 9th International Symposium « Transport and Air Pollution » Avignon, 5-8 June/juin 2000, Proceeding/ actes, n°70, Inrest ed. Arcueil, France, 2000, p.331-336
- [14] Del-Gratta, F.; M. Durif, Y. Fagault, I. Zdanévitch. Exposition par inhalation au

benzene, toluene, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air. INERIS-DRC-04- 56770-AIRE-n°1056-IZd. Ministère de l'Écologie et du Développement Durable : Paris, 2000, 26 p.

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

[16] Walker, C. H., S. P. Hopkin, R. M. Sibly et D. B. Peakall. 2006. *Principles of Ecotoxicology*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. 315p.

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

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

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

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

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

[22] Guesten, H., W.G. Filby and S. Schoop. Prediction of Hydroxy Radical Reaction Rates with Organic Compounds in the Gas Phase. *Atmospheric Environment*. 1981, 15, p.1763-1765.

[23] Tully, F.P., A.R. Ravinshankara and R.L. Thompson. 1981. Kinetics of the reactions of hydroxyl radical with benzene and toluene. *Journal of Physical Chemistry*. 85, p. 2262-2269.

[24] Besemer, A.C. 1982. Formation of chemical compounds for irradiated mixtures of Aromatic hydrocarbons and nitrogen oxides. *Atmospheric Environment*, 16, p. 1599-1602.

[25] Atkinson, R. 1985. Kinetics and mechanisms of the gas phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chemical Reviews*. 85, p. 69-201.

- [26] Japar, S.M., T.J. Wallington, S.J. Rudy. and T.Y. Chong. 1991. Ozone-forming potential of a series of oxygenated organic compounds. *Environmental Science & Technology.*, 25, p. 415-420.
- [27] Thomas, R.G. 1982. Volatilization, In: *Handbook of chemical properties estimation methods*, Lyman, Reehl and Rosenblatt (eds.) McGraw-Hill Book Co., New York.
- [28] Mackay, D., W.Y. Shiu and MA. K.C. 1992. *Illustrated handbook of physical-chemical proprieties and environmental fate for organic chemicals*, Volume 1, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- [29] Horowitz, A., D.R. Shelton, C.P. Cornell and J.M. Tiedje. 1982. Anaerobic degradation of aromatic compounds in sediment and digested sludge. *Developments In Industrial Microbiology.* 23, p. 435-444.
- [30] Vaishnav, D.D. and Babeu, L. 1987. Comparison of occurrence and rates of chemical biodegradation in natural waters. *Environmental Contamination Toxicology.* 39, p. 237-244.
- [31] Scheunert, I., E. Topp, J. Schmitzer and W. Klein. 1982. Formation and fate of bound residues of (14C) benzene and (14C) chlorobenzenes in soil and plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 9, p.159-170.
- [32] NIPHEH (National Institute of Public Health and Environment Hygiene).1988. Integrated criteria document: Benzene, RIVM Report No. 758476003, Bilthoven, Pays-Bas.
- [33] INERIS (Institut national de l'environnement et des risques) (2006c). Données technicoéconomiques sur les substances chimiques en France : Benzène, 74 p [En ligne] <http://www.ineris.fr/fr/rapports-d%C3%A9tude/toxicologie-et-environnement/fiches-dedonn%C3%A9es-toxicologiques-et-environnementales-> (Page consultée le 6 février 2010).
- [34] Atkinson, R. (2000) Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment.* 34, 2063–2101.
- [35] Finlayson-Pitts, B., J. Pitts, J. N. Jr. 1986. *Atmospheric Chemistry*. John Wiley and Sons: New York. p. 478. 1098 p.
- [36] vanLoon, G. W. Duffy, S. J. (2005). *Environmental chemistry-A global prespective*, 2nd ed. Oxford University Press: New York. 515 p.
- [37] Fleming, Z. L. Monks, P. S. Rickard, A. S. Heard. 2006 Peroxy radical chemistry and the control of ozone photochemistry at Mace Head, Ireland during the summer of 2002. *Atmospheric Chemistry and Physics,* 6, 2193–2214.
- [38] NOJIMA, K., K. Fukaya, S. Fukui and S. Kanno.1975. Studies on photochemistry of aromatic hydrocarbons. *Chemosphere,* 4, p. 77-82.

- [39] NRC (National Research Council). 1980. *The alkyl benzenes*, Committee on Alkyl Benzene Derivatives, Board of Toxicology and Environmental Health Hazards, Assembly of Life Sciences, Washington, D.C., National Academy Press.
- [40] Manahan, S. E. 2005. *Environmental Chemistry*. 8th ed. CRC Press: Florida, pp. 378-401, 731.
- [41] Bliefert C., R. Perraud. 2001. *Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets*, De Boeck Université.
- [42] Le Cloirec P. 2007. COV (composés organiques volatils), *Technique d'ingénieur*, G1 835.
- [43] Carlier p., H., Hannachi, G. Mouvier. 1986. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere- A review. *Atmospheric Environment*, 20 (11), 2079-2099.
- [44] Sander R. 1999. *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3)*. www.henryslaw.org.
- [45] Yaws, C.L., H.C., Yang .1992. Henry's law constant for compound in water. In C.L. Yaws, editor, *Thermodynamic and Physical Property Data*, pages 181-206, Gulf Publishing Company Houston, TX.
- [46] Schade W.G., H.A., Goldstein. 2006. Seasonal measurements of acetone and methanol: Abundances and implications for atmospheric budgets. *Global Biogeochemical Cycles*. 20 GB1011, doi:10.1029/2005GB002566.
- [47] Atkinson R. J., And Arey. 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Review*, 103, 4605-4638.
- [48] Wallington T.j., K.M., Skewes, W.O., Siegl. 1988. Kinetics of the gas phase reaction of chlorine atoms with a series of alkenes, alkynes and aromatic species at 295 K. *Journal of photochemistry and photobiology*, 45(2), 167-175.
- [49] Derwent R. C., M.E., Jenkin, S. M., Saunders, M.J., Pilling. 2001. Characterization of the reactivities of volatile organic compounds using a master chemical mechanism. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 51, 699-707.
- [50] Derwent R. C., M.E., Jenkin, S. M., Saunders, M.J., Pilling. 1998. Photochemical of ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism. *Atmospheric Environment*, 32, (14/15), 2429-2441.
- [51] Masclet, P. 2005. *Pollution Atmosphérique « Causes, Conséquences, Solutions, Perspectives »*, Edition Ellipses.

