

Ecole Nationale Polytechnique d'Alger
Département de Génie de l'Environnement

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de
MAGISTER EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Par

M^{me} AMARA Née KEDDAM Malika

Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

Contribution à l'étude de la pollution de l'air par les hydrocarbures aromatiques monocycliques et le formaldéhyde à Alger

Soutenue le

devant le jury composé de :

Président	: A. HELLAL,	Professeur,	ENP
Examineurs	: N.BELHANECHÉ,	Professeur,	ENP
	T.Ahmed ZAID,	Maitre de conférence,	ENP
	H. GRIB,	Chargé de cours,	ENP
Rapporteur	: R. KERBACHI,	Professeur,	ENP
Invité	: A. AOUABED,	Chargé de cours,	Université de Blida

Année : 2001-2002

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Dédicaces

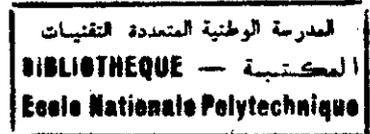
A

Mon père et ma mère.

Mon mari. et mes enfants

Mes frères et sœurs.

Remerciements



Ce travail a été effectué sous la Direction de Monsieur le Professeur R.KERBACHI, qu'il me soit permis de le remercier très sincèrement et de lui exprimer ma reconnaissance pour l'aide précieuse et les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Madame le Professeur A.HELLAL d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à Madame N.BELHANECHÉ d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie respectueusement Monsieur T.Ahmed Zaïd d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur H.GRIB Pour avoir bien voulu faire part de ce jury.

Monsieur A.AOUABED a accepté bien volontiers d'être mon invité et de juger ce mémoire, je l'en remercie chaleureusement.

Mes remerciements vont également à tout le personnel du laboratoire de l'Entreprise Nationale de Production et de Distribution des Eaux Potable d'Alger E.P.E.AL auprès duquel j'ai effectué la majeure partie de mes analyses et auquel je suis très reconnaissante pour leur collaboration et leur gentillesse, je remercie en particulier le Chef de Département M A. AMARA pour son aide technique et son grand soutien.

Je tiens à remercier vivement M J.HENATSCH Docteur à l'Académie de chimie FRESSENIUS ainsi que M M.AZZOUG chef de département du laboratoire de l'Entreprise SAIDAL pour leur précieuses aides techniques.

Je ne s'aurais oublier le personnel de la Compagnie Maritime d'Affrètement (CMA) pour leurs multiples aides lors des prélèvements.

J'adresse encore un grand merci à M^{elle} DJADOURI et M R.GHERARMI pour leur grande gentillesse lors de la frappe de ce mémoire .

Que tout mes collègues et amis et en particulier M^{elle} H.MOKRANE trouvent ici l'expression de ma profonde sympathie pour leur présence et leur soutien moral dans les moments difficiles.

ملخص: بين التحليل النوعي للمركبات العضوية الشبه طيارة من C_6 إلى C_{16} المتواجدة في هواء مدينة الجزائر، وجود عدد كبير من الهيدروكربونات العطرية. حيث قمنا بالتحليل الكمي لخمسة من بينها وهي: البنزين، التولوين، إيثيل البنزين ومركبات الكزيلان الثلاثة. جمعت عينات الهواء في ثلاثة مناطق مختلفة: موقع مقرب من حركة السيارات بالجزائر العاصمة، موقع حضري بالقبة، وموقع شبه ريفي بالرغاية. إن تراكيز المركبات الخمس في الموقع الأول تعد عالية جدا مقارنة بتراكيز البلدان الأوربية. فقد قدر تركيز البنزين والتولوين على التوالي بـ: 27 إلى $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ بينما فاق تركيز البنزين قيمة $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ عدة مرات. في المنطقة الحضرية كانت التراكيز أكبر بإثنا إلى ثلاثة مرات تقريبا منها في الموقع المقرب وقد فاق تركيز البنزين قيمة $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ وهي أقصى قيمة مسموح بها في أوروبا. في المنطقة الشبه الريفية كانت التراكيز عالية نسبيا وهذا راجع في نظرنا إلى وجود مصادر ثانوية لهذه المركبات في المنطقة. بينت دراسة تأثير التغيرات الفصلية على تراكيز هذه المركبات انخفاض محسوس للأرتوكزيلان وذلك بسبب شدة فعاليته في فصل الصيف. شملت هذه الدراسة من جهة أخرى عائلة الهيدروكربونات المؤكسدة وعلى وجه الخصوص مركب الفورمالدهيد الذي يعتبر ملوث حارق ومؤشر لحالات تلوث ثانوية.

Résumé : L'analyse des composés organiques semi-volatils de C_6 à C_{16} dans l'air ambiant d'Alger, a montré la présence d'un grand nombre de composés aromatiques. Parmi ces derniers, les composés majoritaires benzène, toluène, éthylbenzène, (m,p)- et o- xylène (BTEX) ont pu être quantifiés. Les échantillons ont été collectés dans trois différentes catégories de sites: site de proximité, site urbain de fond et site semi-rural.

Au site de proximité, les teneurs moyennes en benzène et toluène s'élèvent respectivement à 27 et 39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Des teneurs en benzène supérieures à $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été souvent observées.

Au site urbain, les teneurs sont 2 à 3 fois plus faibles qu'au site de proximité et la teneur limite de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en benzène est souvent dépassée.

Au site semi-rural, l'influence des émissions de sources locales est probablement à l'origine des teneurs élevées en BTEX. L'étude des variations des teneurs saisonnières des BTEX a montré une perceptible diminution en été de l'orthoxylène qui est très réactif en cette période. L'étude a été élargie à la famille des hydrocarbures oxygénés, en l'occurrence le formaldéhyde qui est considéré comme un polluant irritant et indicateur de la pollution secondaire.

Mots clés : Pollution de l'air, Trafic routier, COV, HAM, BTEX,

Abstract : The analysis of the $C_6 - C_{16}$ semi-volatile organic compounds shows that a large number of aromatic compounds are present in the ambient air of Algiers. Among those, the major monocyclic aromatic hydrocarbons Benzene, Toluene, Ethylbenzene, (m,p) -and o-xylene (BTEX) have been quantified. Samples were collected in three types of locations: at roadside, urban background and rural areas.

Near the road traffic, the concentration of benzene and toluene were respectively 27 and 39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Benzene concentrations over $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ were often observed. The recorded urban background levels are two to three orders less than the road side concentrations. At the urban site, the benzene limit value of $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ is often exceeded. In the rural area, the BTEX concentrations are also relatively high. Measurements at this site seem to be influenced by local emission sources. The study of seasonal variation shows a perceptible concentration decrease during summer of the very reactive o-xylene compound. This investigation has also been applied to the family of oxygenated hydrocarbons, particularly the formaldehyde, which is considered as a very irritating pollutant and an indicator of a secondary pollution.

Key words: Air pollution, Road traffic, VOC, MAH, BTEX.

INTRODUCTION

CHAPITRE I : Généralités sur la pollution de l'air et aspects particuliers de la pollution par les composés organiques volatils (COV)

I-1 Atmosphère non contaminée.....	3
I-2 Atmosphère contaminée.....	3
I-3 Les principaux polluants de l'air et leur sources d'émissions.....	5
I-3-1 Pollution de l'air par les composés organiques.....	7
I-4 Nature et sources des COV.....	9
I-4-1 Les sources fixes.....	9
I-4-2 Les sources mobiles : contribution du trafic routier.....	10
I-5 Les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) : importance de ces polluants....	12
I-5-1 Niveau de pollution par les HAM dans le monde: teneurs dans l'environnement....	13
I-5-2 Normes et directives.....	15
I-6 Les aldéhydes.....	16
I-6-1 Origine des émissions.....	16
I-6-2 Niveau de pollution par le formaldéhyde dans le monde et teneurs dans l'environnement.....	19
I-6-3 Normes et directives pour les aldéhydes.....	20

CHAPITRE II : Influences du type de moteurs et des carburants sur les émissions en BTEX et en formaldéhyde.

II-1 Effets des carburants auto.....	22
II-1-1 Effet de la densité du carburant.....	22
II-1-2 Effet du taux d'aromatiques.....	22
II-2 Effet des carburants diesel.....	27
II-2-1 Effet de la densité et de l'intervalle de distillation.....	27
II-2-2 Effet du taux d'aromatique.....	28
II-2-3 Effet de l'indice de cétone.....	28
II-3 Sources d'émission des COV à partir d'un véhicule.....	28
II-3-1 Techniques de réduction des pertes par évaporation.....	29

CHAPITRE III : Rôle des hydrocarbures dans la formation du brouillard photochimique

III-1 Les réactions photochimiques.....	30
III-2 Intervention des hydrocarbures.....	31
III-3 Types d'hydrocarbures mis en cause.....	32
III-3-1 Cas des BTEX.....	33

CHAPITRE IV : Nocivité des BTEX et du formaldéhyde

IV-1 Le benzène et ses homologues supérieurs.....	36
IV-1-1 Toxicité chronique du benzène	37
IV-1-2 Les effets chroniques du toluène et des xylènes	38
IV-2 Nocivité des aldéhydes	39
IV-2-1 Effet sur la santé	39
IV-2-2 Effet sur les animaux.....	40
IV-2-3 Effet sur les végétaux.....	40

CHAPITRE V : Techniques de prélèvement et d'analyse

V-1 Techniques de prélèvement des BTEX.....	41
V-1-1 Prélèvement d'air complet.....	41
V-1-2 Captage cryogénique.....	41
V-1-3 Prélèvement par adsorption.....	42
a- Adsorption active.....	42
b- Adsorption passive.....	43
V-1-4 Adsorption-désorption par solvant.....	44
V-1-5 Adsorption-désorption thermique.....	45
V-1-6 Méthodes de dosage en continu des BTEX.....	46
V-2 Méthodes de dosage des aldéhydes.....	47
V-2-1 Méthode au bisulfite de sodium.....	47
V-2-2 Méthode au MBTH.....	48
V-2-3 Méthode à l'acide chromotropique (dosage du formaldéhyde)	48

CHAPITRE VI : Méthodologie

VI-1 Sites de prélèvement des BTEX.....	50
VI-2 Sites de prélèvement du formaldéhyde.....	51
VI-3 Prélèvement et analyse des COV et BTEX	53
VI-3-1 Prélèvement des COV.....	53
VI-3-1-1 Adsorption des COV sur tenax et désorption thermique.....	53
VI-3-1-2 Adsorption des BTEX sur charbon actif-désorption par solvant.....	53
VI-4 Prélèvement et dosage du formaldéhyde.....	56

CHAPITRE VII : Résultats et discussion

VII-1 Etude des COV dans l'air ambiant d'Alger-Centre	58
a- Prélèvement sur tenax	58
b- Prélèvement sur charbon actif	62
VII-2 Etude des teneurs atmosphériques en BTEX.....	64
VII-2-1 Chromatogramme GC des BTEX.....	64
VII-2-2 Evolution journalière des BTEX.....	67

VII-2-3 Niveau de pollution	70
VII-2-4 Variation saisonnière des BTEX.....	75
VII-2-5 Composition des BTEX dans l'atmosphère d'Alger	78
VII-3 Etude du formaldéhyde dans l'air ambiant d'Alger.....	80
VII-3-1 Teneurs en formaldéhyde dans l'air ambiant d'Alger	80
VII-3-2 Teneurs en formaldéhyde à Hai El-Nasr	81
VII-3-3 Comparaison avec les teneurs mentionnées dans la littérature.....	82

CONCLUSION

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Plusieurs études effectuées de par le monde ont montré qu'en milieu urbain, le trafic routier constitue l'une des principales sources de la pollution de l'air ambiant [1, 2, 3].

La combustion incomplète et l'évaporation des carburants essence et diesel sont entre autres à l'origine d'une forte émission de composés organiques volatils (COV) qui sont nuisibles pour l'homme et l'environnement.

Les COV renferment une forte proportion en hydrocarbures aromatiques, principalement le benzène, considéré comme étant cancérigène et certains alkylbenzènes qui jouent le rôle de précurseurs de l'ozone photochimique.

L'impact sanitaire des émissions automobiles est aussi mis en évidence par le Centre International de la Recherche sur le Cancer (CIRC) qui classe les gaz d'échappement des véhicules essence et diesel comme étant respectivement potentiellement cancérigène et probablement cancérigène.

Depuis l'introduction sur les marchés de carburants sans plomb riches en composés aromatiques, on porte un intérêt particulier à la surveillance des niveaux de pollution par les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) et ce particulièrement en zones urbaines. Le composé le plus redouté parmi ces HAM est le benzène. On estime en effet que 90% du benzène rencontré dans les rues provient des sources mobiles.

En Algérie, où les grandes agglomérations sont confrontées à une forte dégradation de la qualité de l'air, cette forme de pollution reste méconnue et n'a pas fait l'objet de toute l'attention qu'elle mérite et ce bien que des études antérieures effectuées dans le grand Alger ont révélé que le trafic routier est la source principale de la pollution de l'air [4, 5, 6].

Avec 600.000 véhicules environ, cette agglomération possède l'un des taux de motorisation (200 véhicules / 1000 habitants) les plus élevés des pays en développement. Ce parc automobile est par ailleurs très âgé (moyenne d'âge 15 ans) et est dépourvu dans sa presque totalité de pots catalytiques.

Devant cette situation, et dans le cadre d'un vaste programme de recherche sur la pollution atmosphérique en milieu urbain, nous nous sommes intéressés à l'évaluation à Alger de la pollution atmosphérique par les composés organiques.

L'étude est effectuée au niveau de trois différents types de sites de la capitale. Il s'agit en l'occurrence d'un site de proximité (centre ville d'Alger), d'un site urbain de fond (quartier résidentiel à Kouba), et enfin d'un site semi-rural dans la commune de Reghaia à 30Km environ d'Alger.

Nous avons dans un premier temps identifié les COV volatils présents dans l'air ambiant, puis nous avons quantifié pour les différents sites les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) et plus précisément les composés benzène, toluène, ethylbenzène et les xylènes désignés le plus souvent par le terme BTEX. L'étude a été élargie à la famille des hydrocarbures oxygénés, en l'occurrence, le formaldéhyde qui est considéré comme étant un polluant très irritant et indicateur de la pollution secondaire.

PARTIE
PARTIE

THEORIQUE
THEORIQUE

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L'AIR ET
ASPECTS PARTICULIER DE LA POLLUTION PAR
LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV)

I-1 ATMOSPHERE NON CONTAMINÉE :

L'atmosphère terrestre est subdivisée en quatre zones qui se succèdent en altitude et dans lesquelles la pression décroît progressivement. Ce sont la troposphère, la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère [7].

Seule la première couche, la plus basse et la plus dense présente un intérêt pour le sujet qui nous préoccupe à savoir son intervention dans la contamination globale de l'air ambiant.

De ce fait, l'air est pur lorsqu'il ne contient pas de substances autres que celles qui entrent dans sa composition naturelle (tableau 1) [8].

Tableau 1 : Composition moyenne de l'air pur sec

Constituants	Concentration	
Azote	78,09 %	v/v
Oxygène	20,94 %	v/v
Argon	0,93 %	v/v
Dioxyde de carbone	0,032 %	v/v
Néon	18,0	ppm
Hélium	5,2	ppm
Krypton	1,0	ppm
Xénon	0,08	ppm
Hydrogène	0,5	ppm
Méthane	1,5	ppm
Hémioxyde d'azote	0,5	ppm
Vapeur d'eau	variable	
Ozone	variable	0,01 à 0,04 ppm

I-2 ATMOSPHERE CONTAMINÉE :

Au demeurant, qu'est ce qu'un polluant ?

C'est une substance qui se trouve dans l'atmosphère à une concentration supérieure à sa concentration habituelle, celle-ci étant d'ailleurs le plus souvent nulle, exception pouvant être faite pour le gaz carbonique, les oxydes d'azote, l'azote et le méthane, qui sont des constituants normaux de l'atmosphère non polluée. L'exemple classique d'une telle substance polluante est le CO₂ dont la teneur atmosphérique s'élève de plus en plus au dessus de la concentration habituelle.

De ce fait, plusieurs définitions ont été attribuées au terme « pollution atmosphérique » :

Dans son rapport du 14 septembre 1967, le Conseil de l'Europe 'CE' adopte la définition suivante :

« Il y a pollution de l'air lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans la proportion de ces constituants est susceptible de provoquer un effet nuisible, compte tenu des connaissances scientifiques du moment, ou de créer une gêne » [9].

d'autre part, la Communauté Economique Européenne (C.E.E) définit la pollution atmosphérique comme étant :

« L'introduction dans l'atmosphère par l'homme directement ou indirectement de substance ou d'énergie ayant une action nocive, de nature à mettre en danger la santé de l'homme, à endommager les ressources biologiques et les écosystèmes, à détériorer les biens matériels et à porter atteinte ou à nuire aux valeurs d'agrément et autres utilisations légitimes de l'environnement » [10].

Cette définition est plus large et prend en considération les aspects énergétiques (radioactivité et air).

Ainsi, selon les objectifs à atteindre, l'étude de la pollution de l'air par les composés organiques, comporte plusieurs aspects.

Il y a une vingtaine d'année, on ne s'intéressait principalement qu'à l'étude des hydrocarbures totaux (H.T) et des hydrocarbures totaux non méthaniques (H.T.N.M.). Il s'agit de composé volatils qui donnent une réponse positive quantitative dans le dosage par détection à ionisation de flamme (FID). Le résultat donne l'ampleur globale de la pollution sans avoir d'indication précise sur la nature et la contribution des différentes classes de composés.

Par la suite, et avec le développement des études épidémiologiques, de la chimie atmosphérique (réactivité et transformation des polluants atmosphériques) et de l'intensification de sources spécifiques d'émission (forte diésélisation du parc automobile), il s'est avéré nécessaire d'élargir et de compléter la surveillance de la pollution par les hydrocarbures, par l'introduction de catégories distinctes de polluants telles que :

- Les HAM
- Les aldéhydes
- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
- Les HAP nitrés

De par ses nuisances et son impact sur le milieu, chacune des formes de pollution est importante à étudier et on ne devrait en aucun cas privilégier l'étude d'une forme sur une autre.

C'est dans cette logique que nous nous sommes intéressés dans notre étude aux composés organiques volatils et plus particulièrement aux composés aromatiques monocycliques, il s'agit principalement du benzène, toluène, éthylbenzène et xylène (BTEX), ainsi qu'à un représentant des composés oxygénés, le formaldéhyde.

I-3 LES PRINCIPAUX POLLUANTS DE L'AIR ET LEUR SOURCES D'EMISSIONS :

Les substances rejetées dans l'atmosphère peuvent être sous forme de gaz ou de particules, on parle alors d'émission gazeuse ou particulaire.

Les sources de ces différents polluants sont d'origine naturelle ou anthropogénique.

Plusieurs processus naturels sont à l'origine d'une importante pollution atmosphérique que nous résumons dans le tableau 2 [11]

Tableau 2 : Source des principales substances naturelles émises dans l'atmosphère

Processus	Substances émises
Eruptions volcaniques	H ₂ S, SO ₂ , CO ₂ , CH ₄ , poussières
Feux de forêts, de prairies	CO, NO _x , poussières, HC.
Processus microbiens (dégradation du matériel organique, réactions chimiques dans le sol et dans l'eau)	CO ₂ , CO, CH ₄ , NO ₂ NO _x , NH ₃ , H ₂ S
Eclairs	NO _x
Erosion	Poussières
Emanations de plantes	Terpènes, isoprène, pollen, HC
Météores et météorites	Poussières
Umbruns marins	Aérosols de NaCl, MgCl ₂ , KBr et CaCl ₂
Digestions et excréments d'animaux	CH ₄ , NH ₃

La pollution d'origine anthropogénique est par contre beaucoup plus localisée, elle sévit surtout en milieu urbain et à proximité des zones industrielles. La nature des polluants émis dépend étroitement des sources susceptibles d'exister dans le milieu, comme le montre le tableau 3 qui regroupe les principaux polluants issus de certaines sources anthropogéniques [12].

Dans cette catégorie, le transport occupe une place importante en pollution atmosphérique des villes, il est responsable en grande partie des émissions particulières et gazeuses en particulier par les hydrocarbures (composés organiques).

Tableau 3 : Sources anthropogéniques des principaux polluants atmosphériques [12]

Source	Type d'émission	Emissions gazeuses	Type d'émission typique
Combustion	- Particules - Gaz	NO _x , SO _x , acides, CO ₂ matières organiques (hydrocarbures)	0,05 à 1,5% du poids du combustible
Transport routier	- Particules - Gaz	NO _x , CO, acides, hydrocarbures, CO ₂	4 à 7% du poids d'essence (hydrocarbures)
Industrie du pétrole	- Particules - Buées	SO ₂ , H ₂ S, NH ₃ , CO, CO ₂ , hydrocarbures, mercaptans	0,25 à 1,5% du poids de substances traitées
Industrie chimique	- Particules - Buées, gaz - Pulvérisation	Selon le procédé : SO ₂ , CO, NH ₃ , acides, solvants, matières organiques, sulfure, odeurs, CO ₂	0,5 à 2% du poids de substances traitées
Thermo et électrometallurgie	- Particules - Gaz	SO ₂ , CO, fluorures, CO ₂ , matières organiques	0,5 à 2% du poids de substances traitées
Préparation de produits alimentaires	- Particules - Gaz	Substances odorantes	0,25 à 1% du poids de substances traitées
Pâtes et papiers (procédé alcalin)	- Particules - Gaz	SO ₂ , H ₂ S, CH ₃ SH	0,5 à 2% du poids de substances traitées

I-3-1 Pollution de l'air par les composés organiques :

Par hydrocarbure, au sens où on l'entend en pollution atmosphérique, on considère : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les composés organiques volatils (COV)

I-3-1-1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Ils sont du type du benzopyrène ou du benzofluoranthène, présent dans les suies noires qui accompagnent un certain nombre de combustion et qui se retrouvent dans l'atmosphère sous forme de particules sédimentables ou en suspension. Les HAP résultent principalement de combustion incomplète, ils sont produits à des degrés divers par des sources variées : combustions industrielles ou domestiques, incinération des déchets, tabagisme, procédés alimentaires (fumage, grillage...) ainsi que de sources mobiles. Les véhicules à moteurs diesel sont considérés actuellement comme les principaux responsables des émissions des HAP en milieu urbain.

Ces derniers sont reconnus comme ayant des effets mutagènes et cancérogènes depuis fort longtemps, de plus, et dans l'état actuel des connaissances ils sont sans doute les indicateurs les plus représentatifs au plan sanitaire de la composante organique particulaire [13].

I-3-1-2 Les composés organiques volatils COV :

Il s'agit des hydrocarbures aliphatiques (alcane), insaturées (alcènes et acétyléniques), oxygénés (aldéhydes), et aromatiques monocycliques (HAM). Ils sont essentiellement associés à la phase volatile.

Dans les villes américaines, la proportion entre les différentes familles est la suivante :

Alcènes	: de 6 à 12 %
Aromatiques	: de 20 à 30 %
Alcane	: de 60 à 70 %

A ce jour, jusqu'à 300 composés organiques volatils ont été identifiés dans l'air ambiant [14].

Au plan sanitaire, tous les composés n'ont pas le même impact. Les composés insaturés (alcènes, aromatiques) retiennent l'attention en raison de leur toxicité propre ou de leur réactivité qui conduit à la formation de composés reconnus nocifs (ozone, peroxyacylnitrates (PAN), aldéhydes,...). Des études ont montré que les niveaux d'ozone dans la troposphère étaient en constante augmentation depuis une quinzaine d'années et qu'il faudrait réduire d'au moins 50% les oxydes d'azote et les COV afin d'espérer une diminution de l'ordre de 30% de la concentration en ozone [15].

Dans l'air ambiant, les teneurs en COV varient de quelques ppb dans les sites peu contaminés à quelques centaines de ppb en sites urbains ou industriels. [14]. Nous présentons à titre d'exemple sur le tableau 4 la composition ainsi que le pourcentage des hydrocarbures volatils présents dans l'air ambiant de Rome [16].

Tableau 4 : Composition des hydrocarbures volatils à Rome [16].