- [52] Margarita, G. E., N., Teresa, P., Casimiro, S.C., Carla. 2006. Photochemical pollution under sea breeze conditions, during summer, at the Portuguese West Coast, Atmospheric Environment. 40: 6277–6293.
- [53] Bonsang, B., G.K., Moortgat, C.A., Pio. 2001. Overview of the FIELD VOC'94 experiment in a eucalyptus forest of Portugal. Chemosphere Global Change Science 3, 211–226.
- [54] Kriby, S. 2011. Etude de l'impact des gaz issus de la décharge de Draa Essemar sur la ville de Médéa. Thèse de Magister, Département Génie Mécanique. Université de Médéa.
- [55] Valérie DESAUZIERS. 2009. Analyse des COV en traces dans l'air. Technique de l'ingénieur. G1634.
- [56] Deraisme J., M., Bobbia. 2003. L'apport de la géostatistique à l'étude des risques liés à la pollution atmosphérique, Environnement, Risques & Santé., Vol. 2, n° 3, mai-juin.
- [57] Journel A.G. 1977. Géostatistique minière, Centre de géostatistique, Ecole des mines, Fontainebleu.
- [58] Matheron, G. 1965. Les variables régionalisées et leurs estimations, Masson, Paris.
- [59] Gagne, M., 1998 Etude géostatistique de conductivité hydraulique en milieu stratifié, application aux résidus miniers. Thèse DEA, Uni. Montréal – Ecole polytechnique.
- [60] Delhomme, J.P. 1976. Application de la théorie de la variable régionalisée dans la science de l'eau, Thèse de doctorat, ENSAM de Paris.
- [61] Walter, C. 2002. Cours de géostatistique, ENSA – INRA Rennes.
- [62] Douaoui, A. 2005. 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.
- [63] Gascuel O.C. 1984. Application de la géostatistique à l'étude de la variabilité spatiale des propriétés hydriques du sol, Thèse de Doctorat, ENSM Fontainebleu & ENSA- INRA Rennes.
- [64] Aubry Ph. 2000. Traitement des variables régionalisées en écologie, Apports de géomantique et de la géostatistique, Thèse de doctorat, Université Claude BERNARD – Lyon.
- [65] Wackernagel H. 1993. Cours de géostatistique multiparamétrique, Publication C-146.
- [66] Matheron, G. (1965). Les variables régionalisées et leur estimation. Paris. MASSON 305 p.
- [67] Walter, C.1990. 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 (France), Thèse Doctorat de l'Université de Paris VI.

- [68] Douaoui, A. 1993. Variabilité spatiale de quelques propriétés physico-chimiques des sols du moyen Chélif, incidences cartographique. Thèse de Magistère., INA Alger.
- [69] Voltz, M. 1986. Variabilité spatiale des propriétés physique en milieu alluvial : essai de cartographie quantitative des paramètres hydrodynamiques, Thèse de Doctorat, *ENSAM*.
- [70] Boivin, P. 1988. - Programmes conversationnels de calcul géostatique pour micro-ordinateur, GEOSTAT-PC, Bull. GFHN, juin.
- [71] Webster, R.1985. Quantitative spatial analysis of soil in the field in advecens. Soil Science Vol3, sparinger-verlag New York inc.
- [72] ONM (Office National de la Météorologie), Alger, 2009. <http://www.meteo.dz>
- [73] Décret exécutif n° 06-02 du 7 Dhou El Hidja 1426 correspondant au 7 janvier 2006 définissant les valeurs limites, les seuils d'alerte et les objectifs de qualité de l'air en cas de pollution atmosphérique.
- [74] DIRECTIVE 2000/69/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant (J.O L331/12 du 13-12-200).
- [75] Chen, T.Y., I.J., Simpson, D.R., Blake, F.S., Rowland. 2001. Impact of the leakage of liquefied petroleum gas (LPG) on Santiago air quality. *Geophysical Research Letters*. 28: 2193-2196.
- [76] Wang, X.M., G.Y. Sheng, J.M. Fu, C.Y. Chan, S.C. Lee, L.Y. Chan, Z.S. Wang. 2002. Urban roadside aromatic hydrocarbons in the three cities of the Pearl River Delta, People's Republic of China. *Atmospheric Environment*. 36 : 5141-5148.
- [77] Meybeck, M., V. Simon, E. Grasset, J. P. Della massa, L. Jorres. 2000. Etude de la distribution atmosphérique de composés organiques volatils aromatiques : benzène, toluène, xylènes (BTX) et du dioxyde d'azote sur l'agglomération toulousaine . *Pollution Atmosphérique*. octobre-décembre 2000 - janvier 2001. COTE : 837.10/POL. 168: 569-582.
- [78] Ho, KF., SC. Lee, H.Guo, WY.Tsai. 2004. Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong. *Sci Total Environ*. 322: 155-166.
- [79] Majumdar (née Som), D., A. K. Mukherjee, S. Sen.2011. BTEX in Ambient Air of a Metropolitan City. *Journal of Environmental Protection*. 2: 11-20.
- [80] Atkinson, R. 1990. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. *Atmospheric Environment*. 24A:1-41.
- [81] Löfgren, L., and G. Petersson. 1992. Proportions of volatile hazardous hydrocarbons vehicle-polluted urban air. *Chemosphere*. 24:135-140.