Alcanes	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Alcènes	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Aromatiques	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Nonane	12,4	Ethène	22,4	Benzène	35,5
Propane	23,8	Propène	18,4	Toluène	99,7
i-Butane	30,9	t-2-Butène	8,6	Ethylbenzène	17,6
n-Butane	35,5	1-Butène	4,1	(m,p)-xylène	54,6
Cyclopentane	3,5	i-Butène	17,2	o-xylène	25,1
2-Méthylbutane	74,4	C-2-Butène	3,9	1,3,5-Triméthyl benzène	22,6
n-Pentane	23,3	1,3-Butadienne	4,6	1,2,4-Triméthyl benzène	21,0
Méthylcyclopentane	12,7	3-Méthyl-1-butène	2,9	1,2,3-Triméthyl benzène	5,2
Cyclohexane	1,1	t-2-pentene	6,0		
2-Méthyl pentane	27,3	2-Méthyl-2-butène	11,4		
3-Méthyl pentane	19,3	1-pentène	1,3		
n-hexane	15,8	2-Méthyl-1-butène	3,0 12,		
2,3-méthyl hexane	29,3	c-2-pentène			
n-Heptane	9,6				
n-Octane	3,2				
Acétylène	31,2				

I-4 NATURE ET SOURCES DES COV :

La nature des composés organiques volatils émis dans l'atmosphère est extrêmement diverse. Au cours des dernières années, les organismes ayant vocation à étudier l'environnement extérieur ont donné une signification bien précise au terme COV en considérant les composés sous l'angle de la photochimie atmosphérique.

L'agence américaine de protection de l'environnement (EPA) définit les COV comme étant des composés qui représentent une tension de vapeur supérieur à 0,13 Pa (à 0°C) et dont la réactivité est suffisante pour pouvoir participer à des réactions photochimiques [17].

Les COV ont une origine multiple, à l'échelle planétaire, les émissions naturelles (principalement isoprènes et terpènes émis par les forêts) excèdent largement les émissions dues à l'activité humaine. On estime que cette pollution de fond se situe entre 0,7 et 1mg/m³ de méthane et moins de 0,01 ppm pour chacun des autres hydrocarbures décelables [18].

Dans les pays industrialisés, les émissions anthropogéniques prennent une place significative. En Europe, l'inventaire en 1985 de toute les émissions de COV a permis d'évaluer une émission globale d'environ 10 millions de tonnes [19].

Nous pouvons séparer l'origine des COV en deux sources principales : Fixes et mobiles .

I-4-1 Les sources fixes :

Il s'agit des processus de production, de stockage et de transport des produits de l'industrie du pétrole, principalement l'essence, et des pertes de solvants organiques dans les processus industriels qui les emploient.

Les raffineries, les réservoirs de stockage de carburants, les remplissages de ses réservoirs et des citernes pour la distribution de l'essence, le remplissage des réservoirs d'automobiles à la source de distribution constituent autant de points d'émissions de COV.

En Europe de l'Ouest l'évaporation des solvants constitue la source anthropogénique la plus importante (40%). L'ensemble des émissions de COV à partir

des véhicules à essence représentent 37% du total des émissions des sources anthropogéniques (figure n°1). En France ce taux s'élève à 31% [19].

Les pertes de COV à partir des opérations de raffinage et de distribution des carburants sur le territoire français représentent globalement 5% des émissions totales.

Enfin on notera que les COV peuvent être relargués à l'intérieur des locaux à partir de matériaux de mobilier, de peinture ou revêtements divers, ou provenir d'activités humaines [20].

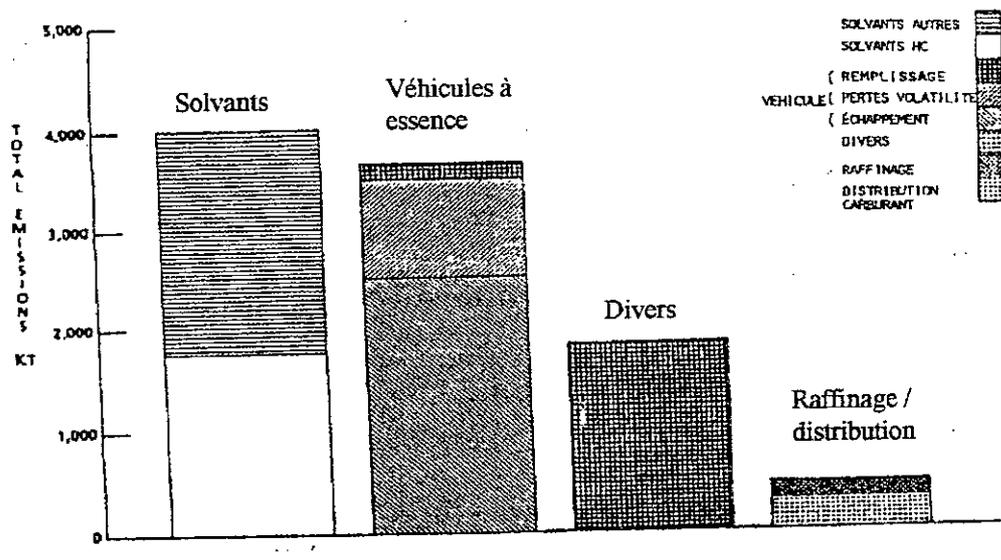


Figure n°1 : Emission des COV en Europe de l'Ouest [19]

I-4-2 Les sources mobiles: contribution du trafic routier :

Les sources mobiles sont constituées exclusivement par les différents modes de transport terrestres, maritimes et aériens. Le développement considérable de tous ces moyens de transport a entraîné la production d'une pollution spécifique considérable. Seul le trafic routier intéresse le but de notre étude.

Ce phénomène est avant tout un phénomène urbain dû à la concentration des véhicules automobiles dans les villes ; son ampleur varie avec le degré de motorisation des pays, et pour un même pays, avec l'intensité de la circulation suivant les régions .

Le tableau 5 présente un ordre de grandeur de la contribution du trafic routier dans la pollution de quelques grandes métropoles [21].

Tableau 5 : Pollution atmosphérique imputable au trafic routier dans quelques métropoles [21].

Villes	Années	NO %	CO %	HC %	SPM%	SO ₂ %	Total %
Mexico	1988	74	97	52	2	20	76
Santiago	1988	90	81	48	6	13	63
Sao paulo	1987	89	94	76	22	59	86
Bombay	1982	44	86	20	3	--	31
Koweit	1987	26	96	76	3	11	33
Manilla	1987	73	93	82	60	12	71
Seoul	1983	60	15	40	35	7	35
Sarjevo	1983	68	82	35	23	5	--
Ankara	1990	44	77	62	2	3	57

Spm : matières particulaires en suspension.

La présence des COV dans les effluents des véhicules automobiles est due à la combustion de la matière organique avec oxydation incomplète. Les émissions varient en fonction de divers paramètres tels que : le régime du moteur et sa température, l'entretien du véhicule, la nature du carburant utilisé, l'existence éventuelle d'un pot catalytique, etc.

Nous présentons dans le tableau 6, les taux d'émissions de COV imputables au trafic routier dans quelques régions du monde.

Tableau 6 : Emissions de COV issues du trafic routier

Pays	Année	COV (t/an)	Total COV %	Ref
Suisse	95	48 700	25%	[22]
France	94	110 000	40%	[23]

En France des études récentes ont montré la part importante du transport dans les émissions en oxydes d'azote (NO_x exprimé en NO₂) (124 300 tonnes en 1990 soit 75%) et en composés organiques volatils (COV) ainsi que l'évolution défavorable de ces émissions entre 1985 et 1990 (+ 21%) [24].

Dans les rues des grandes villes, pour l'ensemble des polluants qui font l'objet d'un suivi permanent (mesures), le trafic routier est responsable des taux d'émission suivants [25] :

Polluants	CO	NO _x	HC	SO ₂	Particules	Plomb	Benzène	CO ₂
Taux (%) trafic routier	90	60-70	50-60	10-20	10-20	90	90	30-40

I-5 LES HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES (HAM): IMPORTANCE DE CES POLLUANTS :

Les HAM, en particulier le benzène, toluène, éthylbenzène, méta-xylène, para-xylène, et ortho-xylène, constituent au sein des COV une famille importante de polluants.

Leur contribution à la pollution automobile risque d'augmenter progressivement en raison de l'utilisation croissante de carburant sans plomb. Une étude effectuée sur 14 carburants distribués en France, montre l'augmentation de ces teneurs pour les carburants sans plomb par rapport aux carburants plombés (tableau 6) [26].

Tableau 6 : Composition des carburants en benzène et HAM [26]

Type de carburant	Moyenne		Minimum		Maximum		Rapport Aromatique/benzène
	Benzène	Aromatique	Benzène	Aromatique	Benzène	Aromatique	
Carburant avec plomb	1,5 %	32,3 %	0,4 %	25,8 %	2,7 %	38,3 %	25,5
Carburants sans plomb	2,3 %	43,2 %	0,4 %	29,9 %	5%	56,6 %	18,8

- Les HAM représentent 30 à 50% des essences et constituent de ce fait une part déterminante des hydrocarbures non méthaniques mesurés en zone urbaine, de l'ordre de 40% [17].

- Une étude américaine récente effectuée sur 200 types de pétrole montre que la fraction BTEX est comprise entre 0-6 % selon l'origine du pétrole étudié [27].
- Les HAM, en particulier les alkylbenzènes sont fortement impliqués en tant que précurseurs de l'ozone et de sous produits à caractère oxydants (Nitrate de Peracycle (PAN), acide nitrique, aldéhyde...). On estime que 50% de l'ozone formé dans le sud de l'Angleterre est attribuable aux HAM [21].
- Enfin la mesure des HAM se justifie par le caractère cancérigène et neurotoxique des BTEX et du benzène en particulier, leur étude porte généralement, uniquement sur les BTEX qui contribuent de 70 à 80% de la totalité des HAM présent dans l'air ambiant [28].

I-5-1 Niveau de pollution par les HAM dans le monde et teneurs dans l'environnement :

Parmi les HAM le benzène est a priori le composé le plus dangereux. Les principales sources d'émissions benzéniques sont de 80 à 90% mobiles [29].

- On estime que 4.10^6 tonnes de benzène sont émis chaque année suite à la combustion des fiouls fossiles.
- Les teneurs dans l'air ambiant se situent entre 3 et $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans les zones résidentielles [30].
- Aux Etats Unis les concentrations urbaines en benzène sont comprises entre 12 et $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur des durées de 8 à 24 heures, elles sont de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et ne dépassent pas $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ en zone rurale [31].
- En république fédérale d'Allemagne (RFA), les émissions de benzène d'origine automobile sont estimées à 4,9% des émissions totales d'hydrocarbures pour une teneur moyenne en benzène des carburants de 3,2% [32].

Nous présentant à titre d'exemple en tableau 7 les concentrations moyennes maximales observées dans l'air d'Angers (France) en différents sites.

Le site S_1 représente le centre ville (3 artères 4 voies de circulation plus 2 voies de bus). Les sites S_2 et S_3 représentent respectivement un jardin et une rue piétonne éloignés d'une centaine de mètre des axes de circulation [33].

Tableau 7 : Concentration moyennes, maximales et minimales observées (exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) dans l'air d'Angers au mois de Juin [33].

Sites	Site 1			Site 2 et 3		
	Moyenne	Maxima	Minima	Moyenne	Maxima	Minima
Benzène	34 ± 15	84	15	5 ± 3	8	1
Toluène	106 ± 41	224	62	18 ± 9	35	6
Ethylbenzène	22 ± 9	39	9	5 ± 2	9	3
(p+m) xylène	72 ± 27	1488	40	13 ± 5	26	6
Oxylène	31 ± 11	53	17	6 ± 3	11	3

Les nuisances atmosphériques dues au trafic routier (automobiles) est un phénomène particulièrement sensible le long des axes les plus fréquentés ou dans les rues « canyon » en raison de la topographie peu favorable à la dilution des polluants.

A Paris des mesures directes de l'exposition des citadins aux polluants automobile ont été effectuées en zone suburbaine [34,35], les résultats de cette étude sur des dizaines de trajets d'automobilistes, de cyclistes, de piéton, et d'usagers de transport en commun sont résumés sur le tableau 8, il s'agit de mesurage dans l'air expiré des indicateurs de pollution CO et HAM.

Tableau 8 : Concentration de CO et HAM dans l'air expiré à Paris en zone suburbaine

Types de déplacements	Teneurs	
	HAM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CO (ppm)
Automobilistes	550	6-10
Cyclistes	330	5
Piétons	180	3
Usagers de bus et de métro	220 et 170	4 et 3 resp

Ces valeurs montrent que l'automobiliste est de loin le plus exposé à la pollution. Cette même étude a montré que l'enfant en situation basse sur les trottoirs est exposé 30% de plus que l'adulte.

D'autres mesures effectuées par le Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris (LCPP) au niveau d'un parc de stationnement souterrain montrent que les concentrations de COV sont élevées et sont de l'ordre de plusieurs centaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le benzène et le toluène qui est toujours majoritaire. Les teneurs de formaldéhyde atteignent quelques dizaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [26].

I-5-2 Normes et directives :

Malgré les nuisances engendrées par les COV et le pouvoir toxique des HAM, ces polluants n'ont connu que récemment un début de réglementation. En 1995, l'Allemagne, la Hollande et l'Angleterre ont fixé pour le benzène un seuil limite de $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ (valeur moyenne annuelle à ne pas dépasser) [17]. Parallèlement une réduction de la teneur en benzène de l'essence a été préconisée.

Dans ses objectifs de qualité de l'air pour l'an 2010, la commission Européenne (CE) a en partenariat avec les industries automobiles et pétrolières (Programme Auto-Oil) fixé pour le benzène un seuil de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ (moyenne annuelle à ne pas dépasser) [36].

Pour le toluène, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a recommandé en 1987 une valeur guide de $7,5\text{ mg}/\text{m}^3$ sur une durée de 24 heures d'exposition [37,38].

Parmi les BTEX l'exposition au benzène semble la plus critique, mais du fait de ses propriétés cancérogènes, l'OMS estime, qu'il n'y a pas un seuil limite de sécurité.

Il existe toutefois une alternative qui consiste à édicter des normes telles que le risque que présentent certaines substances à effet cancérogène (benzène), soit ramené à un niveau acceptable (de l'ordre des risques encourus dans la vie courante), de cette manière, les valeurs-guide ne présentent plus qu'une appréciation du risque et non une exposition à effet nul, le danger ainsi présenté s'exprime en termes de risque

de mort pour une exposition, la vie durant, à une concentration de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$. C'est ainsi que l'OMS estime le risque de cancérogenèse du benzène à 4.10^{-6} [30].

D'autres prescriptions en matières d'émissions des véhicules légers et utilitaires (voitures de livraison), prescriptions sur les gaz d'échappement ont été proposé par l'Union Européenne (UE) (tableau 9) [39].

Tableau 9 : Prescription en matière d'émission sur les gaz d'échappement proposées par la CE [39].

Prescription sur les gaz d'échappement	CO g/Km	HC g/Km
Euro 3, dès l'an 2000 (essence)**	2,3	0,2
Euro 3, dès l'an 2000 (Diesel)**	0,64	0,56 (HC + NO _x)
Euro 4, dès l'an 2005 (Essence)*	1,0	0,1
Euro 4, dès l'an 2005 (Diesel)**	0,5	0,3 (HC +NO _x)

* Normes Européennes

** Proposition de l' UE sur cycle de mesure départ à froid.

I-6 LES ALDEHYDES :

Les aldéhydes sont des composés organiques ubiquitaires, naturellement présents dans l'environnement, mais aussi dûs à l'activité humaine.

Conventionnellement, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde ne font pas partie des COV, cependant, en raison de leur importance, ils sont souvent considérés avec les COV.

Le formaldéhyde de formule chimique HCHO est l'aldéhyde le plus prévalent et le plus simple, il est avec l'acroléine CH₂CHCHO, les seuls aldéhydes qui ont une importance en pollution atmosphérique.

I-6-1 Origine des émissions :

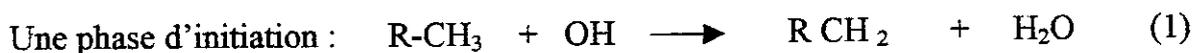
Les aldéhydes sont directement émis par les gaz d'échappement de véhicules à moteur (essence et diesel), et indirectement par photooxydation liée au rayonnement solaire ; pour cette raison, ils possèdent la particularité d'être des indicateurs de la pollution secondaire générée au cours d'épisodes photochimiques.

Le formaldéhyde trouve également son origine dans les effluents émis par des systèmes de chauffage (bois, charbon), dans certains matériaux de construction

(mousse isolante), et d'ameublement, dans les peintures et les désinfectants. Les concentrations intérieures de formaldéhyde sont très variables (0,05 à 9,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ selon les auteurs) [40]. A l'extérieur, le formaldéhyde connaît aussi une source naturelle lors de processus de décomposition chimique des végétaux.

I-6-1-1 Emissions par les véhicules à moteur :

Les aldéhydes proviennent des hydrocarbures partiellement oxydés lors de la combustion, c'est le cas des gaz d'échappement des véhicules qui contiennent des proportions importantes d'hydrocarbures et d'aldéhydes. Dans cette optique la formation des formaldéhydes comprend deux phases importantes [41] :



Suivie d'une propagation en oxydation lente :



Les émissions varient en fonction de divers paramètres (régime du moteur et sa température, nature du carburant utilisé, existences d'un pot catalytique).

Une étude très intéressante effectuée sur l'air d'effluents automobiles prélevés à l'extérieur puis à l'intérieur du pot d'échappement pour déterminer les niveaux de concentration des composés carbonilés, en l'occurrence l'acétone, l'acétaldéhyde, le benzaldéhyde, le formaldéhyde et l'acroléine, a montré que dans presque tous les cas le formaldéhyde est le composé majoritaire et que aussi bien à froid que lorsque le moteur était chaud, l'essence « super » plombée produisait les quantités les plus importantes de composés carbonilés, venait ensuite l'essence 98 sans plomb; le gazole alimentant les véhicules Diesel était sur ce plan deux à 3 fois moins polluant [42]. Nous présentons sur le tableau 10 les résultats d'une partie de cette étude.

Tableau 10 : Concentration des composés carbonilés dans les effluents automobiles à la sortie du pot d'échappement (différents carburants, moteur froid sans catalyseur [42]).

Types de véhicules	Formaldéhyde $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Acétaldéhyde $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Acétone $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Acroléine $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Benzaldéhyde $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Moyenne de 8 véhicules à essence (Peugeot, Renault, Citroën, Audi, Fiat)	28 000	5 300	1 690	7 520	10 260
Moyenne de 5 véhicules diesel (Clio, R19, Peugeot 106, Citroën ZX)	4 700	1 390	680	710	1 350

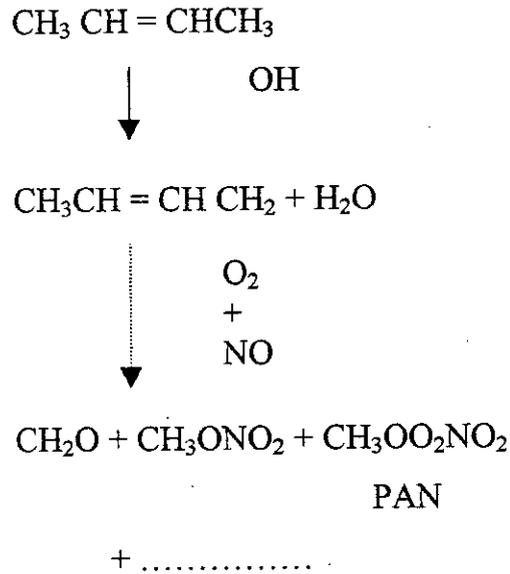
En Europe une autre source de formation du formaldéhyde trouve son origine dans l'utilisation des composés oxygénés dans les essences. L'intérêt principal de leur utilisation est qu'ils permettent de réduire les teneurs en aromatiques et en benzène, mais malheureusement, une augmentation des oxydes d'azotes et des aldéhydes en particulier le formaldéhyde.

Il s'agit généralement de composés organiques de synthèse ou d'origine agricole (bio-carburants) tel que les éthers dont l'ajout est autorisé en Europe dans les limites de 3 à 15% depuis 1985 [43].

I-6-1-2 Formaldéhyde issu de réactions photochimiques :

Dans les régions où se développent les réactions photochimiques qui conduisent au brouillard oxydant, les aldéhydes se forment dans l'atmosphère à partir des hydrocarbures éthyléniques sous l'action de réactions radicalaires et photochimiques.

Les alcènes disubstitués se dégradent en présence de O_3 , et OH^\cdot pour donner du formaldéhyde. Un schéma réactionnel à plusieurs étapes conduit à la formation du formaldéhyde, du CO, PAN, méthylnitrate, CO_2 et NO_2 [44] :



Ce schéma est reproduit dans ces grandes lignes par des expériences de laboratoires par irradiation des gaz d'échappements dilués [44].

I-6-2 Niveau de pollution par le formaldéhyde dans le monde et teneurs dans l'environnement :

En général, les aldéhydes ne sont mesurés que par campagnes, à Paris en 1995, pour un site de proximité, la teneur moyenne mensuelle est de $3,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de formaldéhyde en Avril et de $5,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en septembre de la même année.

D'autres teneurs relevées à Paris rue de Dantzig (Laboratoire Central de la Préfecture de Police) vont de $1,5$ à $8,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [43]. Dans l'air urbain, de grandes variations selon les lieux sont signalées par différents auteurs [45,46,47].

Aux USA, dans 12 villes américaines en 1990, l'EPA établit une concentration urbaine moyenne à $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dont 33% sont attribués aux automobiles. Ces 33 % se répartissent comme suit :

- 30% de formaldéhyde primaire émis dans l'air (dont 28% dues aux automobiles) ;
- 70% de formaldéhyde secondaire par photo-oxydation (dont 35% attribués aux automobiles).

Les teneurs relevées par certains auteurs et s'élevant de 1,2 à 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sont du même ordre de grandeur que celle relevées par l'OMS avec un maximum de 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ enregistré à Los Angeles [46,47].

Il faut noter que de grandes variations peuvent intervenir en raison de fortes expositions localisées; exemples : garages, tunnels, voies urbaines encaissées. D'autres part on note d'importantes variations diurnes (valeurs maximales entre 10 et 18 heures) et saisonnières en raison des variations d'intensité de radiation solaire [48].

I-6-3 Normes et directives pour les aldéhydes :

Comme pour les COV, les aldéhydes ne sont pas réglementés dans l'air ambiant, par contre il existe des normes pour la protection du personnel en milieu professionnel établies par différentes agences comme l'agence National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) et l'agence Occupational Safety and Health Administration (OSHA), qui toutes deux préconisent des normes en fonction de la durée d'exposition au poste de travail. Ainsi on définit :

- le seuil TWA (Time Weighted Averages) qui représente la teneur moyenne à ne pas dépasser sur les 8 heures de travail.
- La teneur STEL (Short Time Exposure Limit) qui représente la limite d'exposition sur une courte durée de 15mn.

En ce qui concerne le formaldéhyde et l'acroléine les normes tolérées au poste de travail sont résumées dans le tableau 11 [49].

Tableau 11 : Norme tolérées au poste de travail [49)

Composé	Normes		Observation
	TWA	STEL	
Acroléine	0,1 ppm	0,3 ppm	Normes OSHA
Formaldéhyde	01 ppm	02 ppm	Norme OSHA
	0,016	0,1 ppm	Norme NIOSH

CHAPITRE II

INFLUENCE DU TYPE DE MOTEURS ET DES
PROPRIETES DES CARBURANTS SUR LES
EMISSIONS EN BTEX ET EN FORMALDEHYDE

INTRODUCTION :

Les réglages des moteurs ont une influence prépondérante sur les quantités de polluants émis, car ils agissent sur les mécanismes de leur formation ou de leur destruction avant la sortie des gaz d'échappement dans l'atmosphère.

Les carburants jouent également un rôle sur les émissions, essentiellement par le fait que le rapport air/carburant peut être modifié par une variation de leur caractéristiques physico-chimiques, pas toujours compensée par un réajustement des paramètres moteur.

La figure n° 2 illustre l'évolution des émissions des différents polluants gazeux en fonction du rapport air/carburant.

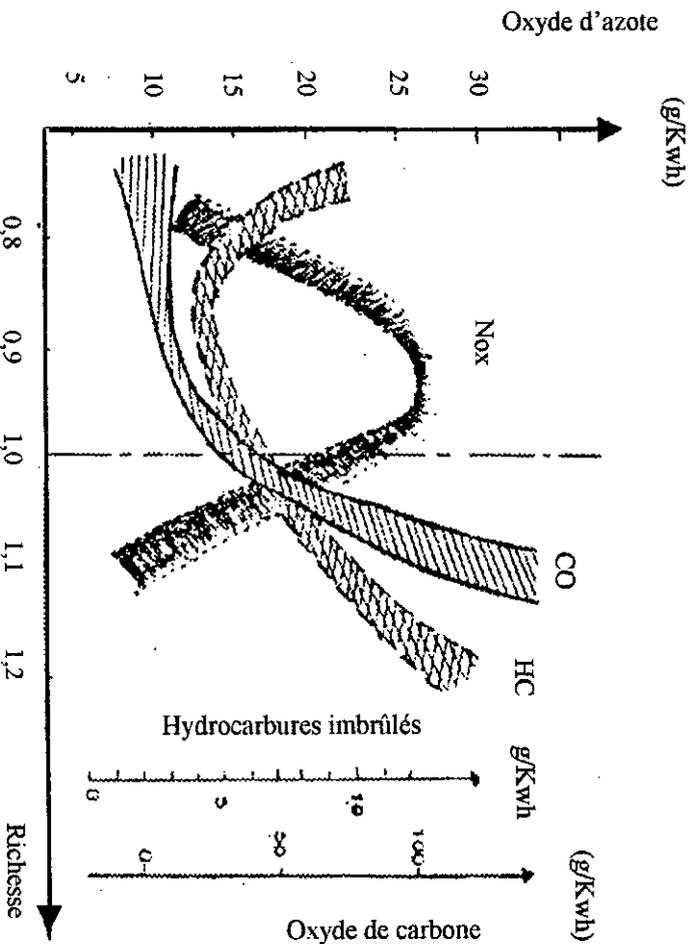


Figure n° 2 : Evolution simultanée des polluants CO, NO_x, et hydrocarbures imbrûlés en fonction de la richesse [50].

Cette figure montre une production maximum de NO_x en milieu légèrement pauvre (rendement maximum), un minimum de CO et d'hydrocarbures en mélange très pauvre et apparition des suies en mélange très riche ($\lambda < 0,6$) condition rencontrée en combustion diesel [50].

Les paramètres successivement étudiés sont relatifs à chaque type de moteur.

II-1 EFFET DES CARBURANTS AUTO :

II-1-1 Effet de la densité du carburant :

La masse volumique des carburants dépend étroitement des proportions des différents hydrocarbures composant les mélanges constituant l'ordinaire ou le supercarburant, et en particulier du rapport atomique global carbone/hydrogène.

En Europe les variations maximales observées vont jusqu'à 0,05 pour une valeur moyenne de 0,75 (soit 6%) [50].

Par ailleurs, pour des raisons de volatilité, des variations de densité entre carburant été et hiver sont observées. Cependant, étant donné les faibles variations relatives admises pour les densités des carburants auto de 0,02 à 0,03 sur une moyenne de 0,77 soit 2,5 à 4% [51], on peut considérer que leurs répercussions sur les émissions d'un moteur réglé sur un carburant de référence sont pratiquement négligeables, par contre l'augmentation de densité du gaz-oil se traduit par un accroissement des émissions de particules.

II-1-2 Effet du taux d'aromatiques :

La tendance à accroître les teneurs en aromatiques des carburants se renforce actuellement avec la perspective de la généralisation des carburants sans plomb, seul le benzène par suite de sa toxicité est limité légalement. Le tableau 12 montre par exemple que la fraction aromatique des carburants allemands à 0,15 g/l de Pb dépasse celle des super carburants français à 0,4 g/l de Pb [52] et que le super allemand se rapproche de la teneur limite de 5% en benzène.

De nos jours la teneur en benzène dans l'essence non plombée ne doit pas dépasser le taux de 2,5%.

Tableau 12 : Composition de carburants européens : (teneurs en % masse) [52].

Composant	Super Français	Super Allemand	Ordinaire Allemand
Paraffinés	44,47	43,3	47,3
C ₄	1,46	3,00	1,42
C ₅	11,64	22,03	14,12
C ₆	12,27	11,4	10,54
C ₇	11,52	4,26	9,51
C ₈	4,26	1,73	6,25
C ₉	0,65	0,97	5,48
Naphtènes	2,67	-	-
C ₅	0,18	-	-
C ₆	1,09	-	-
C ₇	1,41	-	-
C ₈	0,05	-	-
Oléfines	7,36	3,9	11,7
C ₄	0,59	0,89	1,49
C ₅	3,16	1,88	0,70
C ₆	2,02	0,57	2,66
C ₇	1,40	0,28	2,67
C ₈	0,12	0,10	1,41
C ₉	-	0,16	2,0
Diolefines	0,12	-	-
C ₅	0,06	-	-
C ₆	0,06	-	-
Aromatiques	45,79	52,8	41,4
C ₆	2,22	3,99	2,59
C ₇	12,84	5,31	8,53
C ₈	16,70	9,16	5,94
C ₉	10,76	20,25	11,79
C ₁₀	3,08	14,14	11,78
C ₁₁	0,19	-	1,33
Total	100,41	100,0	100,4

II-1-2-1 Effet du taux d'aromatiques sur les émissions en hydrocarbures et en CO :

Les émissions de CO sont peut influencées par l'aromaticité du carburant, par contre les aromatiques de structure plus stable que les paraffinés ont une cinétique de combustion plus lente qui se traduit dans les mêmes conditions par des émissions d'hydrocarbures imbrûlés plus importantes [53].

Cette stabilité du noyau aromatique fait que l'on retrouve dans l'échappement une fraction qu'est directement proportionnelle à la teneur du carburant.

Les autres hydrocarbures aromatiques (Toluène, xylènes) sont désalkylés avant de subir le sort du benzène formé, mais on estime que ces hydrocarbures produisent environ 10 fois moins de benzène à l'échappement que le benzène lui même.

II-1-2-2 Effet des taux d'aromatiques sur les émissions NO_x :

Les aromatiques présentent un rapport C/H plus élevé et donc une densité plus importante, cet effet reste peu sensible mais leur chaleur de combustion volumétrique augmente. La température de combustion et par conséquent le niveau des NO_x émis. La figure n° 3 montre l'évolution des NO_x sur un même moteur en fonction du rapport air/carburant pour un alkylat non aromatique et un super aromatique laissant apparaître au maximum d'émission une réduction des teneurs de 20% pour l'alkylat [52].

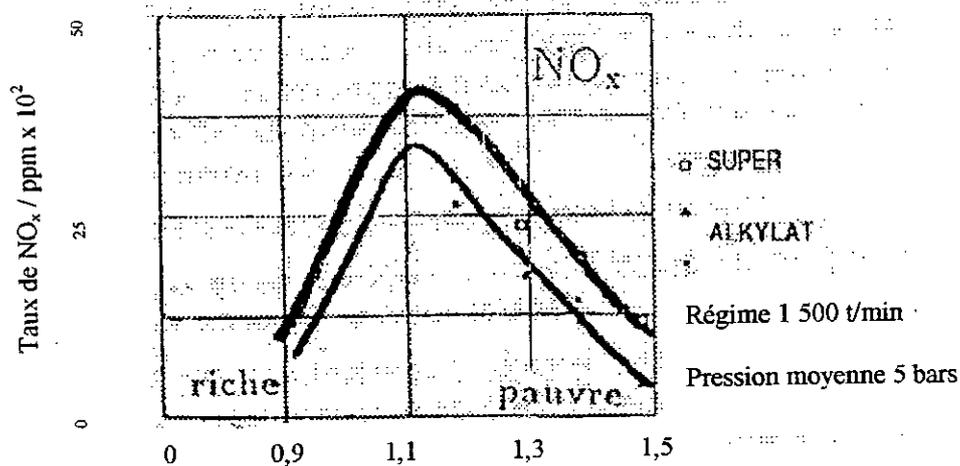


Figure n°3 : Taux de NO_x émis pour 2 compositions en aromatiques

II-1-2-3 Effet du taux d'aromatiques sur les émissions en H.A.P :

Les aromatiques du carburant jouent un rôle dans les émissions à l'échappement des H.A.P, de phénols, et d'aldéhydes aromatiques qui croissent avec les aromatiques alors que le formaldéhyde décroît (figure n°4) [52]. La dépendance des H.A.P à l'égard du taux d'aromatiques dans le carburant varie à la fois avec le type de H.A.P considéré et le type d'aromatique dans le carburant, le benzène a peu d'influence sur les H.A.P formés.

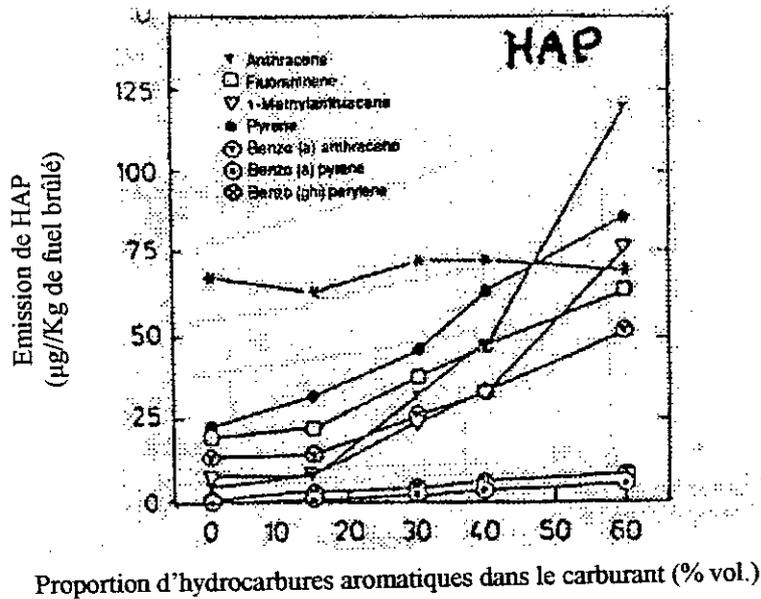


Figure n° 4: HAP émis en fonction du taux d'aromatiques

II-1-2-4 Effet du "misfueling" :

On désigne sous ce terme le fait d'introduire dans le circuit d'alimentation du moteur un carburant mal adapté, par exemple du gaz-oil dans un moteur à allumage commandé.

Il s'agit le plus souvent d'alimenter un moteur équipé de pot catalytique avec du carburant plombé pour des raisons de prix d'achat ou de disponibilité. L'empoisonnement du catalyseur qui en résulte entraîne une perte de son efficacité, et par conséquent une élévation de teneurs en hydrocarbures et en aldéhydes en aval du pot catalytique.

II-1-2-5 Effet de la volatilité du carburant :

La volatilité est une caractéristique très importante pour le fonctionnement des moteurs, elle s'exprime en général par la courbe de distillation et la pression de vapeur Reid (PVR) mesurée à 37,8°C. La volatilité est sans effet sur les émissions en NO_x dans l'échappement ; seules les émissions d'hydrocarbures et de CO augmentent avec la P.V.R.

L'effet principal de la volatilité des carburants concerne les pertes par évaporation du carburant à bord du véhicule, ou lors de son ravitaillement à la station-service. Les pertes au remplissage dépendent de la PVR du carburant distribué et de la température ambiante.

Dans le cas du moteur diesel, les émissions d'hydrocarbures sont relativement faibles, les pertes par évaporation sont quasi nulles du fait de la très faible volatilité du gaz-oil, les pertes par carter sont négligeables, car dans les moteurs diesel, le carburant n'est injecté dans la chambre de combustion qu'à la fin de la phase de compression.

Les émissions d'aldéhydes sont par contre considérablement plus élevées qu'avec les moteurs à essence comme le montre le tableau 13 [52].

Tableau 13 : Les taux d'émissions d'hydrocarbures et d'hydrocarbures oxygénés dans les gaz d'échappement [52]

Polluant	Véhicules Essence	Véhicules Diesel
Aldéhyde et cétone	0,8 g/Kg carburant	1,6 g/Kg carburant
Total hydrocarbures	33 g/Kg carburant	30 g/Kg carburant

Les résultats obtenus sur un même modèle de véhicule en version Diesel et essence sont regroupés dans le tableau 14 [52], ces teneurs sont obtenus en g/essai, teneurs obtenues sur 4,052 Km qui représentent un parcours urbain en 13 minutes avec départ à froid à vitesse moyenne de 18,7 Km/h.

Tableau 14 : Emissions d'Aldéhydes d'un même modèle de véhicules en version diesel et essence [52].

Polluant (mg/essai)	Essence	Diesel
Formaldé 2	175	225
Acétaldé	51	74
Acroléine	30	46
Propionaldéhyde	9	19
Butyraldéhyde	18	25
Crotonaldéhyde	11	19
Benzaldéhyde	63	6
O -Tolualdéhyde	16	{ 2
m -Tolualdéhyde	37	
Autres (métacroléine)	-	5
Total aldéhyde mesurés	410	421

On remarque que le formaldéhyde constitue environ 50% des aldéhydes présents dans les émissions.

Dans le cas du moteur à essence, il est à l'origine de quatre sources principales d'émissions d'hydrocarbures dus principalement à la volatilité du carburant [54] :

- Des pertes par évaporation au niveau du carburant
- Des pertes par évaporation en provenance du réservoir
- Des pertes par les gaz de carter
- D'autres part, les gaz d'échappement du moteur renferment des quantités appréciables d'hydrocarbures que l'on qualifie « d'imbrûlés » jusqu'à 1g/m³. [52]

II-2 EFFET DES CARBURANTS DIESEL :

Pour le cas des carburants diesel, les polluants surveillés sont les mêmes que ceux concernés par les carburants essence, mais il faut y ajouter les particules et les composés organiques extractibles associés, plus spécifiques du moteur diesel.

II-2-1 Effet de la densité et de l'intervalle de distillation :

L'augmentation de densité du gasoil se traduit par un accroissement des émissions de particules [52].

II-2-2 Effet du taux d'aromatiques :

Le taux d'aromatiques du gaz-oil conditionne directement l'indice de cétone, les deux paramètres étant antagonistes, seule l'addition d'additifs « procétone » permet de les découpler. Les hydrocarbures imbrûlés, les particules et la partie extractible augmentent avec le taux d'aromatiques. Les NO_x y sont peu sensibles [52].

II-2-3 Effet de l'indice de cétone :

L'allongement du délai d'allumage provoqué par une chute de l'indice de cétone entraîne une augmentation des émissions d'hydrocarbures imbrûlés, de particules et de CO, les NO_x sont les moins sensibles à l'indice de cétone.

II-3 SOURCE D'EMISSION DE COV A PARTIR D'UN VEHICULE [19]:

L'analyse des pertes par volatilité permet de diviser celles-ci en quatre catégories :

a- Les pertes durant le trajet « Running losses » ;

Les mesures se font par adsorption sur charbon actif. Les conditions de marche du véhicule constituent bien entendu un paramètre important.

b- Les pertes diurnes (« diurnal losses ») ; pendant l'arrêt du véhicule avec moteur arrêté. Les hydrocarbures sont émis par suite de l'augmentation de volume à partir du réservoir de carburant pendant l'ensemble de la journée.

c- Les pertes pendant l'arrêt du véhicule moteur chaud (« hot soal losses»). L'ensemble du véhicule non encore refroidi évacue de la chaleur vers le système de distribution provoquant ainsi des évaporations d'hydrocarbures à partir du réservoir et de la cuve du carburateur.

d- Les pertes au remplissage du réservoir (« refuelling losses ») provoquées par le déplacement de la phase vapeur du réservoir à la suite de l'arrivée du carburant liquide frais.

II-3-1 Techniques de réduction des pertes par évaporation :

Des réductions significatives peuvent être réalisées par des modifications mécaniques relativement simples telles que :

- L'utilisation de réservoirs de carburant sous pression munis de soupapes ;
- La réduction des fuites aux joints ;
- La jonction de la cuve du carburateur et du filtre à air ;
- Une ligne reliant la phase vapeur du réservoir de carburant au carter.

En Californie, les pertes en COV par évaporation ont été réduites sur les véhicules dès 1970 ; certaines des techniques citées ci-dessus ne permettaient cependant plus de satisfaire les contraintes rendues plus sévères [19].

L'utilisation d'une cartouche remplie de charbon actif fut alors adoptée. Cette cartouche est reliée à tous les événements de vapeurs d'hydrocarbures existant à bord du véhicule.

En Suisse le transvasement et le stockage d'essence rejettent quelques 4300 t de COV/an [55].

Les émissions des COV lors du transvasement d'essence dans les stations service sont estimés à :

- Sans récupération des gaz : 2,8Kg/t essence
- Avec récupération des gaz : 0,62 Kg/t essence

En effet les stations service ont également été dotées de dispositif permettant la récupération des gaz lors des différentes opérations, ce qui permet de baisser de manière significative les émissions des COV dans ces sites [55].

CHAPITRE III

ROLES DES HYDROCARBURES DANS LA FORMATION DU BROUILLARD PHOTOCHEMIQUE

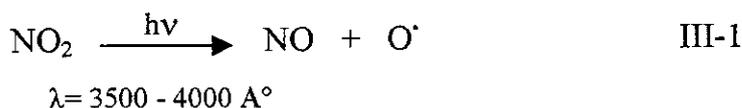
Une fois émis, dilués et dispersés dans l'air ambiant, les polluants atmosphériques subissent généralement des transformations chimiques qui aboutissent entre autres à la formation de nouvelles espèces, les polluants secondaires, ce qui nous permet de distinguer trois types de polluants :

- Les polluants primaires peu réactifs tels que SO_2 , le CO et les particules dont la chimie se réduit aux phénomènes d'adsorption, de catalyse et de dissolution.
- Les polluants primaires très réactifs tels que les oxydes d'azotes NO_x et les hydrocarbures HC qui sous l'effet de radiations solaires UV subissent une série de réactions photochimiques nombreuses et mal connues, qui aboutissent à la production d'un brouillard ou smog dans lequel se trouve des espèces chimiques nouvelles à caractère oxydant; ce sont les polluants secondaires qui constituent la pollution photochimique.

Etant étroitement liée aux conditions météorologiques, la pollution photochimique est fréquente surtout dans les régions ensoleillées.

III-1 LES REACTIONS PHOTOCHIMIQUES :

Les radiations UV qui traversent la couche d'ozone et parviennent au sol sont capables de provoquer une photo-dissociation du dioxyde d'azote NO_2 selon :

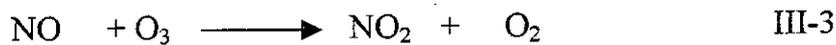


Les atomes d'oxygène formés peuvent réagir sur les molécules d'oxygène selon la réaction :

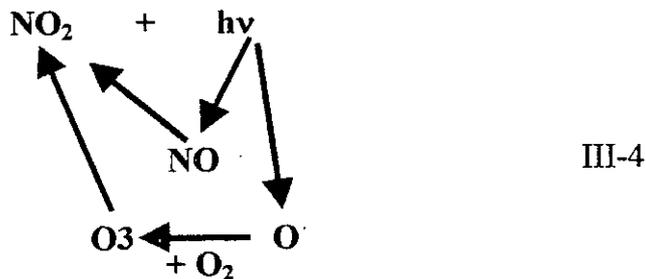


Les réactions (III-1) et (III-2) expliquent donc la présence d'ozone dans la basse atmosphère.

L'ozone ainsi formé réagit rapidement avec le NO formé en réaction (III-1) selon :



Il en résulte un cycle photodynamique que nous illustrons sur la figure ci-dessous



Il en résulte en milieu pas ou faiblement pollué un état d'équilibre de formation et consommation d'ozone qui conduit à des niveaux naturels d'ozone.

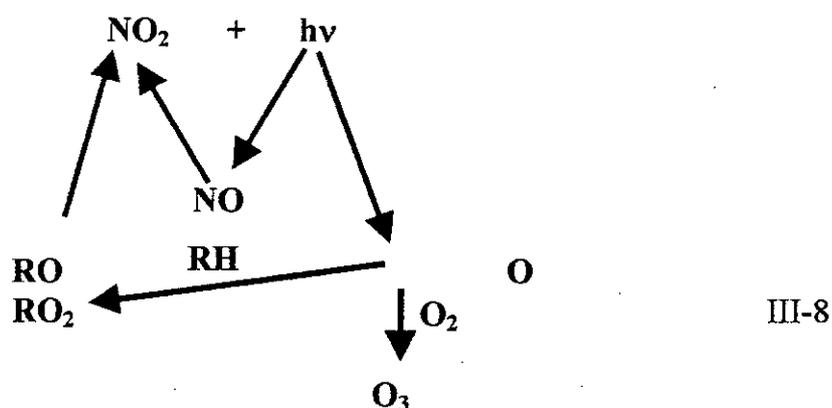
III-2 INTERVENTION DES HYDROCARBURES :

Pour expliquer les fortes teneurs d'ozone observées en milieu pollué, il faut considérer l'intervention d'autres espèces chimiques. On admet de nos jours que les espèces impliquées dans le processus d'oxydation sont les radicaux libres $\text{HO}_2\cdot$, $\text{RO}\cdot$ et $\text{RO}_2\cdot$ qui trouvent, en milieu pollué, leur origine dans la dégradation photochimique des hydrocarbures, plus exactement de composés organiques volatils, sous l'action du radical hydroxyl $\text{OH}\cdot$.

En s'insérant dans le cycle (III-4) les hydrocarbures apportent la modification permettant à O_3 et NO_2 de croître et à NO de décroître :



Dans la réaction (III-7) on estime qu'il peut se former jusqu'à environ 5 fois plus de NO_2 qu'il en soit consommé par photo dissociation [56] et le schéma du cycle des oxydes d'azote en présence d'hydrocarbures sera modifié comme suit :



D'autres réactions radicalaires qui interviennent parallèlement aux réactions précédentes donnent par exemple les radicaux acyle RCO^\cdot , peroxyacétyle RCO-O_2^\cdot et le PAN $\text{RCO-O}_2\text{-NO}_2$ de façon que dans l'ensemble l'aérosol formé contient l'ozone, le NO_2 , les alcools, les aldéhydes, les cétones, les nitrites, les nitrates organiques, l'acide nitrique, le monoxyde de carbone et le P.A.N., qui lui est responsable dans le smog photochimique de l'irritation des muqueuses et des dommages causés à la végétation.

L'action nocive de l'ensemble de ces polluants atmosphériques sur l'homme se manifeste par une grande variété d'effets tels que : les troubles olfactifs, les modifications de morbidité chronique, les intoxications graves et même le décès.

III-3 TYPES D'HYDROCARBURES MIS EN CAUSE :

Dans l'ensemble ce sont les COV qui participent aux réactions d'oxydation du NO en NO_2 ainsi qu'à l'ensemble des réactions photochimiques, seulement l'importance de chaque COV dans la formation d'ozone durant les épisodes de

pollution dépendra essentiellement de sa rapidité de réaction pour former les différentes espèces de radicaux libres (cinétique de réaction), et de la quantité maximale d'ozone formé (mécanisme de réactivité) [57].

III-3-1 Cas des BTEX :

Plusieurs études récentes ayant pour but la mesure des BTEX dans l'air de différentes métropoles dans le monde pendant les différentes saisons de l'année ont montré, l'abondance relativement importante des BTEX en hiver comparée à celle obtenue en été.

En effet, la présence abondante des radicaux OH[•] en période estivale [58] serait à l'origine de la disparition de plusieurs composés chimiques (chemical removal) qui entrent en réaction avec ces radicaux OH[•], c'est le cas du benzène et du toluène dont la durée de vie dans l'atmosphère est de 10 et 1 à 2 jours respectivement [59].

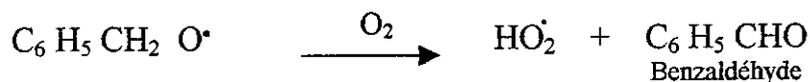
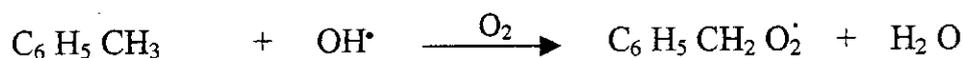
La faible vitesse de disparition ou de déclin du benzène (décline of benzene concentration) par rapport à celle du toluène est due à la différence de réactivité de chaque composant [58]. Dans l'air urbain de Rome la vitesse de réaction du benzène a été estimé à $1,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298 K. Les constantes de vitesse relatives au benzène sont reportées sur le tableau 15 :

Tableau 15: Vitesses de réaction de quelques composés aromatiques (relatives au benzène) à 298K [58].