- [82] Vardoulakis, S., N. Gonzales-Flesca, and B.E.A. Fisher. 2002. Assessment of traffic-related air pollution in two street canyons in Paris: implication for exposure studies. *Atmospheric Environment*. 36:1025-1039.
- [83] Barletta, B., S. Meinardi, F. Rowland, Chuen-Yu Chan, X. Wang, S. Zou, Lo Yin Chan, and R. Donald Blake. 2005. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities. *Atmospheric Environment*. 39:5979-5990.
- [85] Kerchich, Y., And R. Kerbachi. Measurement of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene) levels at urban and semirural areas of Algiers City using passive air samplers. *Journal of the Air & Waste Management Association* 62: 1370–1379.
- [86] Touaty, M., and B. Bonsang. 2000. Hydrocarbons emissions in a highway tunnel in the Paris area. *Atmospheric Environment*. 34:985-996.
- [87] Na, K.2006. Determination of VOC source signature of vehicle exhaust in a traffic tunnel. 2006. *Journal of Environmental Management*. 81(4):392-398.
- [88] Lai, C.H., Y.P. Peng. 2011. Emissions of C2 – C12 hydrocarbons in the Hsuehshan tunnel, Taiwan. *Journal of Environmental Sciences*. 23(6) 941-948.
- [89] Gary, McG., N. R. Desai, D.T. Allen, R. L. Seila, W.A. Lonneman, M. P. Fraser, R. A. Harley, A. K. Pollack, J. M. Ivyg, J. H. Price. 2004. Analysis of motor vehicle emissions in a Houston tunnel during the Texas Air Quality Study 2000. *Atmospheric Environment*. 38 : 3363-3372.
- [90] Francesc, A., T. Esteve, P. Agustín, M. de la Guardia. 2007. Assessing air quality inside vehicles and at filling stations by monitoring benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes with the use of semipermeable devices. *Analytica Chimica Acta*. 593 (1): 108-116.
- [91] Moussaoui, Y., A. Cecinato, K. Assami, B.Y. Meklati. 2012. Indoor and outdoor VOC emissions in urban areas of Northern Algeria. *Fresenius Environmental Bulletin*. 21(5):1090-1098.
- [92] Monod, A., B.C. Sive, P. Avino, T.Chen, D.R. Blake, and F.S. Rowland. 2001. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. *Atmospheric Environment*. 35:135-149.
- [93] Rappenglueck, B., and P. Fabian. 1999. Nonmethane hydrocarbons (NMHC) in the greater Munich area. *Atmospheric Environment*. 33:3843-3857.
- [94] Nelson, P.F., and S.M. Quigley.1983. The m,p-xylenes:ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmosphere. *Atmospheric Environment*. 17:659-662.

- [95] Kerbachi, R., M. Boughedaoui, L. Bounoua, and M. Keddou. 2006. Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers. *Atmospheric Environment*. 40:3995-4003.
- [96] Carter, WPL. 1990. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reaction of organic compounds. *Atmos Environ*. 24A:481-518.
- [97] Carter, WPL. 1994. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *J Air Waste Manage*.44:881-99.
- [98] Hung-Lung, C., T. Jiun-Horng, C. Shih-Yu, L. Kuo-Hsiung, M. Sen-Yi. 2007. VOC concentration profiles in an ozone non-attainment area: a case study in an urban and industrial complex metroplex in southern Taiwan. *Atmos Environ*. 41:1848-60.

ANNEXE

1. DOSAGE DES BTEX :

1.1 Appareil GC-17A détecteur FID.

Afin d'évaluer les teneurs en benzène, toluène, éthylbenzène, et en xylènes de nos échantillons prélevés, cinq gammes d'étalonnage ont été préparées avec les concentrations suivantes : 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 et 1 µl/ml de CS₂.

La préparation de ces gammes a nécessité l'utilisation d'étalons pur en BTEX, nous présentons dans le tableau ci-dessous les caractéristiques.

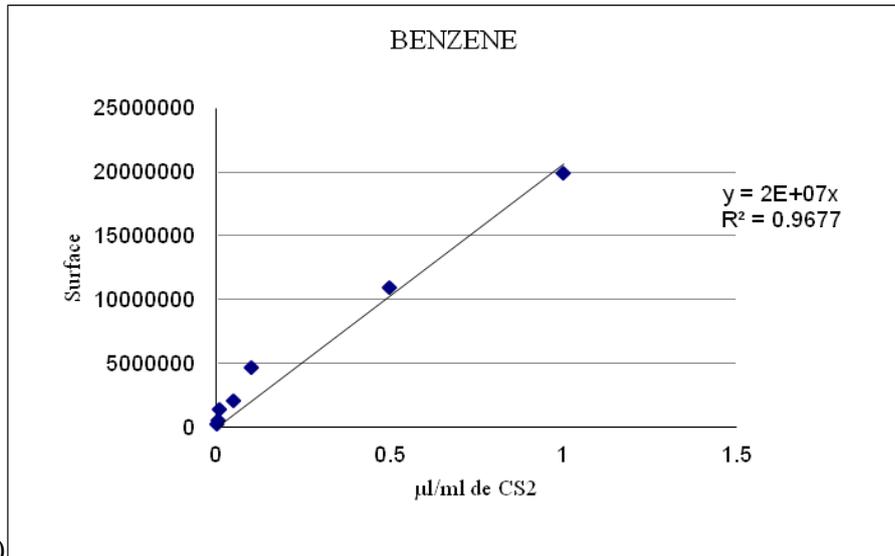
Produits	Fournisseur	Pureté (%)	Densité
CS ₂	Merck	99,6	0,867
Benzène	Merck	98	0,879
Toluène	Merck	95	0,866
Ethylbenzène	Merck	99	0,867
M.xylène	Merck	98	0,864
P.xylène	Merck	98	0,861
O.xylène	Merck	98	0,880

Une injection de 5µl pour chaque solution témoin est répétée 3 fois pour évaluer la reproductivité de la réponse en surface des pics chromatographiques.