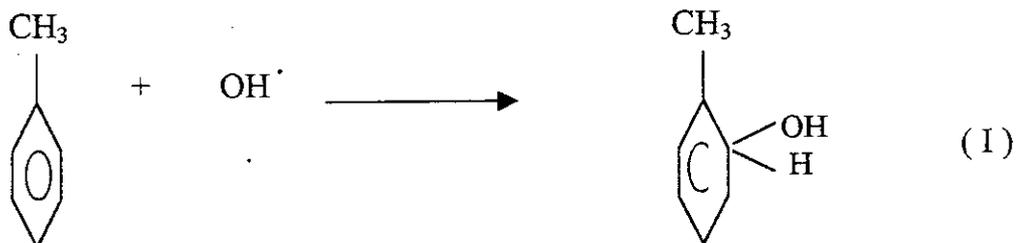
Composé aromatique	benzène	toluène	Ethyl-benzène	p-xylène	o-xylène	m-xylène	Triméthyl-benzène	1,3,5 triméthyl benzène
Vitesse relative de réaction	1	4,8	6,2	9,2	10	17,5	33,0	52,0

III-3-1-1 Mécanisme de réaction du radical OH :

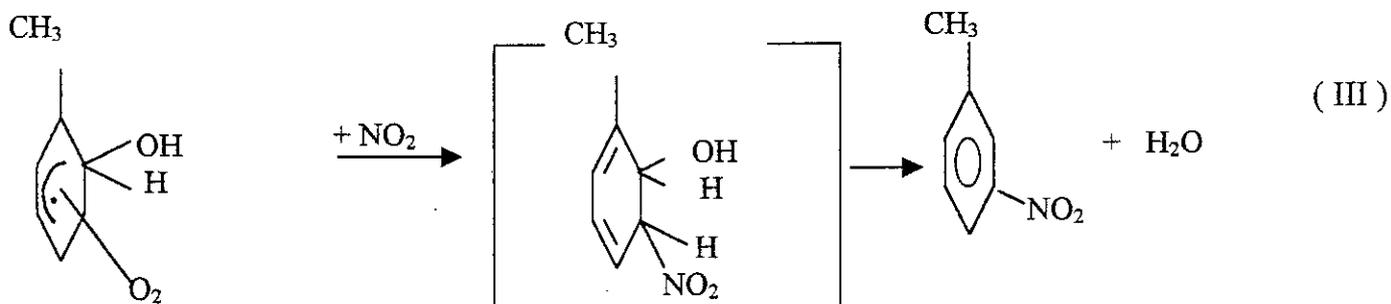
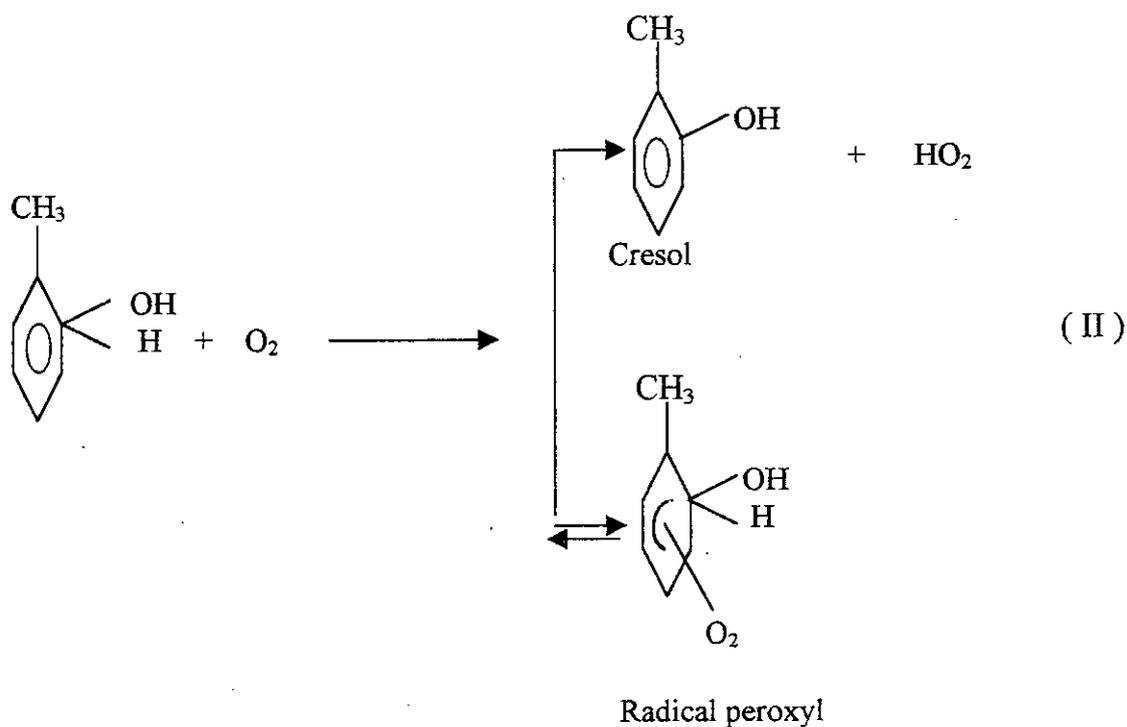
Le radical hydroxyl OH qui est le principal agent oxydant des composés aromatiques réagit selon deux mécanismes: soit par enlèvement d'un hydrogène en fin de chaîne, soit par réaction d'addition sur le cycle; un exemple de ces deux réactions est donné ci-dessous pour le cas du toluène [60].

a- Réaction du radical OH avec le toluène par enlèvement d'hydrogène

b- Addition du radical hydroxyl au toluène



Le produit de cette réaction d'addition (I) peut réagir par la suite soit avec l'oxygène (II) soit avec NO₂ (III)



CHAPITRE IV

NOCIVITE DES BTEX ET DU FORMALDEHYDE

Les gaz d'échappement, les émanations de carburant, les particules de sol soulevées par le trafic et les réactions dans l'atmosphère entre tous ces composés constituent un cocktail extrêmement complexe de substances toxiques comprenant entre autres des particules cancérogènes auxquelles vient s'ajouter un ensemble de polluants secondaires souvent instables et très réactionnels.

L'épidémiologie a largement contribué à la connaissance des risques sanitaires de la pollution de l'air. Outre ses risques respiratoires, la pollution atmosphérique urbaine augmente le risque de cancer de l'arbre respiratoire de l'ordre de 10 à 50% selon les études [61].

Les COV et en particulier les BTEX comptent parmi les substances qui contribuent à l'importance de ce phénomène. Ils sont actuellement utilisés comme des marqueurs biologiques ou bio marqueurs dans le cadre des programmes de surveillance de population à risque. Ces solvants (BTEX) inchangés présentent l'avantage d'être très spécifiques d'une exposition au polluant par inhalation contrairement à certains métabolites qui peuvent être communs à plusieurs polluants ou encore dériver d'une absorption par voie orale suivie d'une rapide bio transformation hépatique

IV-1 LE BENZENE ET SES HOMOLOGUES SUPERIEURS :

Les BTEX possèdent en commun des effets aigus mais ils diffèrent notablement entre eux dans le domaine de la toxicité chronique.

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

- Une atteinte au système nerveux central : fatigues, céphalées, vertiges, faiblesse musculaires, paresthésies (troubles de la sensibilité), altération des fonctions contiguës, insomnies.
- Une irritation des voies respiratoires et des conjonctives oculaires
- Des dermatoses d'irritation dues à l'action de solvant sur les liquides cutanés.

IV-1-1 Benzène :

La voie principale d'exposition au benzène chez l'homme est l'inhalation. Expérimentalement 50% du benzène inhalé est absorbé pour des expositions allant jusqu'à $160\text{-}320\text{ mg/m}^3$ (50 à 100 ppm) pendant plusieurs heures. Il est estimé qu'un adulte respirant dans un air ambiant de 32 mg/m^3 (10 ppm) devrait absorber $7,5\text{ }\mu\text{g/h}$ par voie respiratoire et $1,5\text{ }\mu\text{g/h}$ par voie cutanée [62].

Très lipophile et très faiblement soluble dans l'eau, le benzène est distribué dans les tissus riches en graisse où il subit un métabolisme, il s'agit d'une oxydation sous l'effet d'une enzyme du système cytochrome P-540, les dérivés oxygénés produits, notamment un époxyde et des polyphénols, seraient responsables de la toxicité du benzène [63].

IV-1-1-1 Toxicité chronique du benzène :

La toxicité hématologique par atteinte de la moelle osseuse touche toute les lignées sanguines, et peut se manifester par une anémie, elle est actuellement considérée comme un syndrome préleucémique [64].

Des atteintes de l'immunité humorale ont par ailleurs été décrites pour des expositions au benzène allant de $9,6$ à $22,3\text{ mg/m}^3$ (cas des peintres), aussi que des atteintes de l'immunité cellulaire reliées à la toxicité hématologique

- **Le risque de leucémie**

Des enquêtes épidémiologiques mettent en cause le benzène pour des expositions de plusieurs mois ou plusieurs années à des teneurs atmosphériques de quelques centaines de mg/m^3 , le chiffre de l'OMS est de 4 cas de leucémie par million de personnes exposés une vie entière à 1 mg/m^3 . Le benzène est le seul composant des effluents automobiles considéré comme cancérigène certain chez l'homme [65]. 70 cas de décès par cancer par an sont imputables au benzène dans l'environnement aux états unis estime l'EPA.

Les teneurs potentiellement dangereuses en ambiance de travail sont d'un tout autre ordre de grandeur, en effet les teneurs ponctuelles sont très importantes notamment dans l'enceinte de parkings souterrains en raison de l'évaporation. Le remplissage des réservoirs est à l'origine d'expositions courtes mais élevées de

benzène. Chez les professionnels (mécaniciens) l'interdiction du nettoyage des mains ou des pièces mécaniques à l'essence devrait être fortement rappelée.

Plusieurs études épidémiologiques en milieu de travail sont présentées dans la littérature [66, 67, 68, 69], elles exposent largement la relation exposition-effets aux concentrations rencontrées aussi bien en milieu de travail (production et distribution de produits pétroliers) que pour les expositions faibles de l'environnement.

En définitive, concernant les teneurs dans l'environnement, les teneurs atmosphériques généralement décelées peuvent paraître relativement faibles, mais le benzène est associé à de nombreux polluants dont les effets à long terme sont mal connus, notamment en termes de propriétés motrices de la cancérogenèse.

Il ne faut pas oublier que la pollution urbaine est multifactorielle est que la conjugaison plomb-benzène est à priori inquiétante au plan d'effets hématologiques ou cytogéniques.

IV-1-2 Les effets chroniques du toluène et des xylènes :

Le toluène et les xylènes n'ont pas d'effet hématologique et ne provoquent pas au contraire du benzène de leucémie

IV-1-2-1 Le toluène :

L'absorption du toluène se fait essentiellement par voie respiratoire, le toluène se distingue dans les tissus riches en graisse et s'accumule dans le tissu nerveux, il subit au niveau du foie une oxydation du groupe méthyle pour former l'acide benzénique

L'élimination se fait principalement au niveau des urines sous forme d'acide hippurique (60-70%), le toluène non métabolisé est éliminé dans l'air exhalé (15-20%) [70]. La toxicité chronique se résume principalement à un syndrome psycho-organique décrit chez des typographes et des imprimeurs : troubles de la mémoire, de la concentration et diminution des performances intellectuelles.

IV-1-2-2 Les xylènes :

Comme pour le toluène l'absorption des xylènes se fait surtout par voie respiratoire. Au bout de dix (10) minutes, 65% de la quantité inhalée est absorbée. La voie principale de métabolisation (95%) est l'oxydation des groupes méthyles entraînant la formation d'acide méthylbenzoïque dans le foie. L'élimination pulmonaire représente 3 à 6 % de l'élimination totale

La toxicité chronique des xylènes est comparable à celle du toluène : syndrome psycho-organique et dermatose d'irritation chronique.

IV-2 Nocivité des aldéhydes :

IV-2-1 Effets sur les êtres humains :

La caractéristique particulière des propriétés physiologiques des aldéhydes et plus particulièrement du formaldéhyde et de l'acroléine, est leur action d'irritation sur les muqueuses de l'œil, du nez, de la gorge et sur la peau.

Le formaldéhyde est un puissant irritant, le seuil absolu de son odeur se situe selon les individus entre 0,06 et 12 mg/m³ [71], en revanche, le seuil d'irritation varie selon les déterminations qui ont pu être faites entre 10 et 90 ppb, les concentrations de l'ordre de 2 à 3 ppm sont nettement déplaisantes et pour un niveau de 4 à 5 ppm la tolérance peut être admise pendant 1 à 30 mn par certaines personnes mais pas par d'autres.

On a pu montré la forte baisse de la capacité d'odorât, une irritation oculaire, une forte irritation des yeux et des muqueuses respiratoires chez des personnes exposés (comparés à un groupe non exposé) [72]

Les réactions d'irritation cutanée n'apparaissent de façon certaine qu'au contact directe de solution contenant du formaldéhyde chez environ 5% des sujets selon l'OMS [71]

Le CIRC, L'OMS, l'OSHA et l'EPA ont classé depuis 1987 le formaldéhyde comme probablement cancérigène pour l'homme. Les principaux cancers étudiés chez les sujets exposés au formaldéhyde par inhalation concernent l'appareil respiratoire et la cavité buccale, le cerveau, la prostate, la vessie, l'appareil digestif, ainsi que les leucémies et les maladies de Hodgkin [73].

IV-2-2 Effets sur les animaux :

A des concentrations nettement plus élevées que celle que l'on rencontre dans les phénomènes de pollution atmosphérique, des expériences montrent que les fonctions respiratoires peuvent être affectées. L'effet se traduit par un accroissement de la résistance respiratoire de l'animal et une décroissance de la vitesse de respiration. Des concentrations de 20 à 80 ppm aboutissent à des oedèmes et des hémorragies dans les poumons et les fluides des cavités pleurales et péritonéales [74]

Deux études effectuées en 1980 et 1981 ont montré que le formaldéhyde était cancérigène chez le rat exposé à des concentrations de 14,3 ppm et 5,6 ppm pendant 30 mois [70] de plus, le formaldéhyde est mutagène chez une grande variété d'organismes (levures, drosophile...)

IV-2-2 Effets sur les végétaux :

Certaines espèces végétales sont particulièrement sensibles aux aldéhydes et montrent des agressions très sévères après exposition à des concentrations relativement élevées de divers aldéhydes, mais aux concentrations où on rencontre les aldéhydes dans la pollution atmosphérique, ces attaques sont à peine sensibles. Il convient ici de faire particulièrement attention au fait que les aldéhydes sont accompagnés dans le brouillard oxydant de nombreux autres produits, dont le pouvoir phytotoxique peut être beaucoup plus élevé que celui des aldéhydes eux mêmes.

CHAPITRE V

TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE

V-1 TECHNIQUES DE PRELEVEMENT DES BTEX :

Les BTEX font partie de la famille des COV et sont prélevés généralement de manière identique, or il n'existe pas de méthode universelle pour le dosage des COV in situ, on doit les prélever et les piéger pour effectuer ultérieurement les analyses au laboratoire. Toutefois les techniques d'échantillonnage dépendent de l'origine du polluant à prélever, de sa nature physico-chimique, et de sa probable concentration [75].

Les dispositifs de prélèvement sont de trois types : Prélèvement d'air complet, pièges cryogéniques, et les adsorbants solides. Ces derniers sont de deux types, courte et longue durée et sont préconisés pour l'échantillonnage des BTEX [76].

V-1-1 Prélèvement d'air complet :

Cette technique est largement utilisée pour les mesures d'hydrocarbures de poids moléculaires faibles ou moyens. Les récipients de prélèvement utilisés sont des sacs plastiques (souvent en Teflon, Tedlar, ou en Tedlar aluminisé), des ampoules en verre ou des bouteilles métalliques "canisters" [77]. Les sacs plastiques sont utilisés uniquement dans le cas où le niveau de pollution est élevé, de l'ordre du mg.m^{-3} [78] les échantillons sont analysés ultérieurement par chromatographie en phase gazeuse par injection directe de quelques cm^3 sans préconcentration à l'aide d'une seringue [79].

V-1-2 Captage cryogénique :

Il consiste à piéger les composés organiques sur lit de billes de verre puis de charbon actif, l'ensemble est maintenu à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ environ dans de l'azote et de l'oxygène liquide [80]. Les composés organiques sont récupérés ultérieurement par distillation sur paroi froide. La sensibilité est de l'ordre de $0,1$ à 1 mg.m^{-3} dans l'hypothèse d'une analyse directe des condensats par CPG, elle est nettement meilleure s'il on veut envisager une extraction des COV par solvant (1 à $10\mu\text{g.m}^{-3}$) [81].

L'inconvénient majeur de cette méthode est l'existence en grande concentration des oxydants atmosphériques comme l'ozone ou le dioxyde d'azote qui forment des réactions parasites (artefacts) avec les composés prélevés, de plus le processus conduit à la condensation de grandes quantités d'eau et de CO₂ dont la présence affecte la résolution de la colonne chromatographique [82].

V-1-3 Prélèvement par adsorption :

La méthode est largement utilisée, et bénéficie d'une large expérience dans le domaine d'atmosphère de travail [83]. On distingue deux techniques d'adsorption :

L'adsorption passive (par diffusion) et l'adsorption active (dynamique), cette dernière est préconisée pour l'échantillonnage des BTEX.

a- Adsorption active:

La technique de prélèvement par adsorption active sur support solide qui est utilisée essentiellement pour les composés organiques $\geq C_6$, est bien adaptée à la détermination des BTEX. Le principe de la technique est le suivant :

A l'aide d'une pompe à débit constant, les gaz ou les vapeurs sont aspirés puis retenus par la surface de certains solides appelés adsorbants (figure n° 5).

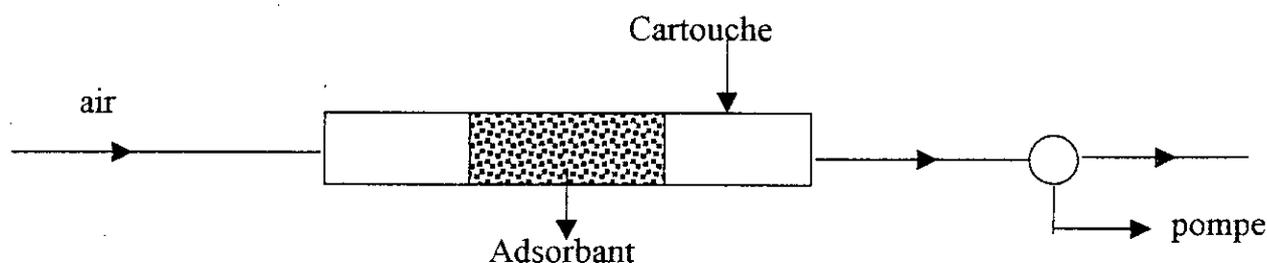


Figure n°5 : Principe de piégeage des constituants organiques dans l'air sur une cartouche d'adsorbant.

On réalise ainsi une concentration de l'échantillon prélevé à condition de connaître exactement le volume pompé ainsi que la durée de pompage, ainsi, seul les polluants seront transportés au laboratoire après fixation sur le piège. Pour que les mesures soient quantitatives il faut que la quantité ou le volume d'air pompé soit suffisant pour détecter les composés recherchés sans arriver au volume de perçage,

volume au delà duquel, à une concentration donnée il y a risque de perte d'échantillon des composés les plus volatils (les moins retenus) [84]

b- Adsorption passive :

L'air à analyser est mis au contact d'un adsorbant, par diffusion ou perméation de l'analyte. Une quantité déterminée est ainsi collectée, le débit de l'échantillonnage passif est faible de telle manière à avoir une diffusion lente.

Les échantillonneurs passifs sont soit sous forme de badge (badge sampler) muni d'un disque de charbon actif, soit sous forme de tube ayant une surface collectrice petite et un chemin de diffusion long.

L'application de cette technique intéresse uniquement l'intérieur des locaux, l'hygiène industrielle, et les zones où la concentration en polluants est élevée (mg.m^{-3})

V-1-3-1 Les adsorbants :

Les adsorbants sont classés en trois catégories : les adsorbants organiques (polymères poreux), les adsorbants inorganiques et les charbons actifs

a- Les adsorbants inorganiques

Ils comprennent: le silica gel, l'alumine, et l'alumino-silicate de magnésium (Florisil).

Ils ont une affinité pour les composés organiques polaires. Leur affinité pour l'eau qui désactive rapidement l'adsorbant limite leur utilisation dans l'adsorption des composés organiques volatils et par conséquent les BTEX

b- Les adsorbants organiques :

Appelés aussi carbone graphitisé, ce sont des adsorbants faibles désorbables par voie thermique [85]. Ils comprennent : Le tenax (oxyde de 2,4 diphenyl-p-phénylène), et le XAD (copolymère de styrène divinyl benzène).

En raison de son caractère hydrophobe et de sa grande stabilité thermique (jusqu'à 370°C) [83], le tenax s'avère le polymère de choix pour la collecte des composés à grande ou à moyenne volatilité et ceci pour des concentrations inférieures au ppb [86]. Le tenax est aussi préconisé pour le prélèvement de courte durée < à 3 heures [87], enfin les échantillons prélevés sur tenax sont

stables au minimum 72 heures à condition de les conserver au frais (+4°C) et à l'abri de la lumière [33].

c- Les charbons actifs :

Les charbons actifs d'origine végétale sont des absorbants forts, ils sont largement utilisés pour la concentration et le stockage des composés organiques volatils et sont généralement désorbables par solvant, ils sont apolaires et présentent une faible affinité pour l'eau, le charbon actif est de plus bien adapté aux échantillonnages de moyenne et de longue durée (8 à 24 heures) [88].

V-1-4 Adsorption-désorption par solvant :

Dans la recherche et le dosage des BTEX dans l'air, la désorption ou l'extraction par solvant est largement utilisée. Des tests comparatifs utilisant plusieurs solvants tels que le pentane, le méthylène chlorure, le chloroforme et l'éther indiquent une nette préférence pour le carbone disulfure CS₂ comme solvant d'extraction [87,89] et ceci pour les raisons suivantes [90]:

- La désorption par le CS₂ est rapide et efficace vis à vis des composés apolaires.
- C'est un produit pur avec une faible tendance pour la formation d'impuretés tels que les peroxydes.
- Le temps de rétention du CS₂ est court dans la majorité des colonnes chromatographiques.
- La réponse du détecteur à ionisation de flamme FID est faible par rapport au CS₂, ce qui permet de minimiser son effet de masquage pour certains composés très légers.

V-1-4-1 L'extraction :

L'extraction consiste à introduire l'adsorbant (charbon actif) dans un flacon de 2ml auquel on rajoute 0,5 à 2 ml de solvant d'extraction, en effet le volume ajouté est fonction de la masse de l'adsorbant [91, 92], le flacon est rebouchée et est soumis à des occasionnelles agitations. Toutes les études qui traitent de l'extraction par solvant et plus particulièrement par le CS₂ [92, 93, 94], s'accordent sur le fait que trente

minutes d'extraction sont largement suffisantes. D'autres part l'utilisation de très petites quantités de solvant est conseillée car la concentration par évaporation de l'extrait peut donner des pertes très significatives des composés à analyser [88]. La pression de vapeur du CS₂ étant élevée (275 mmHg à 20°C), il y a possibilité d'évaporation de ce dernier durant et après l'extraction.

L'avantage de l'extraction par solvant, est que seulement une quantité de l'extrait est analysée, ceci permet de refaire l'analyse plusieurs fois afin d'optimiser la concentration de l'analyte, d'autre part les extraits peuvent être conservés au delà d'une semaine dans un réfrigérateur [95, 89].

Une fois l'extraction terminée, une quantité connue de l'extrait est ensuite analysée par CPG.

V-1-5 Adsorption-désorption thermique :

La technique de désorption thermique la plus utilisée est la technique « purge and Trap » ou encore la « Thermal desorption and cold Trap » (TCT) [81, 96, 97] :

L'air est prélevé à température ambiante à l'aide d'une pompe à travers des tubes (en verre ou en acier inoxydable) de 7 à 11 cm de longueur et de 4mm de diamètre interne. Les tubes sont remplis d'adsorbant, il s'agit souvent du tenax. Ils sont ensuite désorbés par une brutale variation de température (désorption thermique flash). Les composés désorbés sont reconcentrés par cryogénie dans un piège auxiliaire appelé cryotrap. Finalement le chauffage en éclair (flash heating) durant quelques secondes du cryotrap conduit à une injection rapide de tous les COV adsorbés dans la colonne chromatographique.

Les avantages de cette technique sont nombreux :

- Elle permet le prélèvement d'un volume suffisamment grand à faible concentration
- La technique jouit d'une grande sensibilité (des niveaux < au ppm) [98]
- L'élimination du pic du solvant qui risque de masquer les composants les plus légers qui ont des faibles temps de rétention.

La technique présente également des limites à savoir :

- L'adsorption doit être efficace lors du prélèvement, mais doit également relâcher les polluants très vite lors du chauffage.
- La vapeur d'eau dont une partie est fatalement piégée par l'adsorbant est très perturbatrice en analyse GC-MS [99]
- L'analyse ne peut être faite qu'une seule fois pour un prélèvement donné.