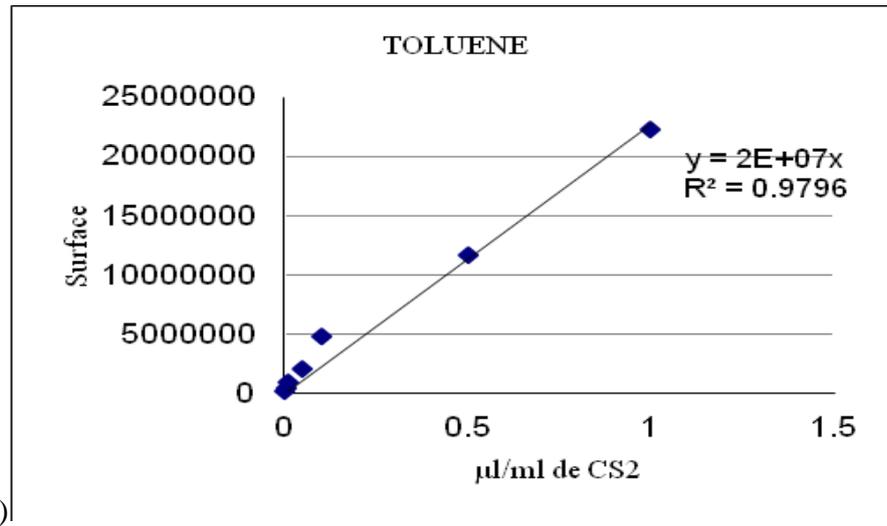
Nous présentons dans le tableau suivant les surfaces des pics des BTEX aux différentes concentrations utilisées de CS₂.

C (µl/ml)	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	p- xylène	m- Xylène	o-Xylène
0,001	277671	212957	133918	137346	150337	131506
0,005	494066	429229	270271	278691	267244	268900
0,01	1352824	960510	590113	604201	580589	579805
0,05	2078114	2037366	1277363	1307669	1257367	1253403
0,01	4676768	4797858	3138216	3228702	3115553	3114808
0,5	10971618	11711241	7756818	7981546	7719152	7739450
1	19954116	22232058	16108731	16632017	16160550	16289046

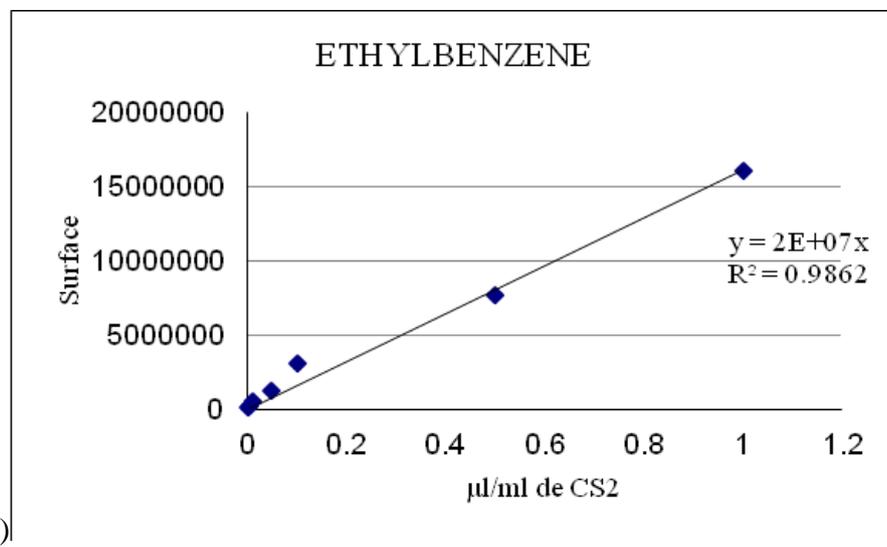
Les figures A, B, C, D, E et F illustrent les courbes d'étalonnage pour les composés BTEX.