V-1-6 Méthodes de dosage en continu des BTEX :

Il existe une grande variété d'appareils équipés de détecteurs permettant une mesure globale ou spécifique des COV. Des appareils utilisant des détecteurs associés à des colonnes chromatographiques, permettent une mesure qualitative et quantitative de composés spécifiques en continu ou semi-continu, mais leur utilisation sur site s'avère beaucoup plus difficile en raison des opérations délicates d'adaptation au site, de calibrage, et de maintenance.

Parmi les nouvelles techniques qui permettent de mesurer et de contrôler la pollution par les BTEX en continu in situ, nous citons la réalisation par le groupe "Environnement S.A" (France) d'analyseurs spécifiques au BTEX.

Le principe de cet analyseur consiste en une séparation préalable des différents composés par CPG et détection par ionisation de flamme, l'échantillonnage est automatique et continu avec des cycles de mesures de 15 ou 30 minutes.

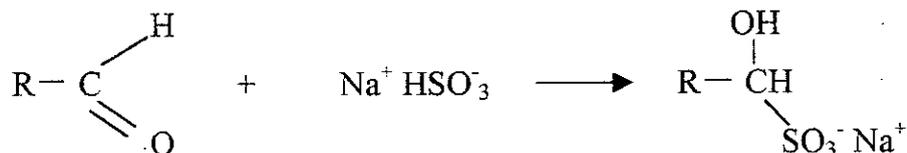
V-2 METHODES DE DOSAGE DES ALDEHYDES :

L'étude analytique des divers aldéhydes a fait l'objet de plusieurs travaux portant sur les gaz d'échappement des véhicules, essence et diesel et sur l'air ambiant. Dans les chambres d'irradiation simulant le smog photochimique, des méthodes plus ou moins sensibles ont été développées pour le dosage du formaldéhyde, des aldéhydes totaux et de l'acroléine.

Il s'agit principalement d'analyse par spectrophotométrie.

V-2-1 Méthode au bisulfite de sodium :

Cette méthode est basée sur la réaction suivante :



La formation d'un composé d'addition avec le bisulfite est une réaction caractéristique des aldéhydes et de certaines cétones.

D'autres polluants comme le SO₂, les alcools et les acides organiques volatils ne donnent pratiquement pas d'interférences. L'air à analyser est barboté directement à un débit de 1 à 3 l/mn dans une solution de bisulfite à 1%.

En respectant les valeurs de pH appropriés, les aldéhydes sont déterminés par simple titrage iodométrique de la solution de bisulfite. Cette méthode a été largement utilisée dans les milieux professionnels, mais elle n'est pas suffisamment sensible pour le dosage en milieu ambiant. Par ailleurs on signale qu'en milieu aqueux, le bisulfite est un excellent réactif de captage pour les aldéhydes légers, mais son efficacité est moindre dans la rétention des aldéhydes lourds ou des cétones [100].

V-2-2 Méthode au MBTH :

Dans cette méthode les aldéhydes aliphatiques sont piégés dans une solution de methyl-3 benzothiazolone-2 hydrozone (MBTH).

En présence de chlorure ferrique et d'acide sulfonique il se forme un complexe stable de couleur bleue susceptible d'un dosage colorimétrique par spectrophotométrie à $\lambda = 628$ nm.

L'air est échantillonné directement dans le réactif (MBTH) et la limite de détection est de l'ordre du ppb.

Il y a peu d'interférences, les seuls substances pouvant gêner, étant non gazeuse ou insolubles dans l'eau.

L'inconvénient majeur de cette méthode est dû au coefficient d'absorption moléculaire qui est différent pour chaque aldéhyde.

La détermination simultanée des aldéhydes totaux exprimée en HCHO devient ainsi incertaine, car, la réponse dépendra des proportions relatives à des types d'aldéhydes présents dans l'échantillon.

Ainsi, et pour les mesures à l'air ambiant, riche en formaldéhyde, on a suggéré un facteur de correction se rapprochant le plus des teneurs réelles.

La méthode est appliquée avec succès dans l'étude des aldéhydes dans l'air ambiant, dans les gaz d'échappement essence et diesel et dans les chambres expérimentales simulant le smog photochimique [101].

V-2-3 Méthode à l'acide chromotropique :

(Dosage du formaldéhyde)

La méthode à l'acide chromotropique (4,5 dehydroxy-2,7 naphthalène disulfonique acide) est la méthode de choix pour le dosage du formaldéhyde dans les échantillons de l'air ambiant, des émissions de véhicules, des émissions de procédés de combustion et des incinérateurs.

Le dosage consiste à faire réagir le formaldéhyde avec l'acide chromotropique en milieu acide sulfurique pour obtenir un complexe de coloration violette avec un maximum d'absorption par spectrophotométrie à $\lambda = 580$ nm

La méthode est simple, rapide et très sensible. L'échantillon d'air peut être barboté dans l'eau, dans une solution d'acide chromotropique-acide sulfurique.

L'absorption du formaldéhyde dans l'eau seule n'est pas totale. L'utilisation d'un seul barboteur atteint approximativement un taux de collecte de 80%. Avec deux barboteurs en série, on peut atteindre une efficacité de 95%. Dans ce cas la limite de détection est supérieure à 0,1 mg HCHO/ml de solution

L'absorption directe du formaldéhyde dans l'acide chromotropique est plus performante, la limite de détection est en outre 10 fois plus importante que celle obtenue par barbotage dans l'eau [102].

PARTIE
PARTIE

EXPERIMENTALE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE VI

METHODOLOGIE

Ce chapitre est consacré à la description de la méthodologie de travail adoptée pour l'évaluation de la pollution par les BTEX et le formaldéhyde à Alger-Centre et sa banlieue.

Divers aspects liés au choix des sites de prélèvements, au mode de collecte d'échantillons d'air et à leur analyse y seront présentés :

VI-1 SITES DE PRELEVEMENT DES BTEX :

Dans le but d'évaluer le niveau de pollution par les BTEX au niveau du grand Alger et afin d'approcher de manière significative les niveaux d'exposition des citoyens aux polluants sus-cités, nous avons sélectionné trois sites de prélèvement d'air (S_1, S_2, S_3), qui tiennent compte aussi bien de l'intensité des émissions en polluants et de leur transport que de leur impact sanitaire.

Les sites ainsi choisis sont représentatifs des micro environnement où peuvent évoluer les citoyens. Il s'agit de site urbain de proximité, de site urbain de fond, et de site de banlieue

a- Site urbain de proximité :

Ce type de site intéresse l'étude de la pollution à proximité du trafic routier. C'est le cas du site S_1 , implanté au niveau de la compagnie maritime d'affrètement (CEMAT) au niveau du boulevard Colonel Amirouche à Alger-Centre. Le poste de prélèvement se trouve à 3 mètres de haut du sol et à 1 mètre environ en retrait de la voie de circulation. Cette dernière fait l'objet d'un trafic routier très dense (environ 14000 véhicules/j) au régime ralenti, ainsi que d'une forte affluence de population résidente et piétonne (déplacement quotidiens, activités commerciales, arrêts de bus...etc).

Il s'agit en outre d'une rue de type "canyon" où la dispersion des polluants n'est pas favorisée.

b- Site urbain de fond :

Le site S_2 situé à Kouba (vieux Kouba) est un site résidentiel qui surplombe le centre ville d'Alger. A l'inverse du site S_1 , ce site n'est pas directement influencé par les émissions du trafic routier.

En ce site le poste de mesure est implanté sur un balcon à six mètres du sol.

c- Site semi-rural

Il s'agit du site S_3 dans la ville de Reghaia située à 30Km à l'Est d'Alger. Dans cette zone peu urbanisée, le poste de prélèvement est implanté dans la cité « El Wanchariss » ex cité DNC.

Par rapport au grand Alger, ce site peut être considéré comme étant un site de périphérie

VI-2 SITES DE PRELEVEMENT DU FORMALDEHYDE :

Pour l'évaluation de la pollution atmosphérique par le formaldéhyde dans la ville d'Alger deux sites de prélèvements (F_1 et F_2) ont été retenus :

- **Site F_1 de proximité**

Ce poste de mesure est implanté au niveau du Centre des Oeuvres Universitaires situé sur le boulevard colonel Amirouche à environ 100m du poste S_1 où a lieu le prélèvement des BTEX.

Il se trouve à 3m de haut et à 1m en retrait de la circulation automobile. Comme le poste S_1 , ce site est caractérisé par un trafic routier dense et une grande affluence piétonnière.

- **Site F_2 urbain de fond**

Le deuxième poste est localisé au niveau du quartier « Hai Ennasr » à Kouba. Ce site est peu exposé aux émissions du trafic routier et possède une bonne ventilation naturelle. Il peut ainsi être considéré comme étant représentatif de la pollution urbaine de fond.

A titre illustratif nous présentons sur la figure n°6 la localisation des différents sites de prélèvement des BTEX et du formaldéhyde.

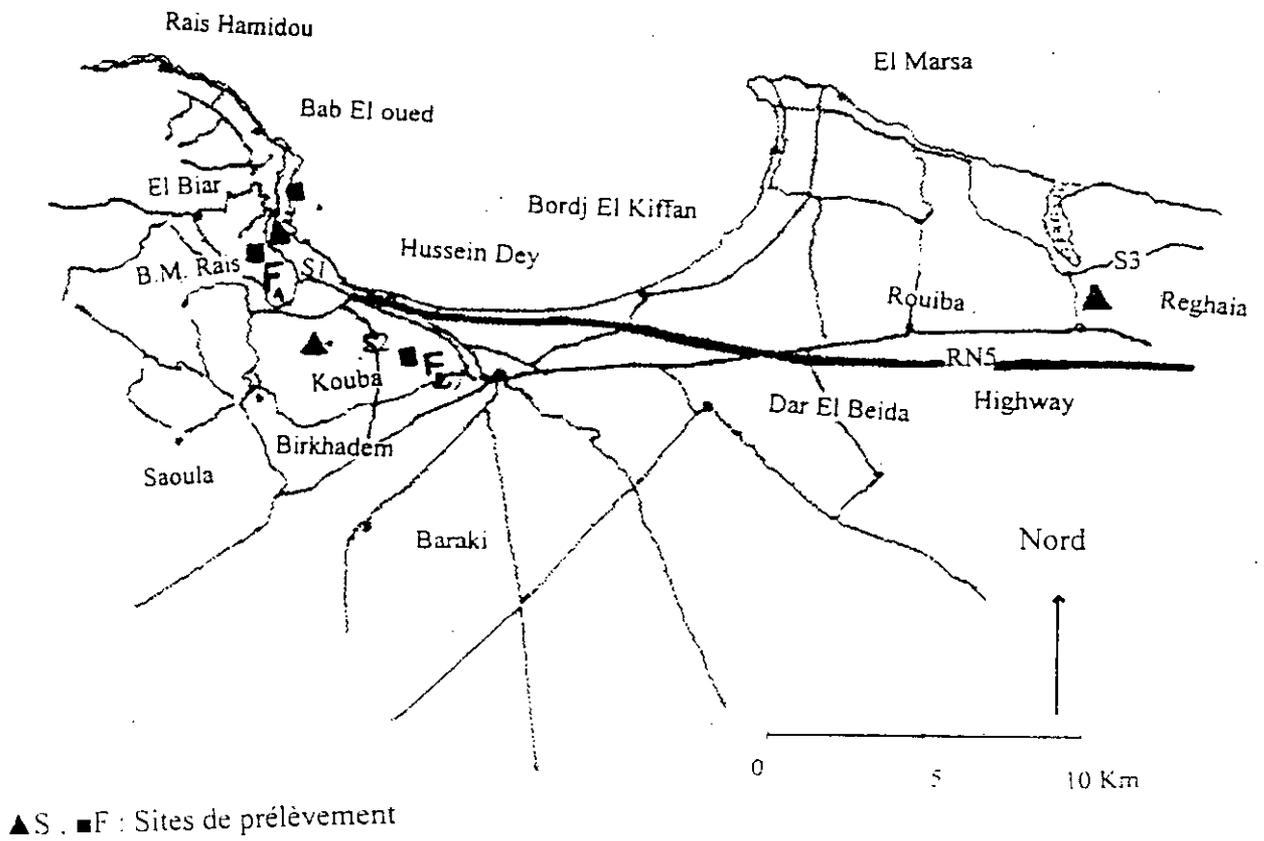


Figure n° 6: Localisation des différents sites de prélèvement des BTEX et du formaldéhyde

VI-3 PRELEVEMENT ET ANALYSE DES COV ET BTEX :

Pour l'identification des COV et l'évaluation de la pollution par les BTEX, les échantillons ont été prélevés selon la technique d'adsorption sur support solide, le tenax et le charbon actif.

VI-3-1 Prélèvement des COV :

VI-3-1-1 Adsorption des COV sur tenax et désorption thermique :

Pour accéder à la majorité des hydrocarbures semi-volatils présents dans l'air ambiant d'Alger, les échantillons ont été prélevés sur des cartouches en verre de 7cm de longueur et de 6mm de diamètre interne, contenant 150mg de tenax de firme Supelco répartis sur deux lits de 100 et 50mg.

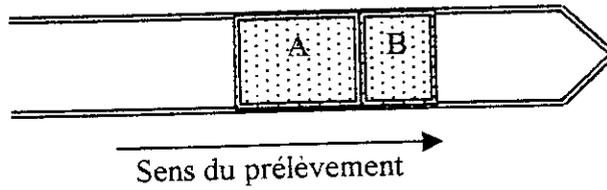
La cartouche est reliée à une pompe d'aspiration d'air portable et rechargeable de la firme « SKC » permettant de prélever l'air à un débit constant de 0,2 l/min. La durée du prélèvement est de 2 heures.

Après prélèvement, les cartouches sont désorbées en laboratoire pour identification des COV sur une unité de désorption thermique (TDU Supelco) couplée à un chromatographe en phase gazeuse de type Hewlett-Packard qui est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un spectromètre de masse de type ITD 80 Finningan

VI-3-1-2 Adsorption des BTEX sur charbon actif-désorption par solvant :

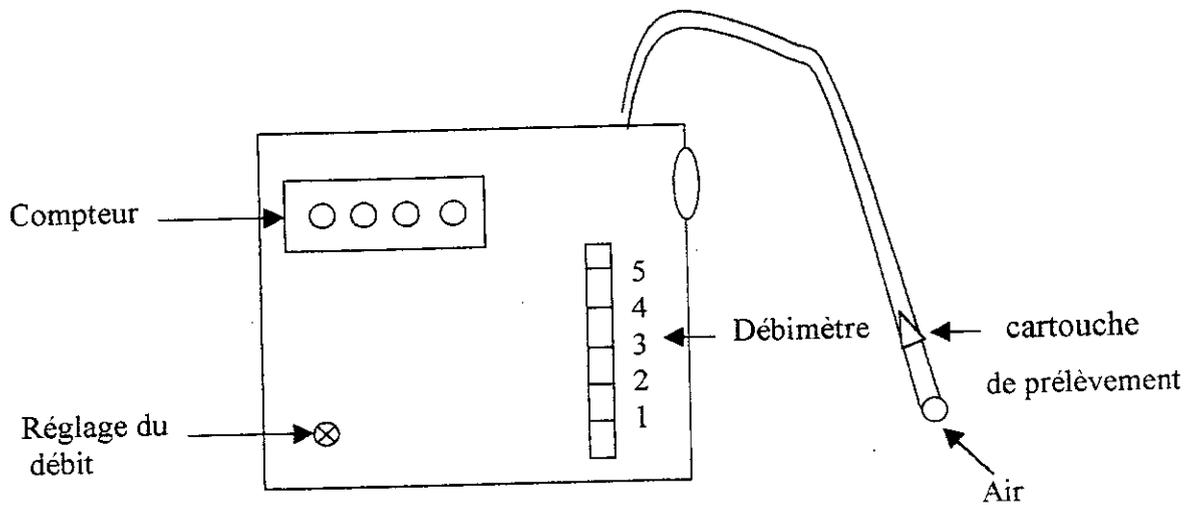
Pour l'analyse quantitative des composés organiques mono aromatiques BTEX, les prélèvements d'air ont été effectués dans des cartouches en verre Supelco de 7cm de longueur et de 6mm de diamètre interne garni de 150mg de charbon actif d'origine végétale à base de noix de coco « coconut », de granulométrie 20/40 mesh.

L'air est prélevé à un débit de 1l/min à l'aide d'une pompe de type « SKC ». 480l d'air sont ainsi prélevés pendant une durée de 8heures. Le schéma du dispositif de prélèvement des échantillons d'air est représenté par la figure n°7.



Zone A et B :
100 et 50mg de charbon actif

Cartouche de piégeage



Pompe de prélèvement

Figure n°7 : Dispositif de prélèvement des BTEX (cartouche + pompe)

Après chaque prélèvement, les cartouches sont hermétiquement rebouchées et conservées jusqu'à leur analyse à + 4°C .

VI-3-2 Traitement et analyse des échantillons :

Après prélèvement, les composés piégés par les deux lits de charbon actif sont séparément désorbés avec 1ml de sulfure de carbone CS₂.

Après 30 minutes de désorption sous agitation intermittente, les extraits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Le chromatographe utilisé est de type GowMach, série 600, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

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

- Colonne capillaire 5% BP siloxane.
- Longueur de la colonne : 40m, ϕ int : 0,32 mm
- Quantité injectée : 5 μ l
- Programmation de température : Injection à 40°C durant 1 minute puis montée jusqu'à 150°C à 2°C/min.
- Gaz vecteur (Azote) : 0,4 bar
- Gaz de flamme (H₂ + O₂) : 0,7 et 1,15 bar respectivement
- Température de l'injecteur : 300°C
- Température du détecteur : 300°C
- Mode splitage : split

La détermination quantitative des BTEX se fait par la méthode à l'étalon interne. Le solvant d'extraction contient ainsi une quantité connue d'étalon interne, le cyclooctane, déterminée après plusieurs essais à 0,01 μ l/ml de CS₂.

La procédure expérimentale, les gammes est les courbes d'étalonnage ainsi que la méthode de calcul sont données en Annexe.

VI-4 PRELEVEMENT ET DOSAGE DU FORMALDEHYDE :

Le formaldéhyde présent dans l'air ambiant a été collecté à l'aide d'une ligne d'échantillonnage que nous présentons en figure n°8. Ce dispositif se compose de :

- Un entonnoir orienté vers le bas
- Un porte filtre muni d'un filtre Whatman de 47 mm de diamètre pour la rétention des poussières
- Un flacon barboteur en verre fritté de 30 ml de volume
- Un débitmètre à air, et une pompe d'aspiration

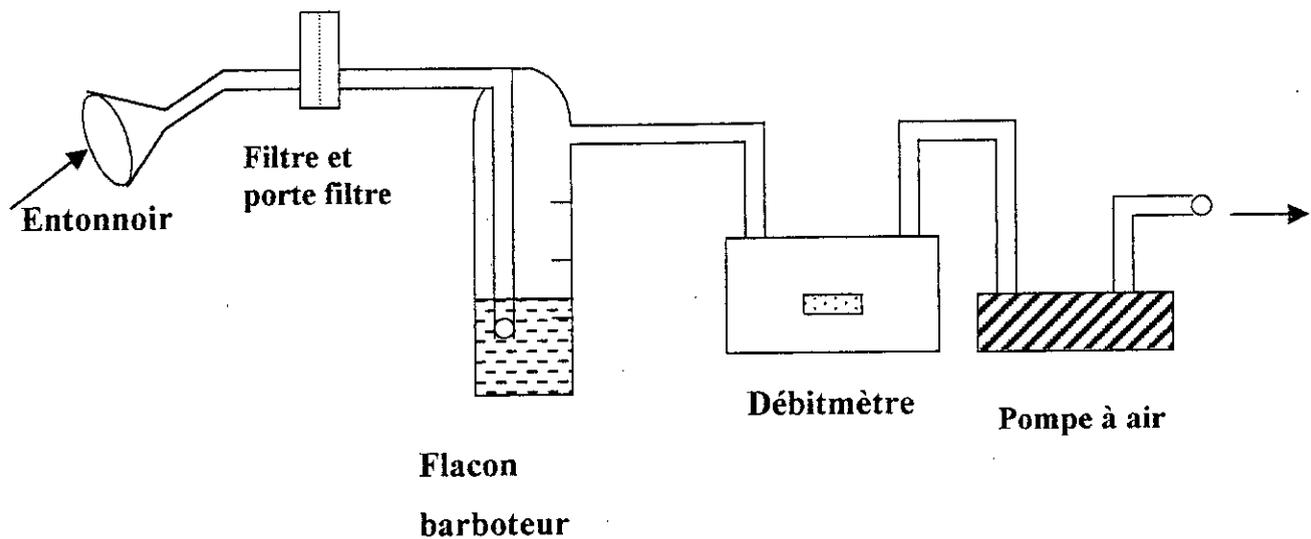


Figure n°8 : Dispositif de prélèvement du formaldéhyde

Comme déjà mentionné au chapitre V, l'absorption directe du formaldéhyde dans l'acide chromotrope dissous dans l'acide sulfurique concentré est 10 fois plus sensible que dans le cas de l'adsorption dans l'eau distillée. C'est pour cette raison que nous avons opté dans notre étude pour ce mode d'adsorption. En effet, l'air ambiant est aspiré à un débit fixe de $1\text{l}/\text{mn}$, le formaldéhyde est alors absorbé par le réactif contenu dans le barboteur où le verre fritté favorise le contact intime entre le gaz et la solution absorbante et permet une meilleure rétention du formaldéhyde. La couleur violette du mélange réactionnel se développe durant le prélèvement.

Celui-ci est effectué durant la journée entre 8h et 16 heures.

L'échantillonnage s'étale sur une durée de 6 à 8 heures

Une fois prélevés et retenus en solution les échantillons sont dosés au laboratoire par spectrophotomètre à 580 nm à l'aide d'un spectrophotomètre de type Milton Roy Spectronique 1201

Les dosages nécessitent au préalable l'établissement d'une courbe d'étalonnage. La teneur est alors exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air.

La méthode de dosage détaillée ainsi que les courbes d'étalonnage sont présentées en Annexe.

CHAPITRE VII

RESULTATS & DISCUSSION

VII-1 ETUDE DES COV DANS L'AIR AMBIANT D'ALGER-CENTRE :

Afin d'identifier les composés organiques volatils présents dans l'air ambiant d'Alger, des mesures ont été effectuées durant le mois de novembre 1996 au site de proximité S₁. A titre comparatif les échantillons d'air ont été prélevés sur deux types d'adsorbant à savoir le tenax et le charbon actif.

a- Prélèvement sur tenax :

Les prélèvements d'air ont été effectués en matinée de 8h00 à 10h00 en période de circulation intense.

L'analyse de ces échantillons par GC-MS a révélé la présence d'un très grand nombre de composés organiques volatils parmi lesquels plus de 50 composés ont pu être identifiés. Nous présentons à titre d'exemple en figure n°9 le chromatogramme GC-MS d'un échantillon d'air prélevé à Alger.

Abondance

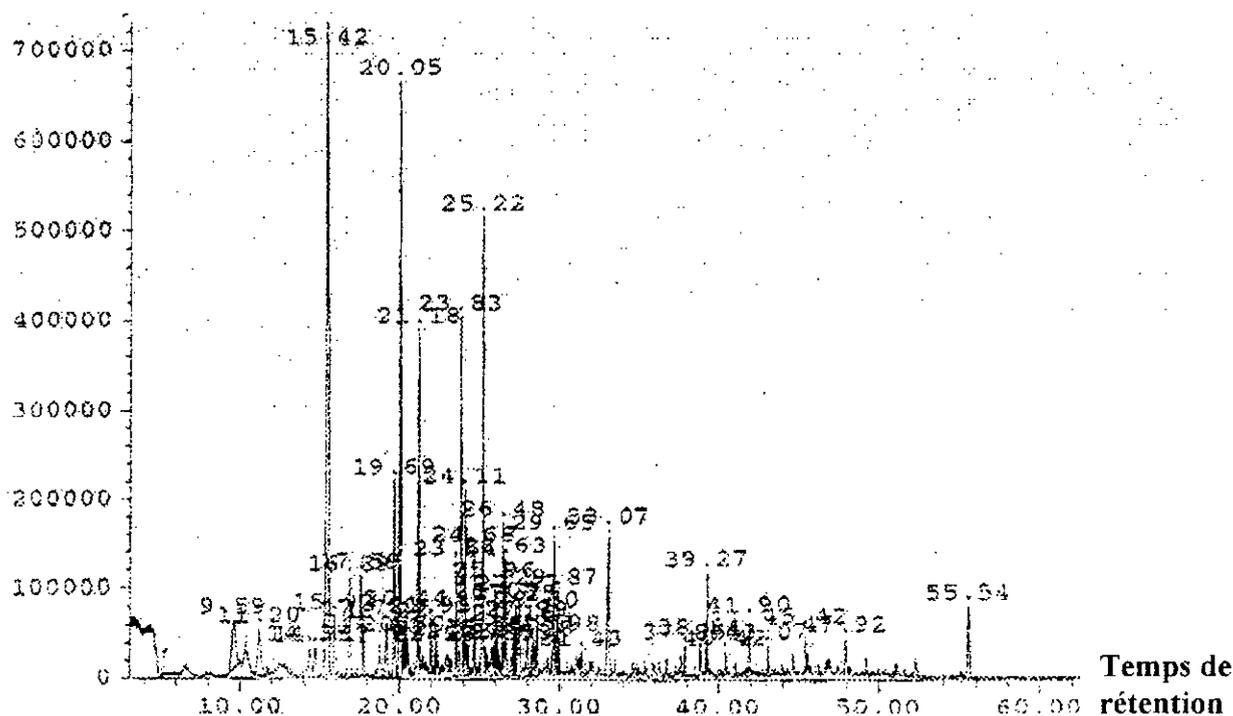


Figure n°9: Chromatogramme GC-MS des COV détectés dans un échantillon d'air prélevé à Alger

Dans le tableau 16 nous résumons la nature chimique des composés identifiés.

Tableau 16: Les composés organiques volatils C₆ - C₁₆ détectés à Alger-Centre (Prélevés sur tenax)

Cyclohexane	Octanal
2,3,4-triméthyl pentane	1-limonène
4-méthyl nonane	1,2,3-triméthylbenzène
Heptane	Acide hexanoïque
Toluène	1-propénylbenzène
Octane	1,4-diéthylbenzène
Héxaméthyltrisiloxane	1-méthyl-2-propylbenzène
1,2-éthylcyclobutanol	1-éthyl-3,5 diméthylbenzène
Ester butylique	Phénol
4-méthyl-octane	2-éthyl, 1-4-diméthylbenzène
1,2-méthyl-acétate-butanol	4-éthyl, 1-2-diméthylbenzène
Ethylbenzène	1-éthyl, 2-4-diméthylbenzène
(m+p)xylène	Nonanal
2,5-diméthyl-nonanal	Acide héptanoïque
1-butanol, 3-méthyl-acétate	1,2,3,5-tétraméthylbenzène
o-xylène	Dodécane
Héptanal	Décane
α-pinène	2-butyltétrahydro-thiophène
Benzène 1-méthyléthylbenzène	Acide butanoïque hexylester
Propylbenzène	2-méthyl, 3-hydro-acide propanoïque
1-éthyl-1,2méthylbenzène	Pentadécane
1,2,4-triméthylbenzène	1,2-acide-diméthylbenzènedicarboxyl
1-éthyl-1,3 méthylbenzène	Héxadécane
1,3,5-triméthylbenzène	1,2 acide benzènedicarboxyl, diéthyl
1-éthyl-1,3-méthylbenzène	1H-Indène, 2,3-dihydro-1,1,3-triméthyl
1,2- acide benzènedicarboxyl, dibuthyl	Acide acétique-hexylester

L'examen de ce tableau nous permet de faire les observations suivantes :

- L'ensemble des COV identifiés appartient à la classe C₆-C₁₆ des hydrocarbures. Parmi ces composés on relève une très forte proportion en hydrocarbures aromatiques monocycliques, soit 19 HAM.
- Le toluène est dans tous les échantillons prélevés le composé majoritaire

- Les composés plus légers que le C₆ ainsi que le benzène n'ont pas été détectés lors de cette analyse. Le tenax n'est pas l'adsorbant idéal pour ces composés. N'étant que faiblement retenus, il peut y avoir des pertes lors de la conservation des échantillons.
- Les espèces d'hydrocarbures retrouvés à Alger sont généralement attribuées aux émissions du trafic routier. Plusieurs études effectuées dans d'autres métropoles du monde [103, 104, 105] rapportent des compositions similaires à celles obtenues à Alger. Nous présentons à titre d'exemple sur le tableau 17 les concentrations et pourcentages des différents composés non méthaniques retrouvés dans la ville de Sidney au Harbour Tunnel [106]
- Deux mono terpènes ont été identifiés, il s'agit du limonène et de l' α -pipène. Ce sont des hydrocarbures insaturés de formule générale (C₅H₈)_n que l'on trouve dans les émissions issues de la végétation. La présence de ces deux composés dans l'air peut avoir deux origines :
 - Elle est soit le résultat d'une réaction secondaire dans le moteur lors de la combustion.
 - Elle peut aussi provenir de la libération de ces deux composés par les arbres qui longent de part et d'autre le Boulevard Colonel Amirouche.

Des études récentes sur les COV effectuées dans la ville d'Athènes ont montré que le limonène souvent présent dans l'air ambiant est particulièrement réactif dans la formation de l'ozone [107, 108].

**Tableau 17: Concentration et composition des hydrocarbures non
méthanique dans le tunnel de Harbour à Sidney (octobre-
novembre 94) [106]**

Hydrocarbures	Concentration (ppbv)	Composition (% p/p NMHC)
	Moy.	Moy.
Ethane	44,1	2
Ethylène	150,3	6,3
Propane	67,4	4,4
Propène	83,2	5,2
Ethyne	73,5	6,7
1-Butane	31,3	2,7
n-Butane	45,8	3,9
trans-2-Butène	8,4	0,7
1-Butène	12,2	1,0
i-Butène(2-méthylpropene)	20,0	1,7
cis-2-Butène	6,6	0,6
Cyclopentane	2,3	0,2
i-Pentane	60,3	6,4
Propyne	8,3	0,5
n-Pentane	23,4	2,5
1,3-Butadiène	13	1,1
C ₅ insaturés	26,7	2,8
Méthylcyclopentene	7,8	1,0
Cyclohexane	3,3	0,4
2-Méthylpentane	21	2,6
3-Méthylpentane	13,1	1,7
n-Hexane	12,6	1,6
C ₆ insaturés	16,7	2,1
C ₇ cycloalcanes	3,7	0,5
2,4-diméthylpentane	2,5	0,4
Méthylcyclohexane	3,7	0,5
2-+3-méthylexane	15,8	2,3
n-Heptane	4,6	0,7
Benzène	45,4	5,2
1-octane	2,0	0,3
Toluène	68,6	9,3
Ethylbenzène	8,6	1,3
(m+p) xylène	31,3	4,9
o-xylène	11,7	1,8
1,3,5-triméthylbenzène	2,2	0,4
(m+p) éthyltoluène	7,2	1,3
o-éthyltoluène	2	0,4
1,2,4-triméthylbenzène	6,3	1,1
Composé identifiés		91,5

Moy.: Moyenne

ppbv : partie par billion en volume

b- Prélèvement sur charbon actif :

L'analyse par GC-MS des échantillons d'air prélevés sur charbon actif, a révélé l'existence de 25 composés dont 15 ont pu être identifiés.

Nous présentons en figure n°10 le chromatogramme GC-MS d'un échantillon collecté sur charbon actif. Les chromatogrammes de la fragmentation par spectroscopie de masse de certains HAM identifiés sont représentés en annexe.

Dans le tableau 18 nous résumons la nature chimique des composés identifiés.

Tableau 18: Composés organiques volatils prélevés sur charbon actif identifiés par GC-MS

Méthylbenzène	1-méthyl-3-propylbenzène
Ethylbenzène	2-éthyl-1,3-diméthylbenzène
1,3-diméthylbenzène	4-éthyl-1,2-diméthylbenzène
Xylène	Dodécaméthyl-cyclohexasiloxane
1,4-diméthylbenzène	Dodécaméthyl-pentasiloxane
1,2-diméthylbenzène	1,2-benzènedicarboxilique acide, bis (2-méthyl propyl) ester
1,2,4-triméthylbenzène	Docosane
1-éthyl-3-méthylbenzène	1,2-benzènedicarboxylique acide, dicyclohexyl ester

Il s'agit là aussi majoritairement de composés aromatiques monocycliques. Comme dans le cas de l'analyse précédente, le benzène n'est pas identifié et ce malgré la variation répétée des conditions opératoires d'analyse. En effet plusieurs auteurs préconisent pour l'analyse des HAM par GC-MS l'utilisation d'un solvant autre que le CS₂ [81], ce dernier ayant pour effet de masquer une grande partie des composés les plus volatils de faible temps de rétention.

Conclusion

A la lumière des résultats obtenus sur ces essais il convient de dire que l'association de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse constitue une technique analytique très fiable pour l'identification des COV.

Toute fois le nombre d'hydrocarbures piégés sur le tenax est environs deux fois et demi supérieur à celui obtenu sur charbon actif, de ce fait, le tenax est de loin l'adsorbant de choix pour l'identification des COV, en particulier pour les COV non aromatiques. L'utilisation de la technique de désorption thermique qui malheureusement n'est pas facilement accessible en Algérie, améliore dans tous les cas les performances de l'identification chromatographique des COV.

Enfin cette étude préliminaire nous a permis, pour la première fois, d'avoir une idée plus ou moins précise de la composante organique volatile présente dans l'atmosphère d'Alger.

Ainsi, l'air ambiant de la ville est contaminé par un grand nombre de composés organiques dont certains, les BTEX, sont nuisibles et très réactifs et qu'il s'agira maintenant d'en déterminer la teneur atmosphérique.

VII-2 ETUDE DES TENEURS ATMOSPHERIQUES EN BTEX :

VII-2-1 Chromatogrammes GC des BTEX :

Pour tester la pureté du charbon actif, nous avons procédé à une extraction à blanc de l'adsorbant contenu dans les cartouches de prélèvement. L'analyse de ces extraits (figure n°11) montre que le charbon actif est exempt de toute impureté.

La capacité de rétention des BTEX est mise en évidence par l'analyse de deux lits de la même cartouche de prélèvement. Nous présentons à titre d'exemple en figure n°12 et 13 les chromatogrammes des deux lits de deux échantillons d'air prélevés à Alger-Centre (site S₁).

Pour l'identification des composés et leur temps de rétention, nous avons enregistré le chromatogramme GC-FID d'une solution étalon composée de benzène, toluène, éthylbenzène, métaxylène, paraxylène et orthoxylène (figure n°14 et tableau 19).

Ces essais et d'autres nous ont permis de faire les observations suivantes :

La composition des chromatogrammes obtenus lors de l'analyse des deux lits de charbon actif montre que la majeure partie des BTEX est piégée sur le premier lit. Seuls quelques composés, les plus volatils se retrouvent à faible teneur aussi dans le second lit.

D'autres part, la comparaison des temps de rétention des différents pics obtenus sur les chromatogrammes des échantillons d'air prélevés à Alger et ceux des BTEX dans la solution étalon permet l'identification de ces derniers.

On constate par ailleurs que les isomères méta et para-xylène ne sont pas séparés. Ce phénomène est assez bien connu, en analyse par chromatographie. Ces isomères sont mal séparés sur les colonnes usuelles [109].

Pour une séparation stricte, des colonnes spécifiques sont nécessaires. Toutefois et pour les besoins de l'étude, une telle séparation n'est pas nécessaire.



Figure n° 11 : Chromatogramme d'un extrait à blanc de charbon actif

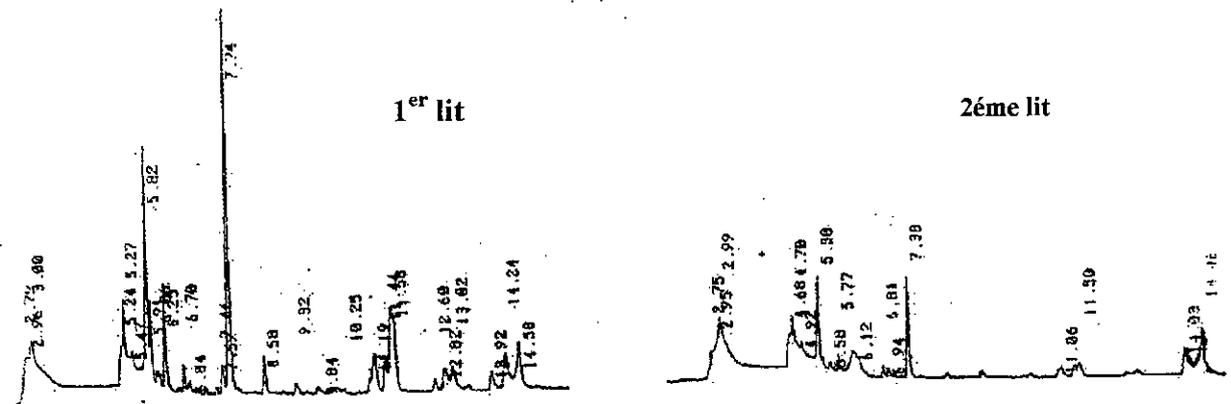


Figure n°12 : Chromatogramme GC d'un échantillon d'air prélevé le 18.05.98 à Alger-Centre

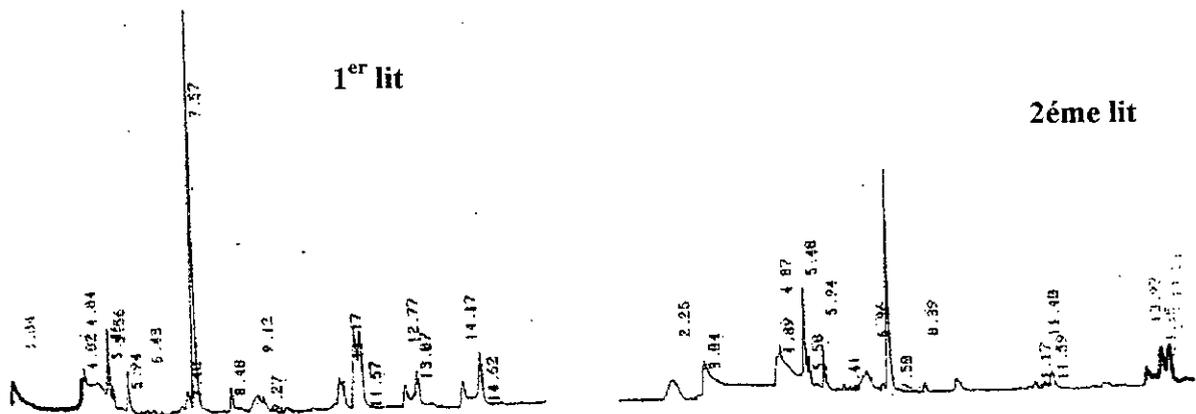


Figure n°13 : Chromatogramme GC d'un échantillon d'air prélevé le 02.06.98 à Alger-Centre

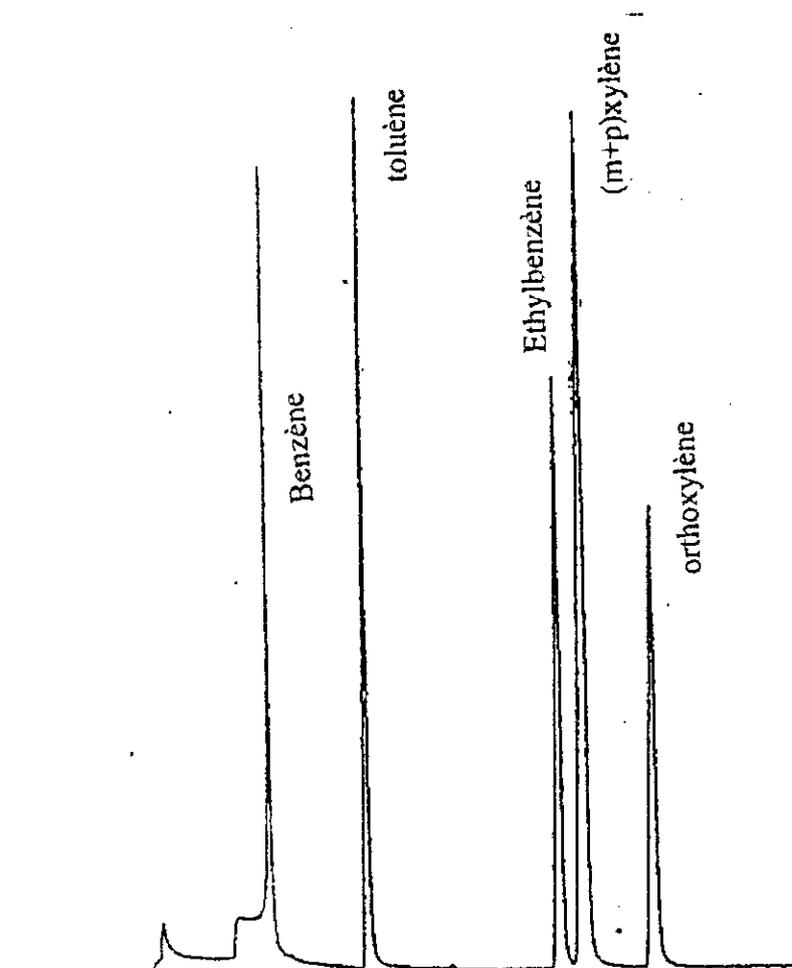


Figure n°14 : Chromatogramme de la solution étalon des BTEX

Tableau 19: Temps de rétention (T_R) du mélange étalon

Composés	benzène	toluène	éthylbenzène	(m+p)xylène	orhoxylène
$T_R(\text{min})$	5,80	7,50	11,20	11,56	13

VII-2-2 Evolution journalière des BTEX :

L'étude des BTEX sur les trois sites d'Alger, Kouba et Reghaia (resp. S₁, S₂ et S₃) a été effectuée sur une durée de six mois de décembre 97 à août 98. Ces campagnes de mesures nous ont permis de collecter et d'analyser une quarantaine d'échantillons.

L'étude quantitative montre que les teneurs atmosphériques varient d'un jour à un autre et d'un site à un autre. Les fluctuations s'expliquent par l'influence des facteurs météorologiques, mais surtout par la variation de la densité du trafic routier. Nous présentons en figure n°15a,b,c,d,e les variations temporelles et spatiales des teneurs atmosphériques en BTEX.

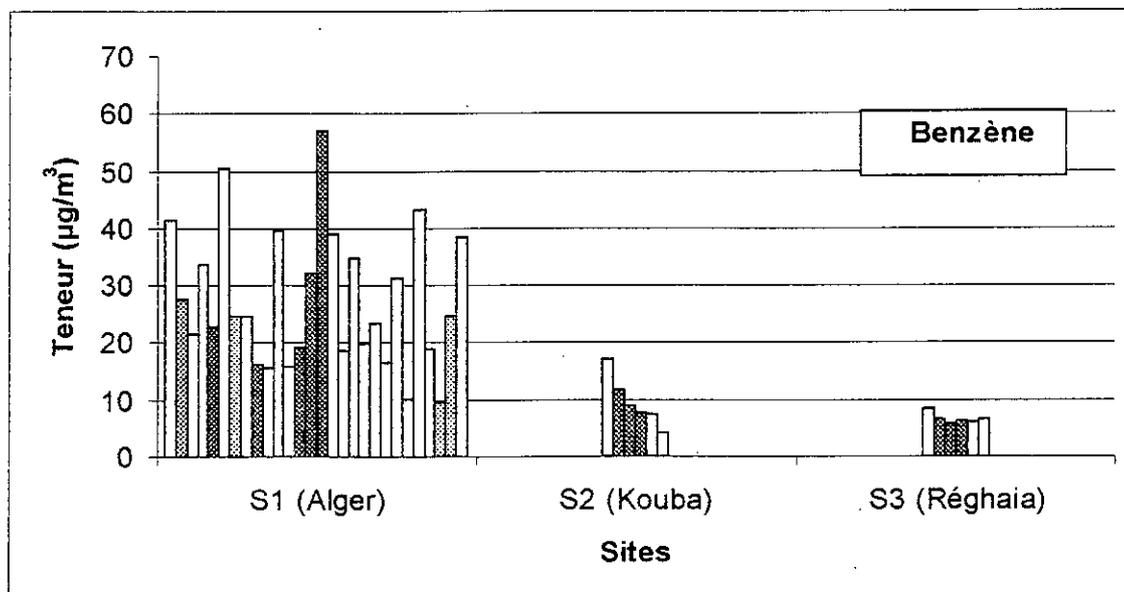


Figure n°15a : Variation des teneurs atmosphériques en benzène

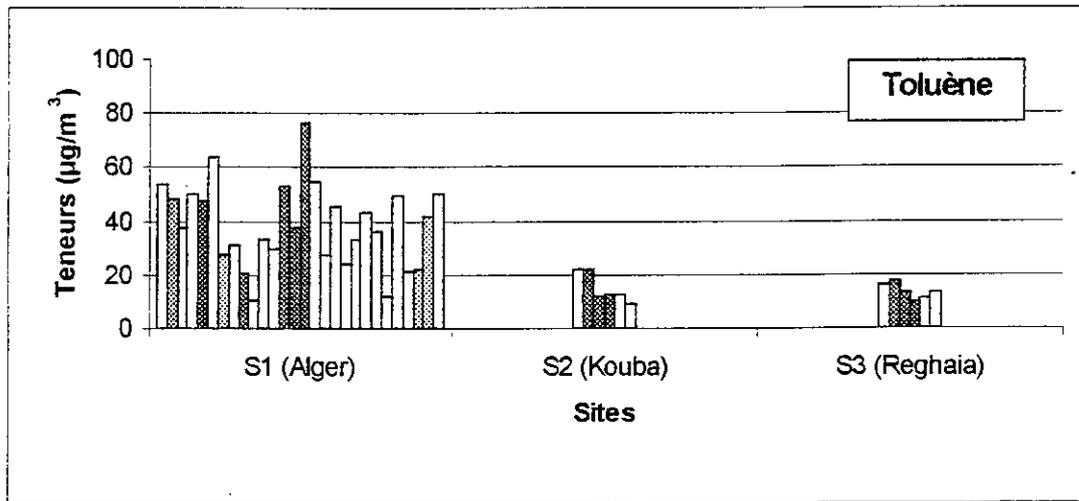


Figure n° 15b : Variation des teneurs atmosphériques en toluène

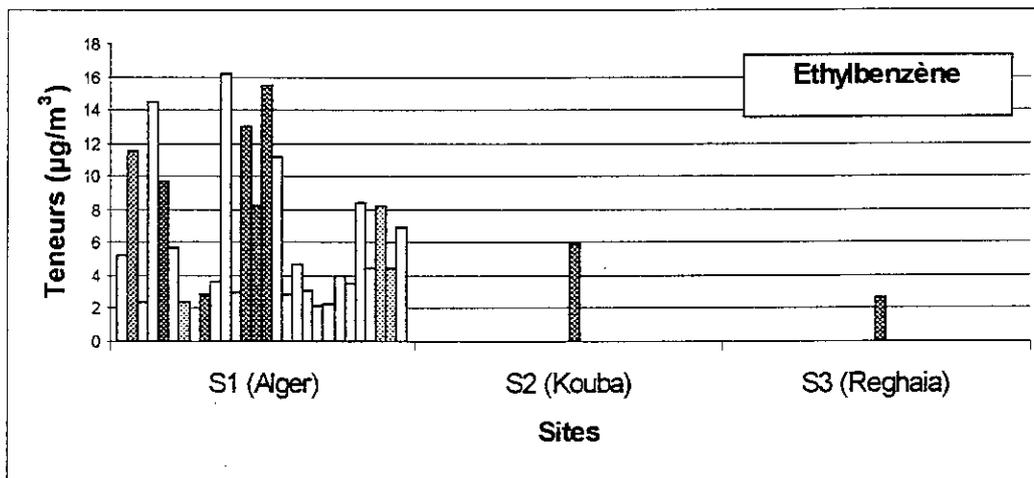


Figure n° 15c : Variation des teneurs atmosphériques en éthylbenzène

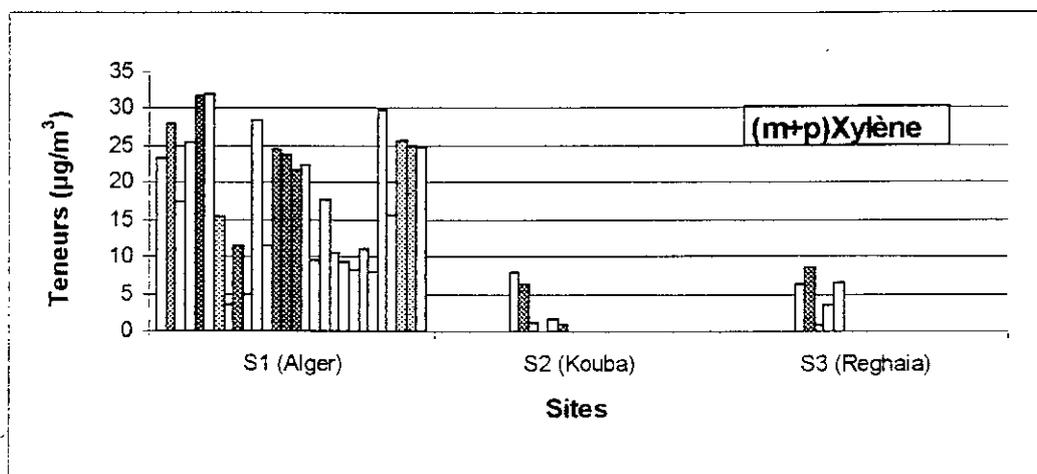


Figure n° 15d : Variation des teneurs atmosphériques en (m+p) xylène

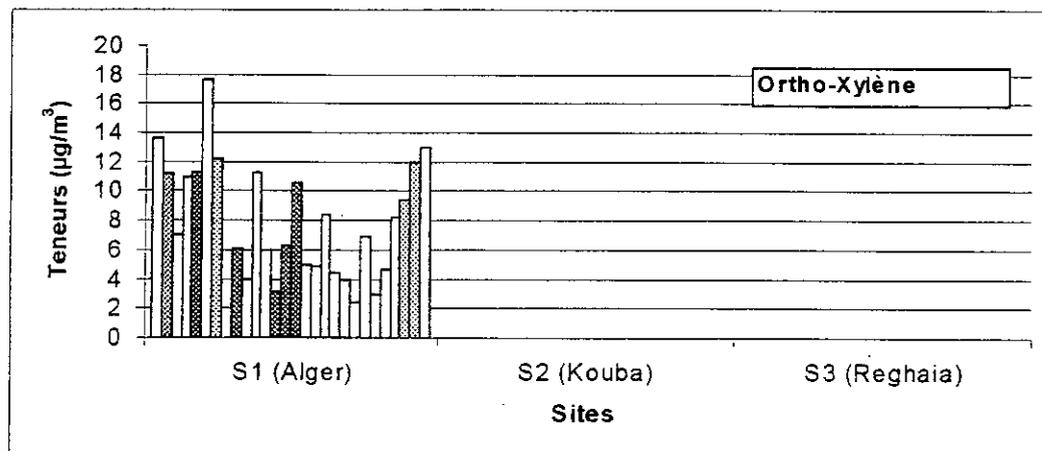


Figure n° 15e : Variation des teneurs atmosphériques en ortho-xylène

Les figures montrent que dans tous les prélèvements, le toluène est le composé majoritaire. Le benzène est en seconde position sauf dans le cas de certains prélèvements où la teneur en (m+p) xylène est plus élevée que celle du benzène.

l'examen des profils d'évolution journalière des BTEX (figure n° 16) montre que pour un même site (cas de la ville d'Alger où le nombre de prélèvement est assez élevé), ces composés fluctuent parallèlement. Ils évoluent pratiquement dans le même sens et augmentent ou diminuent ensemble dans la majorité des jours étudiés. Ceci traduit le fait que ces composés proviennent de la même source polluante, le trafic routier.