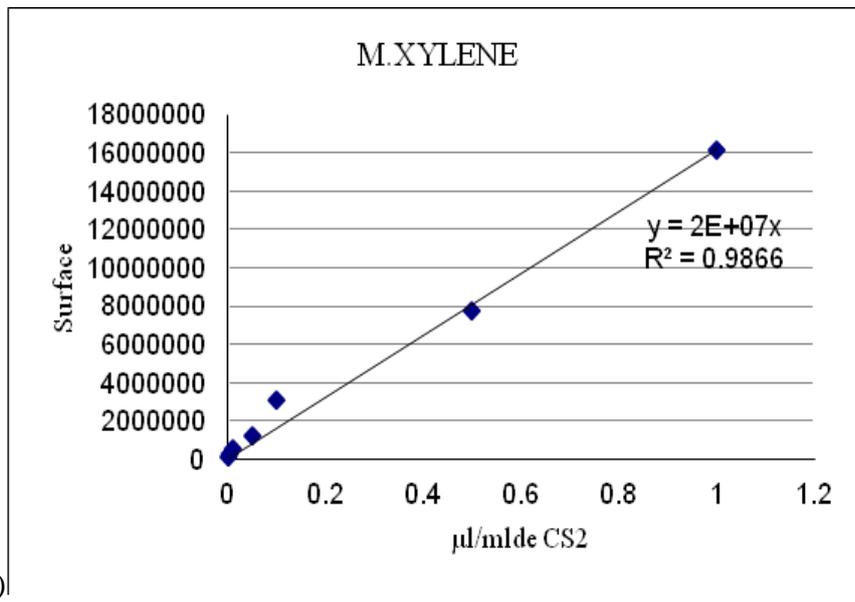
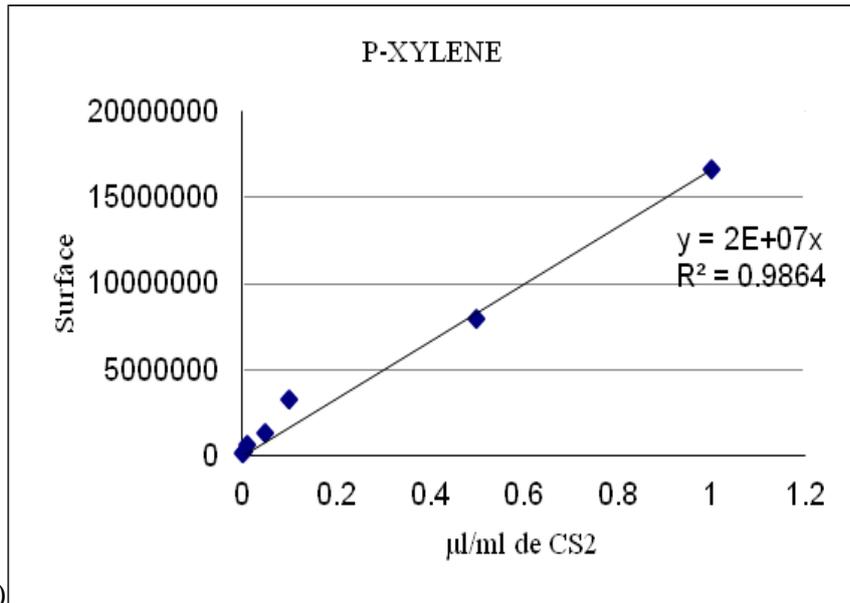
(A)

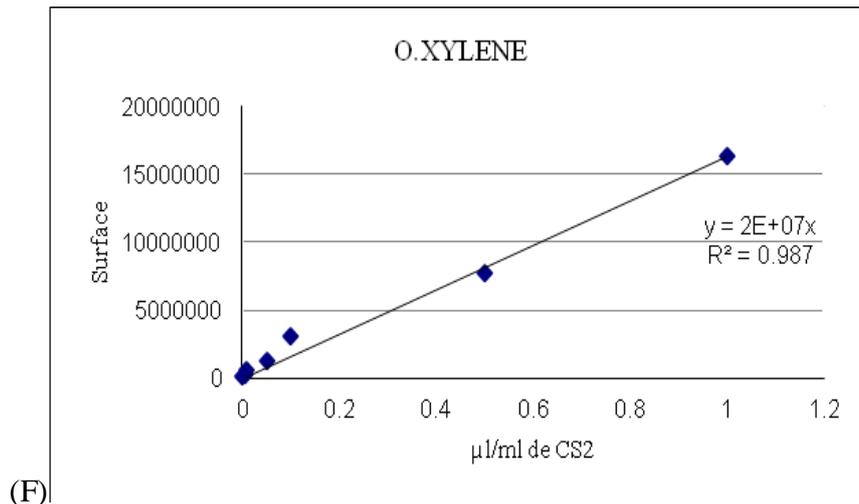


(B)



(C)





1.2 Appareil CG-MS de marque AGILENT Série 5973 N.

Afin d'évaluer les teneurs en benzène, toluène, éthylbenzène, et en xylènes de nos échantillons prélevés, cinq gammes d'étalonnage ont été préparées avec les concentrations initiales suivantes :

	Etalon 1	Vol SM	0.49619048	Etalon 2	Vol SM	0.19738095
		Vol CS2	0.48111111		Vol CS2	0.80103175
		Vol total	0.97730159		Vol total	0.9984127
		Dilution	2		Dilution	5
Courbes d'etalonnage $\mu\text{g/ml}$			1.96960972			5.05830318
BENZENE	187.6158		93.8079			37.52316
TOLUENE	181.628		90.814			36.3256
EethylBENZENE	185.6199		92.80995			37.12398
m-XYLENE	173.6444		86.8222			34.72888
p-XYLENE	173.6444		86.8222			34.72888
o-XYLENE	185.6199		92.80995			37.12398
	Etalon 3	Vol SM	0.09603175	Etalon 4	Vol SM	0.07380952
		Vol CS2	0.89888889		Vol CS2	0.90452381
		Vol total	0.99492063		Vol total	0.97833333
		Dilution	10.3603306		Dilution	13.2548387
Courbes d'etalonnage suite			18.76158			15.009264
BENZENE	187.6158		18.1628			14.53024
TOLUENE	181.628		18.56199			14.849592
EethylBENZENE	185.6199		17.36444			13.891552
m-XYLENE	173.6444		17.36444			13.891552
p-XYLENE	173.6444		18.56199			14.849592
o-XYLENE	185.6199					

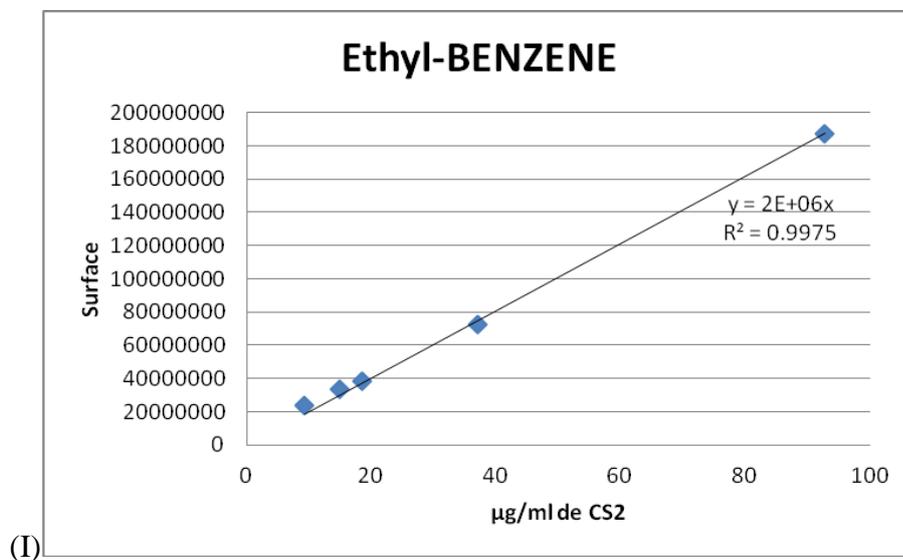
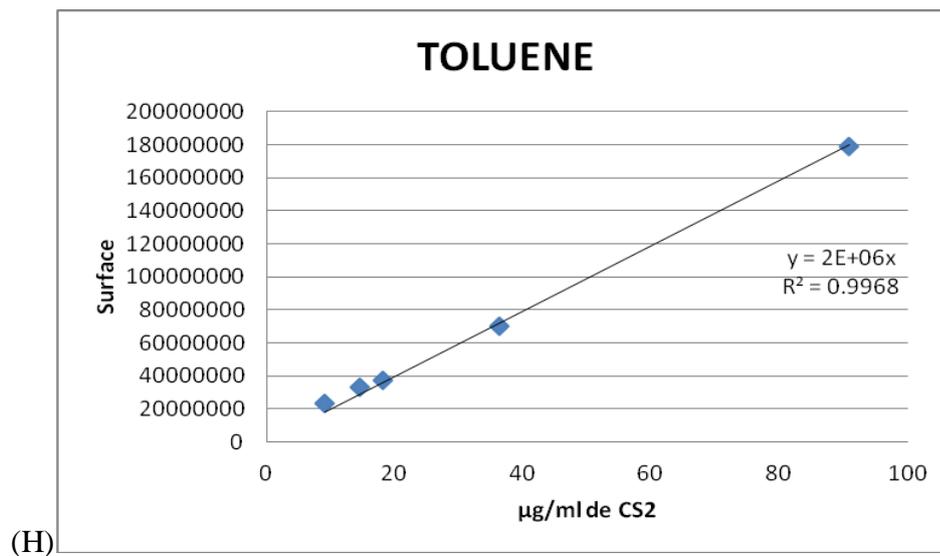
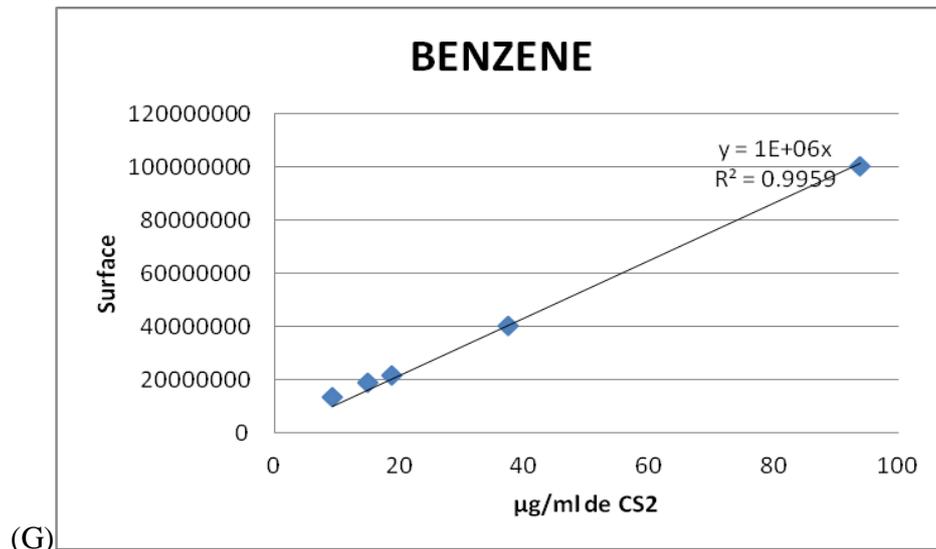
	Etalon 5	Vol SM	0.04269841
		Vol CS2	0.94714286
		Vol total	0.98984127
Courbes d'etalonnage suite		Dilution	20
BENZENE	187.6158		9.38079
TOLUENE	181.628		9.0814
EethylBENZENE	185.6199		9.280995
m-XYLENE	173.6444		8.68222
p-XYLENE	173.6444		8.68222
o-XYLENE	185.6199		9.280995