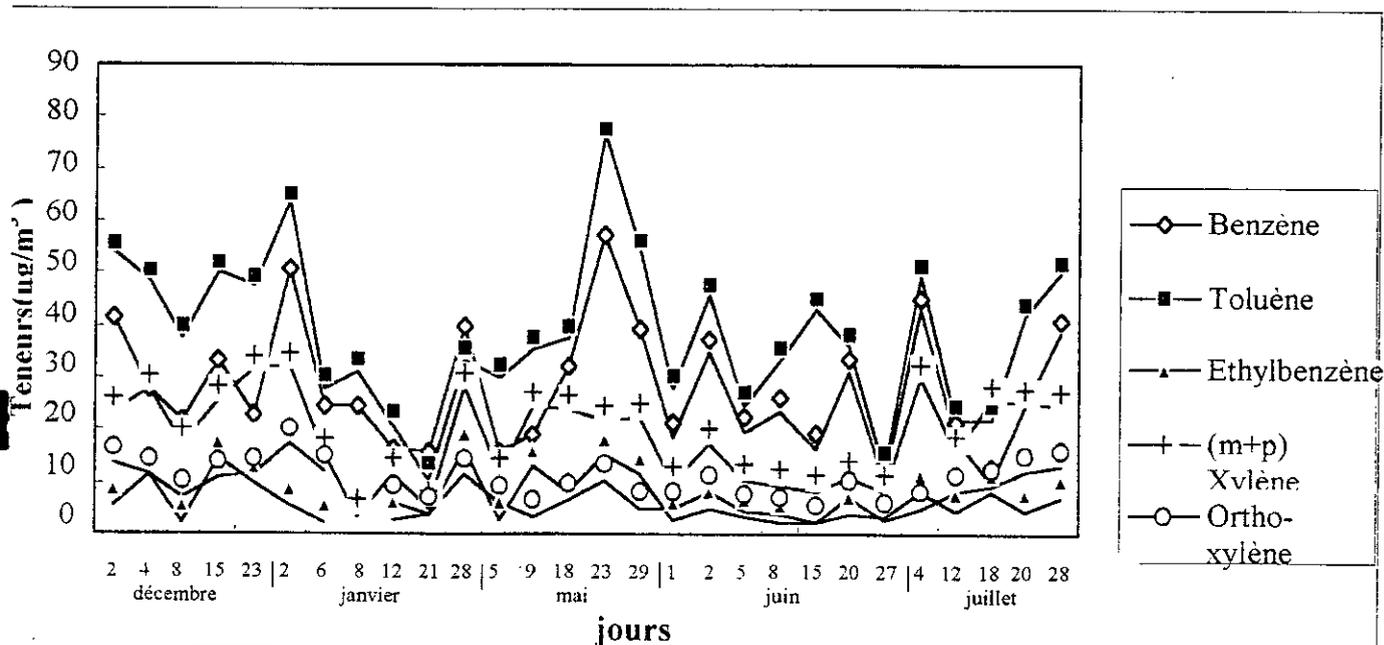


Figure n° 16 : Evolution journalière des BTEX à Alger

VII-2-3 Niveau de pollution :

Afin d'évaluer le niveaux et l'ampleur de la pollution par les BTEX, nous résumons en tableau 20 les teneurs atmosphériques moyennes et les teneurs extrêmes ainsi que les BTEX totaux mesurées aux différents sites étudiés.

Tableau 20: Teneurs en BTEX en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) mesurées à Alger

Sites		Benzène	Toluène	Eth.benzène	(m,p)Xylène	o-Xylène	BTEX totaux
Centre-ville S1	Moy.	28,3	38,2	6,4	18,8	8,1	99,8
	D.S.	11,7	14,9	4,3	8,6	4,0	36,4
	Min	9,6	12,4	2,2	3,5	2,4	30,1
	Max	57,2	76,9	16,2	32	17,7	200
Urbain de fond (Kouba) S2	Moy.	9,6	15,1	0,1	3	n.d.	27,8
	D.S.	4,3	5,3	-	2,9		13,2
	Min.	4,2	8,9	n.d.	n.d.	n.d.	13,1
	Max.	17,1	21,9	5,9	8	n.d.	52,9
Rural S3	Moy.	6,6	13,7	0,4	4,4	n.d.	25,1
	D.S.	0,9	2,6	0,5	2,8		5,7
	Min.	5,7	10	n.d.	n.d.	n.d.	15,7
	Max.	8,3	17,4	2,6	8,7	n.d.	35,3

n.d. : non détectable

D.S : déviation standard

VII-2-3-1 Site de proximité S₁ :

C'est naturellement en ce site que les teneurs les plus élevées en BTEX ont été mesurées.

A Alger-centre les teneurs moyennes en benzène et en toluène s'élèvent respectivement à 28 et 38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, l'ensemble des BTEX avoisinant les 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Des

valeurs maximales de 57,2 et 76,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été retrouvées pour le benzène et le toluène respectivement.

Ces maxima sont environ deux fois plus élevés que les valeurs moyennes. Des valeurs de benzène supérieur à 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été souvent observées.

Les teneurs moyennes de l'éthylbenzène et des isomères de xylène de 6,4 et 26,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ resp. sont relativement faibles.

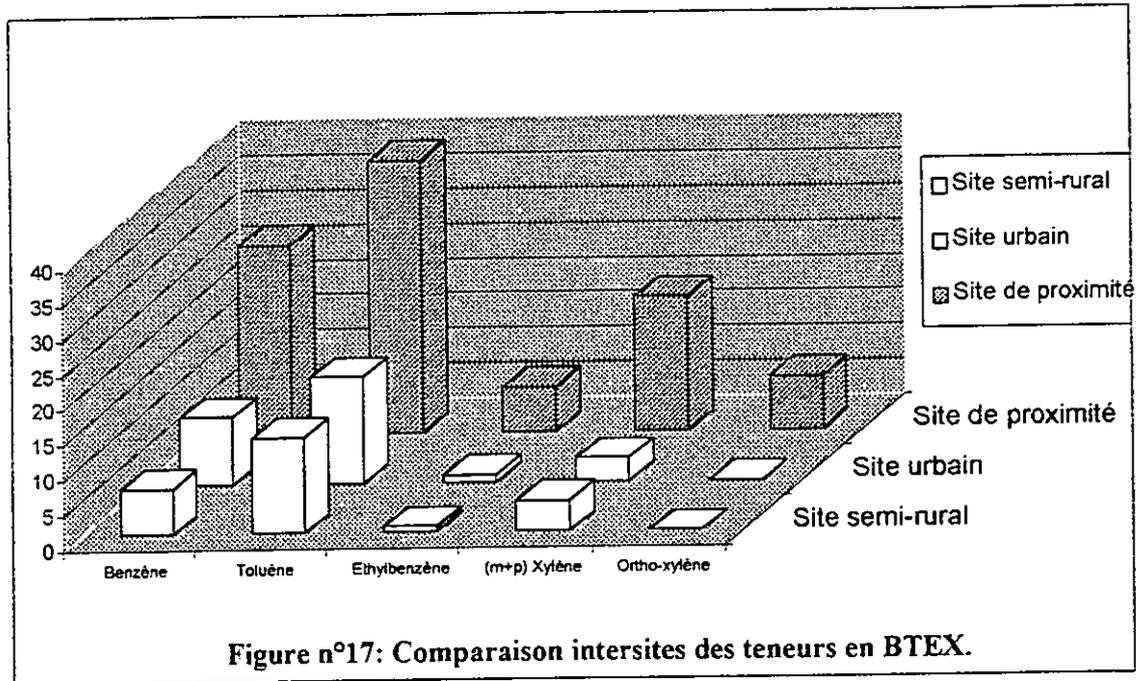
Globalement, on constate qu'à Alger-centre, site fortement exposé au trafic routier, les teneurs en BTEX et particulièrement en benzène sont plus importantes que celles relevées dans certaines villes européennes de plus grande envergure et où le taux de motorisation est beaucoup plus élevé qu'à Alger. Nous résumons sur le tableau 21 les teneurs en benzène relevées dans différentes villes du monde.

Tableau 21: Teneurs en benzène relevées dans différentes métropoles ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Villes	Nature du site	Concentration en benzène	Référence bibliographique
Calcutta	Rue avec trafic	2000	[108]
Essen et Dusseldorf	Rues avec trafic	15	[109]
Paris	Rue avec trafic	15	[110]
Lagos	Rue avec trafic	250	[111]
Frankfurt	Rue avec trafic	41,1	[14]
Berlin	Rue avec trafic	49,0	[14]
	Rue avec trafic	43,4	[14]
	Rue avec trafic	68,9	[14]
Stockholm	Rue avec trafic modéré	84,0	[14]
	Rue avec trafic intense	460	[14]
Helsinki	Rue avec trafic	100	[14]
Zurich	Rue avec trafic	188	[14]

On remarque ainsi qu'à Düsseldorf, Essen (Allemagne) et à Paris, les teneurs en benzène en site de proximité restent en général inférieur à 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La situation à Alger-centre est par contre moins critique qu'à Lagos ou à Calcutta où des études semblables ont révélé des concentrations de l'ordre de 250 et 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement.



Les teneurs en benzène varient entre 4 et 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et la teneur moyenne ne s'élève plus qu'à environ 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ces concentrations sont toutefois légèrement supérieures aux teneurs observées dans certaines villes d'Europe comme à Hambourg (6,9 à 10,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ou en région Rhin-Ruhr en Allemagne (4,1 à 10,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) [112].

Il est important de noter que la future norme européenne limitant le benzène à 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ est très souvent dépassée.

Par ailleurs les variations des teneurs en toluène se situent entre 9 et 22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Des valeurs similaires variant entre 15 et 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été retrouvées dans une zone de loisirs à Angers (France) [33].

Globalement les concentrations de benzène et toluène en zone urbaine d'Alger sont relativement élevées, ces résultats traduisent à notre avis les conséquences d'un ensemble de facteurs qui influencent directement les émissions des véhicules dans notre pays en général et dans les grandes villes en particulier. Ces facteurs se résument à :

- Une mauvaise combustion du carburant dû à l'état du moteur. Le parc automobile algérien est très âgé. 75% des voitures ont plus de 10 ans.
- Une forte vaporisation des COV et des BTEX due d'une part à la nature du carburant et d'autre part aux températures relativement élevées qui règnent dans

le pays. Cette vaporisation provient des moteurs eux même, mais aussi des opérations de remplissage des réservoirs en station-service.

- La majorité de ces véhicules n'est pas dotée de système de conversion des gaz d'échappement (pot catalytique).
- Enfin la mauvaise gestion du trafic routier en milieu urbain et le manque considérable d'entretien et de maintenance des véhicules de la part des usagers (automobilistes) influent considérablement sur l'ampleur des gaz émis.

En ce qui concerne les autres composés, les taux de pollution sont faibles.

Les niveaux de concentration de l'éthylbenzène sont compris entre 0 et $5,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, des valeurs comprises entre 3 et $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été relevées dans la banlieue de Paris [33]. L'ortho-xylène n'a pas été détecté. Il en résulte qu'à Kouba, l'ensemble des BTEX constituent moins du tiers de ceux observés à Alger-Centre en site de proximité.

VII-2-3-3 Site semi-rural de Reghaia S₃:

Parmi les trois sites étudiés et comme le montre la figure n°17, le site rural de la région de Reghaia accuse les niveaux de concentration en BTEX les plus bas.

Les teneurs varient entre 5,7 et $8,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le benzène et entre 10,4 et $17,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le toluène. Par ailleurs, et comme au site urbain de fond, le composé o-xylène n'atteint pas des niveaux détectables. C'est le cas aussi dans certains échantillons pour l'éthylbenzène et les isomères meta et para xylène. En France des études ont montrées que la teneur en HAM en site rural est deux fois plus faible que dans les sites du tissu urbain.

A Reghaia, et malgré une diminution notable, les teneurs en benzène et toluène demeurent élevées et ne correspondent pas à un milieu naturel non ou faiblement pollué. Il est très probable que le site de Reghaia soit influencé par les émissions de l'autoroute de l'Est et de la zone industrielle qui se trouvent à quelque kilomètres du poste de mesure.

Ainsi à partir des résultats obtenus dans les trois sites étudiés nous constatons qu'à Alger les teneurs en COV sont tributaires de l'intensité du trafic routier. Des tendances similaires sont rapportées par plusieurs auteurs [26, 28, 33, 113].

Nous présentons à titre d'exemple les teneurs en HAM retrouvées à Paris dans des environnements différemment exposé au trafic routier (tableau 22) [26].

Tableau 22: Teneurs en BTEX et autres polluants associés au trafic routier à paris [26].

Polluant ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fond	Rue	Carrefour	Parc souterrain
Benzène	4	14	32,5	109
Toluène	15	50	104	408
Ethylbenzène	3	9	18,5	58
Ortho-xylène	3	9	21	59
(Méta+ para) xylènes	7	27	58	177
1,2,4 triméthyl-benzène	4	11	25	55
CO	1,0	1,4	7,4	9,1
NO	63,5	81,5	317,5	143

VII-2-4 Variation saisonnière des BTEX :

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

Généralement, dans les pays de l'hémisphère nord, les teneurs hivernales sont légèrement plus élevées.

Comme le montre la figure n°18 où nous illustrons l'évolution saisonnière des BTEX, l'étude conduite dans l'agglomération d'Alger ne révèle pas une différence significative entre les teneurs hivernales et estivales.

C'est uniquement dans le cas de l'orthoxylène qu'on relève une différence significative de l'ordre de 15% entre les deux saisons. Pour les autres composés, la différence n'est pas statistiquement significative.

Cette diminution peut s'expliquer par les processus d'élimination par réaction chimique avec les radicaux OH de ce composé dans l'atmosphère. Il est généralement admis que la concentration en radicaux libres OH conditionne la réactivité des HAM [14]. Les teneurs des espèces les plus réactives (plus facilement oxydables) telles que l'éthylbenzène, le triméthylbenzène et les xylènes diminuent notablement en période d'activité solaire.

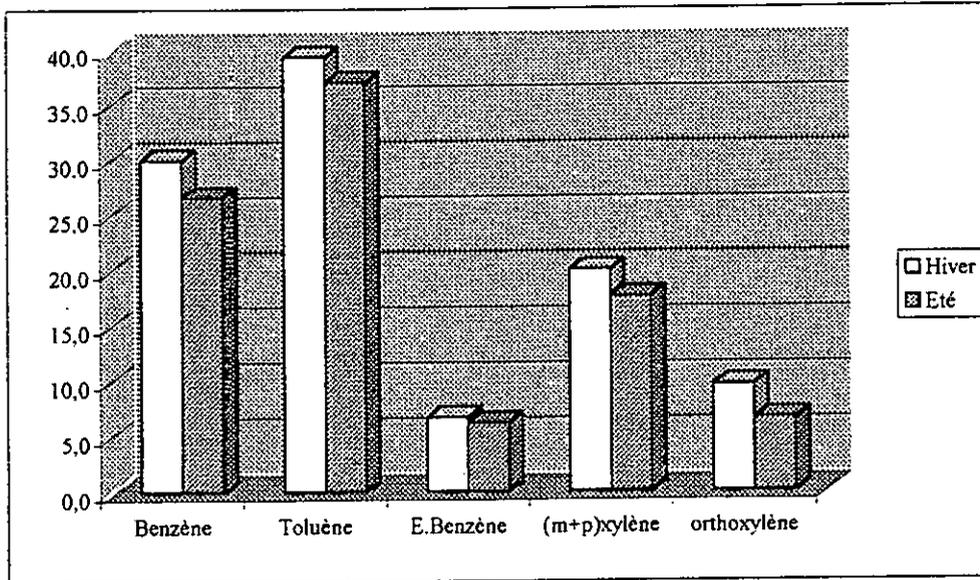


Figure n° 18 : Evolution saisonnière des BTEX à Alger

Pour sa part l'orthoxyène participe aux réactions photochimiques de formation de l'ozone ou il est 6 à 10 fois plus réactif que le benzène et le toluène [114].

On s'appuyant sur des calculs de modélisation, certains auteurs rapportent que plus de 30% d'ozone produit dans un panache urbain est attribué à l'impact des BTEX est en particulier aux isomères du xylène qui convertissent une importante quantité de NO en NO₂ dans l'atmosphère urbaine [115, 116].

En été, la photochimie qui est plus importante augmente les concentrations atmosphériques en OH; ces derniers accentuent alors la consommation du composé orthoxyène. Il en résulte alors des teneurs estivales plus faibles. Ce phénomène est rencontré dans certaines régions chaudes telles que la Californie, Los Angeles et Rome [117, 58]

Pour les régions au climat froid la hausse des teneurs en BTEX en période d'hiver trouve son origine dans les installations de chauffages. C'est le cas à titre d'exemple dans certaines régions d'Italie (province de Turin) où des études ont montré que la hausse des teneurs en COV était relative aux émanations des installations de chauffage domestique [113].

En Algérie, le chauffage domestique n'est pas très répandue et il n'utilise comme seul énergie que le gaz naturel qui ne contribue pas à l'accroissement des concentrations des polluants aromatiques.

La littérature rapporte toutefois d'autres études comme celle effectuée dans la ville d'Oslo où les concentrations en benzène et en toluène sont plus importantes en période chaude (août / septembre : +15, +11°C respectivement) qu'en période froide (mars : -2,2°C), alors que les concentrations des xylènes restent inchangées [88]. Ce résultat est peut être du au phénomène de lessivage des polluants par les pluies hivernales.

On signalera que lors de notre étude les teneurs maximales en benzène et en toluène ont été retrouvées au mois de juin, période relativement chaude du début de l'été comme le montre le tableau 23 où nous résumons les valeurs maximales des BTEX relatives à leurs périodes de prélèvement.

Tableau 23: Valeurs maximales des BTEX retrouvées lors des campagnes de mesure à Alger

BTEX	Benzène	Toluène	E-benzène	(m+p) xylène	Orthoxylène
Teneurs max. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	57,2	76,9	16,2	32	17,7
Mois	Juin	Juin	Janvier	Janvier	Janvier

VII-2-5 Composition des BETX dans l'atmosphère d'Alger :**VII-2-5-1 Composition des BETX dans les sites S₁, S₂, S₃ :**

Les taux de répartition des BTEX par composé exprimés en pourcentage sont résumés pour chaque site dans le tableau 24

Tableau 24: Compositions des BTEX en % mesurées dans les trois sites étudiés

Sites	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	(m,p)Xylène	o-Xylène
Site de proximité S1	28	39,8	6,6	18,5	6,9
Site urbain S2	33,6	52,4	3,4	10,6	0,0
Site semi-rural S3	26,2	54,6	1,7	17,4	0,0

Les résultats montrent une certaine variabilité spatiale. Au site S₁ le benzène contribue pour 28% du total des BTEX, le toluène y contribue pour environ 40%, l'éthylbenzène et les xylènes contribuent pour 32% environ. Dans les autres sites, la distribution est légèrement différente avec une plus forte contribution du toluène.

Ces distributions et particulièrement celles mesurées au site S₁ sont similaires à celles observées dans différentes études menées en zone urbaine [76, 14, 118].

Les données américaines relatives à la présence des HAM dans 12 villes des USA [76]sont de:

Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylène
23 %	36 %	9 %	22%

A Rome la même distribution calculée par rapport à l'ensemble des composés (BTEX ; 1,3,5 TMB; 1,2,4 TMB; 1,2,3 TMB) est de [58]:

Benzène	Toluène	Autres espèces
12,6 %	35,4 %	42%

en plus de la détermination de la distribution des BTEX, il est intéressant de calculer les rapports toluène / benzène et total BTEX / benzène pour les trois sites de mesure (tableau 25).

Tableau 25: Rapport des différents HAM dans les sites étudiés

Sites	Toluène / Benzène	Total BTEX / Benzène
S ₁	1,3	3,5
S ₂	1,5	2,8
S ₃	2	3,8

Selon le site, le rapport toluène / benzène dont la valeur peut être significative des émissions du trafic routier, est compris entre 1,5 et 2. Le rapport le plus élevé est de l'ordre de 3,5. Généralement dans les sites urbains (HAM issus du trafic routier), ce rapport varie de 2 à 3.

Dans plusieurs villes américaines, des rapports de $1,7 \pm 0,4$ ont été observés [14].

En Algérie le pourcentage de benzène dans l'essence et de 2,5% la fraction aromatique totale représente environ 36% d'où un rapport :

Composants aromatiques totaux / benzène égale à 14.

Si on considère que la fraction BTEX représente 70% de la concentration totale des HAM présents dans l'atmosphère, et en tenant compte de la valeur moyenne des BTEX totaux calculée à Alger centre ($99,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), la concentration des HAM totaux au site S₁ serait de

$$[C]_{\text{HAM Totaux}} = 99,8 \cdot 100/70 = 142,6 \mu\text{g}/\text{m}^3 \dots\dots\dots (1)$$

d'où

$$\text{HAM}_T / \text{benzène} = 142,6/28,3 = 5 \dots\dots\dots (2)$$

Dans le carburant, ce même rapport est presque trois fois supérieur.

Si on compare donc le rapport "total des HAM / benzène" dans le carburant algérien au rapport "total des HAM / benzène" dans l'air ambiant d'Alger, on constate qu'il y a enrichissement du benzène dans l'atmosphère et que le benzène mesuré dans l'atmosphère n'est pas seulement un produit des gaz imbrûlés, mais il est également produit dans le moteur des véhicules lors de la combustion par la réaction de déalkylation. Ainsi, il ne suffit pas de réduire la teneur en benzène dans les carburants, mais il faut aussi réduire la consommation et les émissions en améliorant la combustion et équiper les véhicules de système de dépollution (pots catalytiques).