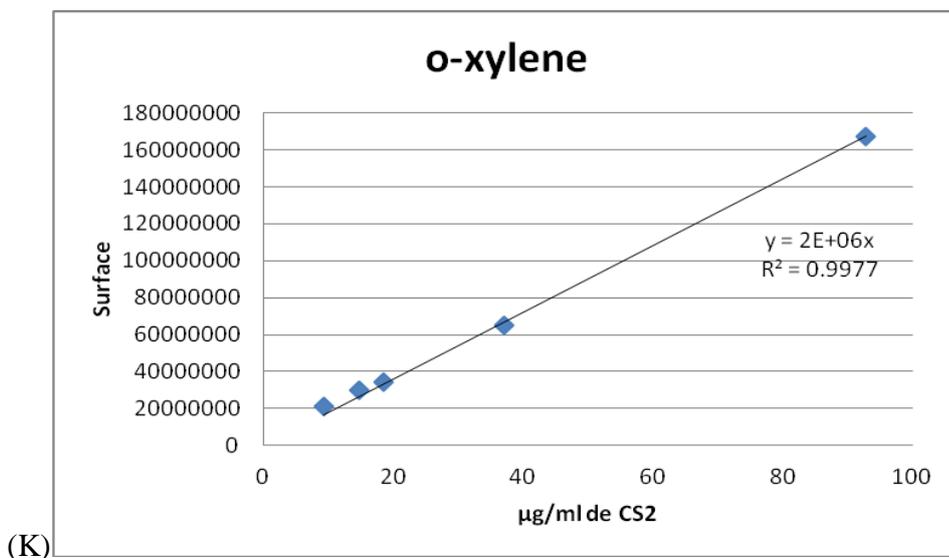
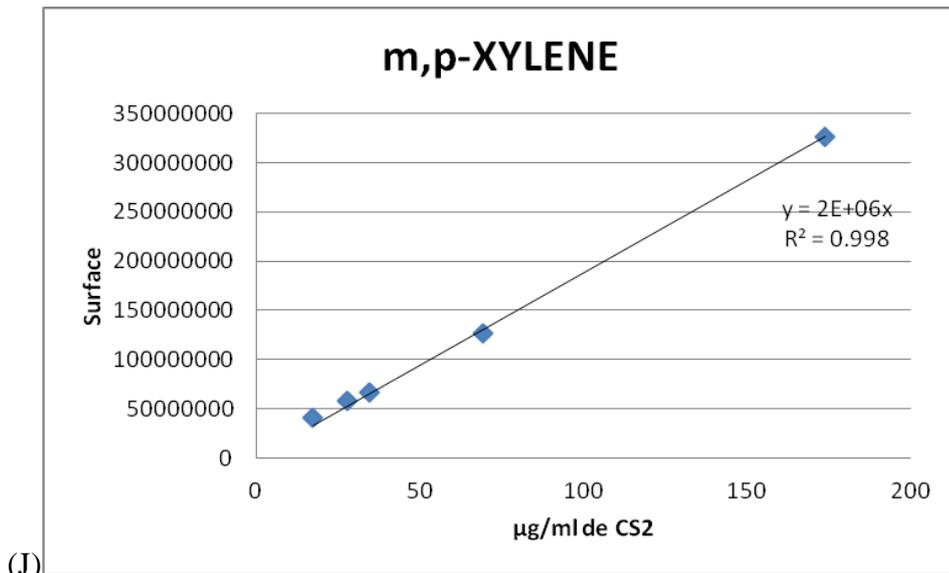
La préparation de ces gammes a nécessité l'utilisation d'étalons pur en BTEX, nous présentons dans le tableau ci-dessous les caractéristiques.

BENZENE (µg/ml)	Surface	TOLUENE (µg/ml)	Surface
9.381	1340176	9.081	23359820
15.009	18964389	14.53	32915408
18.761	21713520	18.163	37658046
37.523	40532210	36.325	70283420
93.8	100485352	90.814	178762770

Ethyl-BENZENE	Surface	m,p-XYLENE	Surface	o-XYLENE	Surface
9.281	23797713	17.364	40909409	9.281	21106893
14.849	33321149	27.782	57588911	14.849	29678441
18.562	38515665	34.728	66954259	18.562	34416691
37.123	72204392	69.456	127032321	37.124	64814346
92.81	187265539	173.644	326305949	92.8	167079694

Les figures G, H, I, J et K illustrent les courbes d'étalonnage pour les composés BTEX.





2. CORRECTION DES DEBITS DE PIEGEAGE :

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

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

Où :

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

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

Débits de piégeage des différents BTEX.

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

3. CALCUL DES TENEURS ATMOSPHERIQUES :

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

En tenant compte du volume de prélèvement (en m³) et la masse du polluant adsorbée la formule menant à la concentration est donnée par :

$$C = \frac{m}{Q.t} . 10^6$$

Où :

C : concentration massique dans l'air en $\mu\text{g.m}^{-3}$.

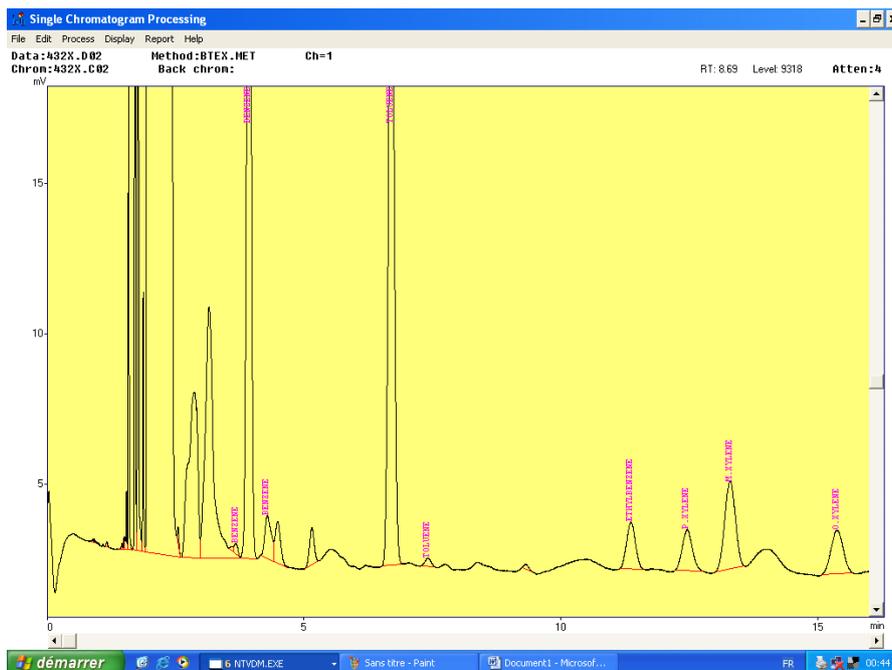
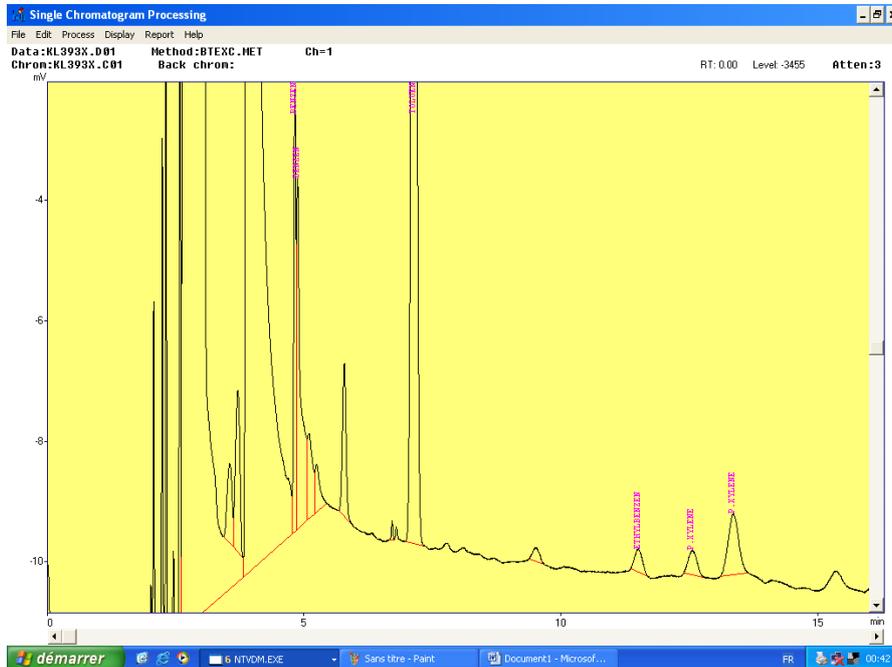
m : masse de produit analysée en μg .

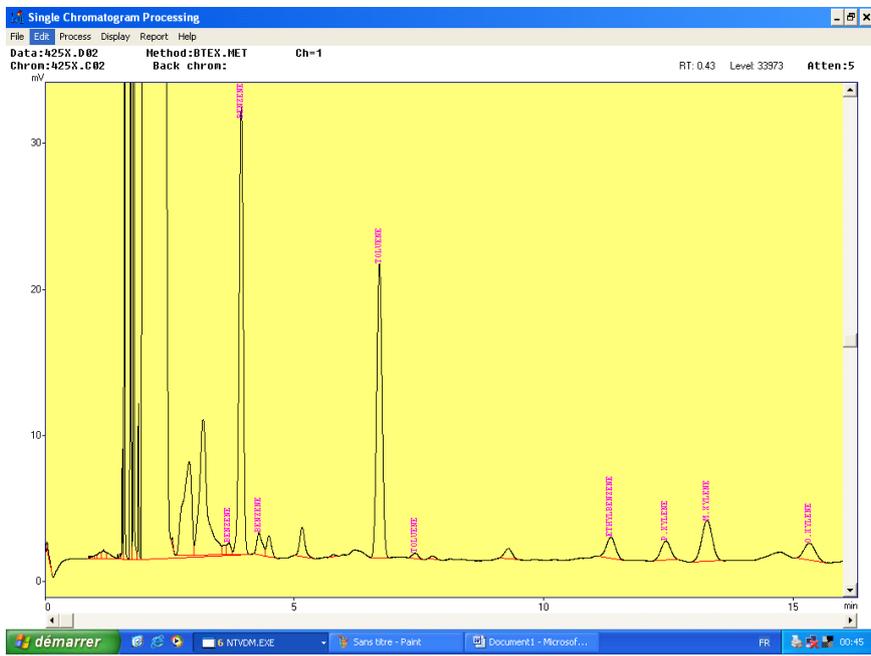
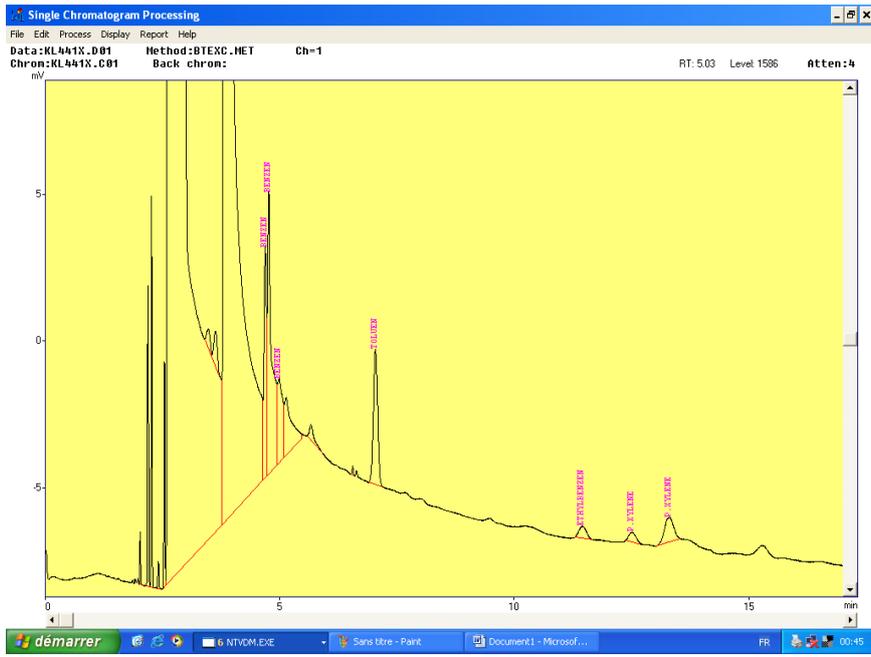
Q : vitesse (ou débit) de prélèvement du tube passif en ml/mn.

t : temps d'exposition en min.

4. EXEMPLES DE CHROMATOGRAMMES IDENTIFIES PAR GC-17 A/FID ET CG-MS DE MARQUE AGILENT Série 5973 N

a) GC-17 A/FID





b) CG-MS DE MARQUE AGILENT Série 5973 N