VII-3 ETUDE DU FORMALDEHYDE DANS L'AIR AMBIANT D'ALGER

Dans le cadre de l'évaluation des teneurs atmosphériques en formaldéhyde à Alger, nous avons effectué deux campagnes de mesure. La première a porté sur le suivi des concentrations journalières du formaldéhyde au Boulevard Colonel Amirouche (BCA) à Alger-Centre (site F₁). Cette campagne effectuée durant la période avril-mai 1996 nous a permis de prélever 15 échantillons.

La deuxième campagne de mesure a eu lieu à HAI EL NASR au site urbain de Kouba (site F₂), de mai à juin de la même année, 19 échantillons ont pu être alors recueillis.

VII-3-1 Teneurs en formaldéhyde à Alger centre (site F₁) :

On observe en ce site une large fourchette de variation des teneurs en formaldéhyde allant de 4,9 à 14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, (figure n°20).

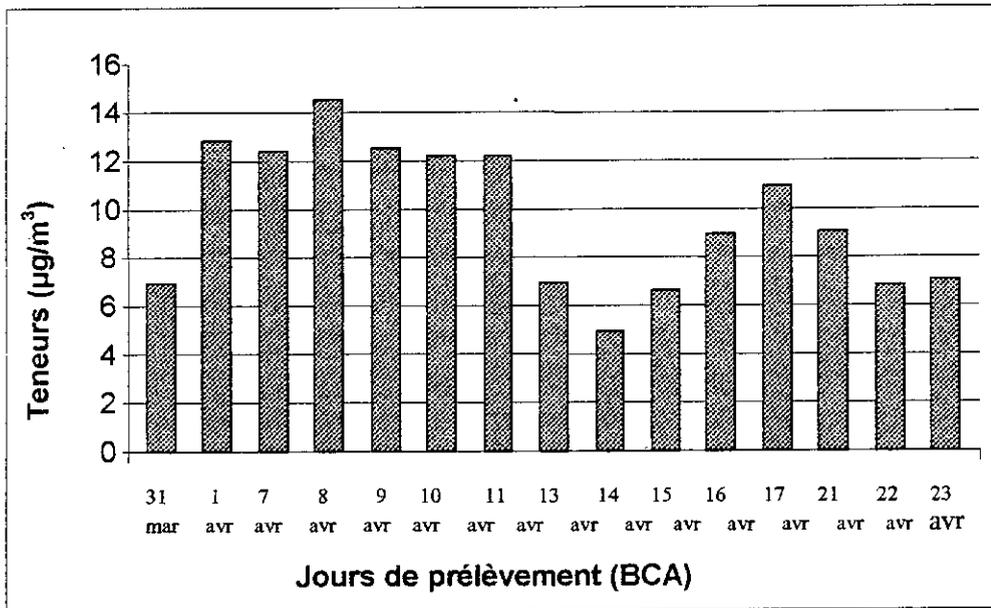


Figure n°20: Evolution temporelle des teneurs atmosphériques en formaldéhyde au boulevard Colonel Amirouche (Alger)

La teneur moyenne s'élève à $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, soit 7,3 ppb. Les variations temporelles enregistrées dans les teneurs mesurées peuvent être corrélées avec les facteurs météorologiques. C'est le cas de la période du 07 au 11/04/1996, pendant laquelle l'intensité du vent était très faible et les températures assez clémentes. Il en résulte une atmosphère calme où la diffusion des polluants est très réduite, ce qui conduit à des teneurs élevées en formaldéhyde.

La concentration minimale ($4,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) coïncide avec un jour de fin de semaine, un jeudi pluvieux. La réduction du trafic routier conjuguée à l'effet des précipitations engendre un niveau très bas en formaldéhyde.

Les teneurs relevées à Alger sont comparables à celles rencontrées dans l'air de Paris où contrairement au HAM, les conditions climatiques influencent plus le comportement des aldéhydes [76]. En ce sens que les teneurs estivales sont plus élevées que celles mesurées en hiver

VII-3-2 Teneurs en formaldéhyde à Hai El Nasr (site F₂) :

Les teneurs en formaldéhyde au site urbain de Kouba varient entre 1,1 et 2,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La teneur moyenne est de 2,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, soit 1,8 ppb (figure n°21)

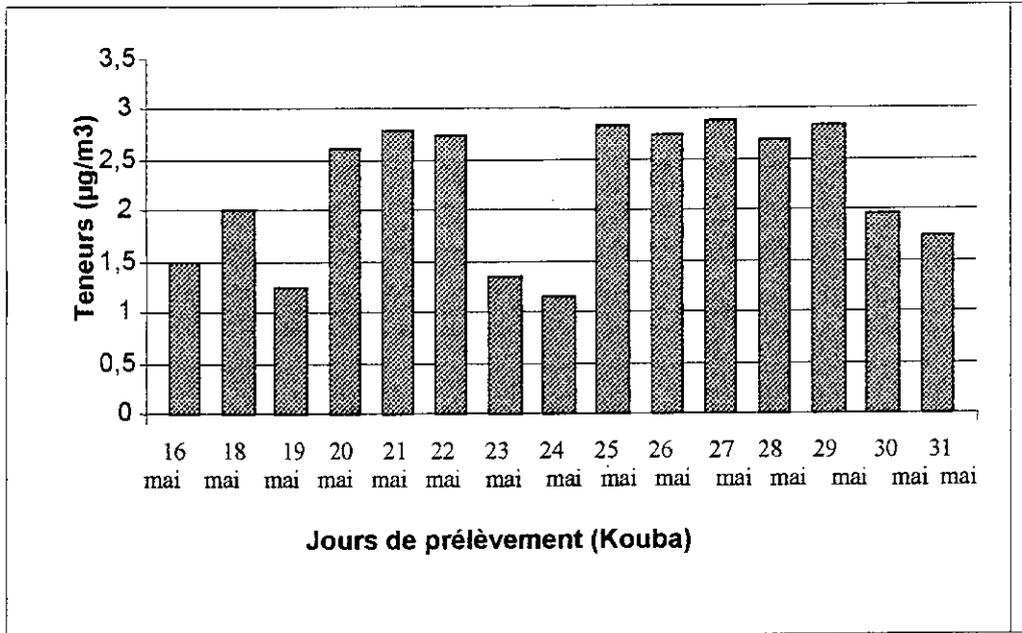


Figure n°21: Evolution temporelle des teneurs atmosphériques en formaldéhyde à Hai El Nasr (Kouba)

L'évolution journalière accuse là aussi des fluctuations liées à l'intensité des activités humaines, en particulier le trafic routier.

C'est ainsi que les plus faibles concentrations sont mesurées les jours de week-end et les jours fériés. Par ailleurs et comme attendu les concentrations observées à Kouba sont plus faibles qu'à Alger-Centre, elles ne s'élèvent qu'au un quart. A l'inverse du site d'Alger-Centre qui est une rue de type « Canyon », Le site de Kouba accuse une bonne ventilation naturelle qui engendre une forte dispersion des divers polluants.

VII-3-3 Comparaison avec les teneurs mentionnées dans la littérature :

Comme pour les COV, les teneurs dans l'air ambiant du formaldéhyde ne font pas l'objet de réglementation. Toutefois, avec l'augmentation de la part diesel dans le parc automobile et l'utilisation de carburants de substitution oxygénés (huile de colza, méthanol). [42], les polluants à caractères irritants font de nos jours l'objet d'une

surveillance plus accrue. Une comparaison des teneurs mesurées à Alger avec celles observées dans certaines grandes métropoles (tableau n° 26), montre qu'à Alger, les teneurs sont globalement faibles et sont très loin de la valeur guide proposée par l'OMS ($100\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une $\frac{1}{2}$ heure d'exposition journalière [71]).

Tableau 26: Teneurs en formaldéhydes relevées dans quelques grandes métropoles.

Villes	Teneurs (HCHO)	Observations	Références
Paris	4.84 ppb	- Val. Moy. Site urbain, 12 h prélèvement.	[26]
	12.2 ppb	- percentile 98	
Paris	$13\ \mu\text{g}/\text{m}^3$	- Val. moy. - Site urbain de fond.	[76]
Los Angeles	50 - 250 ppb	Observées lors d'un smog photochimique, site urbain	[44]
U.S.A (Pensylvanie)	0.2 - 19.6 ppb	- tunnel (Tuscarora)	[105]
Alger (Boulevard Colonel Amirouche)	7.3 ppb	- Site urbain fortement influencé par le trafic routier	Présente étude
Alger(Kouba)	2.0 ppb	- Teneurs urbaines résidentielles.	Présente étude

Il faut toutefois s'attendre à ce que ces taux soient plus importants en période chaude d'été, période pendant laquelle l'activité photochimique intense favorise plus la formation d'aldéhyde secondaire.

CONCLUSION GENERALE :

L'étude de la pollution de l'air par les composés organiques volatils effectuée pour la première fois à Alger a révélé la présence de plus de 50 composés semi volatils dans l'intervalle C₆ à C₁₆. Les composés de nature aromatique en constituent une fraction importante.

Les teneurs des principaux hydrocarbures aromatiques monocycliques ont pu être déterminés en divers sites. A la lumière des résultats obtenus, on constate que la ville d'Alger fait l'objet d'une sévère pollution par les BTEX issus principalement des émissions du trafic routier.

Ainsi au site de proximité, les résultats obtenus montrent que la ville d'Alger accuse une plus forte pollution que dans les villes européennes où le trafic routier est plus dense. Les concentrations de benzène et de toluène s'élèvent respectivement à 27 et 39 µg/m³. Des concentrations de benzène supérieures à 40 µg/m³ ont souvent été observées. Les niveaux de concentration des BTEX au site de proximité sont généralement deux à trois fois supérieurs à ceux mesurés en site urbain de fond.

Dans le cas du benzène, le seuil limite toléré (10 µg/m³) en site urbain est largement dépassé. Le risque sanitaire touche surtout les citoyens vivant, travaillant et / ou séjournant à proximité des rues, des intersections et de toute zone où le trafic routier est dense.

L'analyse de la composition des BTEX et l'étude des rapports benzène / toluène reflètent clairement l'impact des émissions automobile. Le parc automobile âgé, mal entretenu et dépourvu de système de dépollution est à l'origine de cette forte pollution.

Une amélioration graduelle de la qualité de l'air peut être atteinte par certaines mesures de traitement et de prévention :

- Réduire la consommation par un meilleur entretien du moteur.
- Eviter le gaspillage de carburant lors du transvasement des carburants et le remplissage des réservoirs.
- Exiger la présence d'un pot catalytique dans tout véhicule nouvellement importé.
- Encourager la bicarburant essence - GPL.

Ces mesures, qui à notre avis, ne sont pas draconiennes permettront certainement de réduire la pollution ou du moins la maintenir au niveau actuel.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude de la pollution atmosphérique par le formaldéhyde. Cette étude nous a permis d'accéder à une évaluation de cette forme de pollution qui, à ce jour, n'a fait l'objet d'aucune estimation dans notre pays. Le travail effectué sur plus d'une quarantaine de jours au niveau de deux sites a montré que les taux de pollution dépendent des conditions météorologiques et de l'intensité du trafic routier. Les teneurs les plus élevées sont mesurées en plein centre ville dans les sites fortement exposés au gaz d'échappement des véhicules essence et diesel. Au niveau du site résidentiel de Hai El Nasr à Kouba, le trafic routier est moins dense et les teneurs mesurées ne s'élèvent plus qu'au quart de celles d'Alger-Centre.

Globalement, les résultats ont montré que les concentrations en formaldéhyde qui varient selon les sites entre les moyennes de 1,8 et 7,3 ppb n'atteignent pas des niveaux inquiétants pour la santé et l'environnement en général.

Les teneurs sont dans le cas du site d'Alger-Centre dans le même ordre de grandeur que celles mesurées à Paris. Elles sont inférieures à celles qu'on rencontre habituellement lors des périodes de smog photochimiques.

Il faut cependant s'attendre à ce que les niveaux mesurés soient plus élevés en période estivale. Par ailleurs, il faut noter que la forte diésélisation du parc automobile entraînera sans doute de plus amples émissions des aldéhydes. Aussi est-il nécessaire d'accorder une plus grande importance à la surveillance de ces polluants qui sont à la fois irritants et très réactifs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bailey J. and Eggleston S., the contribution of gasoline fuelled vehicle exhaust to the UK speculated hydrocarbon inventory, *Science of total Environment*, 134, 1993, pp. 263-271.
- [2] Singh H.B., Salas L., Viezee W., Sitton B. and Ferek R., Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California. *Atmos Environ.*, 29, 1992, pp. 2929-22946.
- [3] Broeckaert F. Arsalane K. Hermans C., Bergamashi E., Brustolini A., Mutti A., Bernard A., A sensitive biomarker of increased lung epithelium permeability caused by ambient ozone, *Environ. Health perspect.*, 108, 2000, pp. 533-537
- [4] Kerbachi R., Boughedaoui M., Koutai N. et Lakki T., la pollution par les oxydes d'azote et l'ozone à Alger. *Poll.Atmos.*, avril-juin 1998, pp.89-101.
- [5] Kerbachi R., Boughedaoui M., Chikhi S., les émissions de voitures utilisant le gaz carburant G.P.L. Séminaire sur le développement et la promotion du G.P.L-C, Alger, Mars 1997, pp. 23-24.
- [6] Aoudia T., Pollution atmosphérique dans la région Est d'Alger. *Poll.Atmos.*, Avril-Juin 1991, pp. 202-210.
- [7] Stern A.C., Air pollutants, their transformation and transport. Vol.I, academic press, London, 1976.
- [8] Stern A.C., Fundamentals of air pollution. Vol. VII, Academic press London, 1984.
- [9] Detrie J.P., la pollution atmosphérique, Dunod, 1969.
- [10] Festy B., Coviaux F., le Moulec Y., Mouilleseaux A., Aperçu des différents aspects des pollutions atmosphériques, *T.S.M l'eau*. 6, 1988, pp. 330-335.
- [11] Office Fédéral de la protection de l'environnement, Emissions des polluants de l'air provenant des sources naturelles en Suisse. Les cahiers de l'environnement, 75, Berne 1987.
- [12] Dutreppe J., Grisant N., La pollution de l'air, Ed. Cebedoc, Belgique, 1972.
- [13] Masclat P., Mouvier G., La chimie atmosphérique des hydrocarbures aromatiques polycycliques. *Poll.Atmos.*, Janvier -Mars, 1988, pp.25-31.
- [14] Singh H.B., Salas I.J., Cautrell B.K., and Redmond R.M., Distribution of aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Atmos.Envir.*, 19(11), 1985, pp. 1911-1919.

- [15] CITEPEA, journée technique du 3.11.1988, Paris.
- [16] Brocco D., Fratar C., Angell R., Leport L., Petrica M., and ventronne L., Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmos. Environ.*, 34, 1997, pp. 557-566.
- [17] Bertolino J.M., Person A., Morfainf H., Lameloise Ph, Thomas D., Comparaison des mesures des hydrocarbures aromatiques monocyclique (HAM) par prélèvement journalier et par une méthode d'analyse en continu. *Poll. Atmos. Juill-Sept 1995*, pp. 58-68.
- [18] Ramade F., *Eléments d'écologie; écologie appliquées*, Paris, 1982.
- [19] Muths R., Pertes d'hydrocarbures par évaporation, *Poll. Atmos.*, Janvier-Mars 1989, pp. 57-63.
- [20] Feron V.J., and al., Toxicology of volatile organic compounds in indoor air and strategy for research indoor environment, *Atmos, Envir.*, 1, 1992, pp. 69-81.
- [21] Derwent R.G., and Jenkin M.E., Hydrocarbons and the long range transport of ozone and PAN across Europe. *Atmos. Environ.*, 25, 1991, pp. 1661-1678.
- [22] Office fédéral de l'environnement des forêts et du paysage (OFEPF) de suisse, *Rapport Cahier de l'environnement*, 256, 1996, Berne.
- [23] Lamprêtre J.M., *Gaz d'aujourd'hui*, 9, 1996, pp. 339-353.
- [24] René R., Donati J., Viellard H., la pollution automobile à Paris. *Poll. Atmos.*, Janvier-Mars, 1994, pp. 55-65.
- [25] Joumard R., *Pollution et transport*, conférence ENP, 1992.
- [26] Donati J., Teneurs en hydrocarbures aromatiques monocyclique dans l'air ambiant à Paris. *Poll. Atmos.*, Janvier-Mars, 1995, p. 43-51.
- [27] Wang Z., Fingas M., Landriault M., Sigouin L., and Xu N., Identification of alkylbenzenes and direct determination of BTEX and (BTEX + C₃-Benzenes) in oils by GC / MS. *Analytical chemistry*, 67 (19), October, 1995, pp. 3491-3499.
- [28] Alary R., Donati J., Viellard H., La pollution automobile à Paris. *Poll. Atmos Janvier-Mars*, 1994, pp. 55-64.
- [29] Colls J., *Air pollution*, FN Spon, London, 1997, pp- 52-59.
- [30] Who, *Air quality guidelines for Europe.*, Who regional publications, Copenhagen, 1999.
-

- [31] Toxic Air Pollution ; Volatile Organic Compounds at urban sites in New Jersey. Lewis Publishers INC, 1987, pp. 69-90
- [32] Degobert P, Automobile et pollution, ed. Technip, 1992
- [33] Davy E., Cailleux A., et Allain P., Detection et mesure. Poll.Atmos., Janvier-Mars 1995, pp. 31-35.
- [34] Dendenne M.A., Exposition au monoxyde de carbone et aux hydrocarbures aromatiques monocycliques. Etude comparative des diverses modes de déplacements urbains et recherche de biomarqueurs de l'air expiré. Mémoire de thèse d'exercice et de diplôme d'études spécialisées (pharmacie spécialisée). Paris 1995.
- [35] Dor F., Exposure of city residents to carbon monoxide and monocyclic aromatic hydrocarbons during commuting trips in the Paris metropolitan area. Journal of the air and waste management. 45, 1995, pp. 109-110.
- [36] Environnement et technique; Approche intégrée au service de la qualité de l'air, Programme auto oil. 167, Lyon 1997, pp. 42-44.
- [37] Analyse des composés organiques volatils en réseaux. Rapport n°1, Ecole des mines de Douai. Octobre, 1993.
- [38] Donati J., Person A., Exposition à la pollution automobile en milieu urbain. Poll.Atmos., Janvier-Mars 1989, pp. 42-54.
- [39] Colls J., Air Pollution, E et FN SPON, London 1997.
- [40] Graedel T.E., Ambient levels of anthropogenic emissions and their atmospheric transformation products. Air pollution, 1988, pp. 144-145.
- [41] Guibet J.C., Martin B., Carburants et moteurs. Ed. Technip, Paris, 1987.
- [42] Grimaldi F., Bacle D., Bouthiba M., Gouezo F., Viala A, Etude de la pollution de l'air par les composés carbonylés dans les effluents de véhicules automobiles. Poll.Atmos., Janvier-Mars 1996, pp. 68-76.
- [43] Journal R., Evolution des émissions de polluants par les transports en France de 1970 à 2010. Int. Symposium Transport and Air Pollution, Colloque int. Transports et pollution de l'air, Avignon, France 1991.
- [44] Butler J.D., Air pollution chemistry. Academic Press, London, 1997, pp. 288-289.
- [45] E.P.A United States Environmental protection Agency, Motor vehicle- Related Air Toxic Study. Office of mobile sources emission planning and strategies division, 1993, pp. 47-66.
-

- [46] Marnett L.J., Health effects of aldehydes and alcohol's on mobile source emissions. Air pollution, the automobile and public health by the health effects institutes. 1988, pp. 579-599.
- [47] Leikauf J.D., Environmental toxicants. Human exposures and their health effects. 1992, pp. 299-330.
- [48] Salas L.Y., Singh H.B., Measurement of formaldehyde and acetaldehyde on the ambient air. Atmos.Envir., 20 (6), 1986, pp. 1301-1304.
- [49] NIOCH, Manual of analytical methods, 2^{ème} ed. Vol.II, 1997.
- [50] Thibaut G., Donati J., la pollution atmosphérique d'origine automobile en milieu urbain., importance et moyens de réduction. T.S.M, l'eau, 1, 1990, pp. 9-20.
- [51] Afify E.M., The effect of air charge temperature on performance, ignition delay and exhaust emissions of diesel engines using W/O emulsions as fuel. SAE, paper. 870555, pp. 13-19.
- [52] Degobert P., Influence des propriétés des carburants sur les émissions. Poll. Atmos., Janvier-Mars 1989, pp. 43-65.
- [53] Gruden D., Aromaten im Abgas von Automotoren, Verlag tüv Rheinland, Cologne, 1988, pp. 126.131.
- [54] Stebar R.F., Gasoline vapor pressure reduction. An option for cleaner air. SAF paper 852132, 1988, pp. 5-11.
- [55] Laupêtre J.M., Gaz d'aujourd'hui, 9, 1996, pp. 339-353.
- [56] Güsten H., Chemische Reaktionen stamosphaerischer schadstoffe, VDI, Bericcte, 667, 1988.
- [57] Cheng L., Sandhu H.S., Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton Alberta Atmos.Envir., Vol. 31,(2),1997, pp. 239-246.
- [58] Brocco D., Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. Atmos.envir., 31 (4), 1997, pp. 557-566.
- [59] Charbon T.D., Benzene and toluene in New Zealand air. Atmos.Envir., 30(4), 1996, pp. 569-577.
- [60] Stern, Air pollution academic press Inc, London Vol VI.1986.
- [61] Carbonelle S., Buchet J.P., Bernard A., Evaluation des risques de la pollution atmosphérique urbaine chez les enfants bruxellois. Rapport dec,2000, pp. 1-39.
-

- [62] Bernard A., Roels H., Buchet J.P., Lawerys R., Serum clara cell protein: an indicator of bronchial cell dysfunction caused by tobacco smoking. *Environ. Research* 66, 1994, pp. 96-101.
- [63] Wong D., Identification of DNA damage as a result of exposure of rats to diesel engine exhaust, carcinogenesis. 7(9), 1986, pp. 1595-1597.
- [64] Snyder R., Kac G.F., A perspective of benzene lenkemogenesis. *Crit. Rev. Toxicol.* 24(3), 1994, pp. 177-209.
- [65] I.A.R.C, International Agency for Research on cancer, I.A.R.C manographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, benzene, Lyon, I.A.R.C, 1982.
- [66] Absoy M., Hemotological effects of chronic benzene poisoning in 217 workers. *British Journal of Industrial Medecine.* 1971, pp. 296-302.
- [67] Vigliain E.C., Leucemia associated with benzene exposure. *Ann. NY. Acad. Sai.*, 1976, 271, pp. 143-151.
- [68] Rinshi R.A., Benzene and leukemia. *The New England Journal of Medecine*, 316 (17), 1987, pp. 1044-1050.
- [69] Bond G.G., An update of mortality among chemical workers of benzene disposition. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 10, 1991, pp. 79-88.
- [70] A.T.S.D.R., Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for benzene. Atlanta, Georgia 30333. US Department of health and human services for toxic substances and disease registry 1993.
- [71] OMS, Environmental health criteria. Formaldehyde International Program of chemical Safety. 1989.
- [72] Chia S.E., Ong C.N., et coll., Medical students exposure to formaldehyde in a gross Anatomy Dissection Laboratory. *J.Am.coll. Health*, 41(3), 1992, pp. 115-119.
- [73] La pollution atmosphérique d'origine automobile et la santé publique. Collection santé et société. 4, Paris Mai 1996, pp. 21-22.
- [74] I.A.R.C., Diesel and gasoline engine exhaust and some nitroarenes. IARC monographs on the evolution of carcinogenic ribs to humans. Vol.46,1989, pp. 31-185.
- [75] R.H. Brown, P.C. COX , C.J. Purnell, N.G. West et M.D. Wright, in L.H. Keith (ed), " Identification and Analysis of organic pollutants in Air". Butterworth, Boston 1984, pp. 37-90.
-

- [76] Person A., Laurent A.M., Exposition des citadins à la pollution atmosphérique en région parisienne, *Poll.Atmos.*, 120, 1988, pp. 401-410.
- [77] Lodge J.P., *Methods of air sampling and analysis* Lewis publishers, New-york 3^{ème} ed., 1989.
- [78] Lodge J.P., Muller K.P., Koppmann R., *Anal. Chim. Acta.*, 236, 1990, pp. 197-211.
- [79] Stern A.C., *Air Pollution; Measuring, Monitoring and Surveillance of Air Pollution*. Vol. III, Academic Press, London 1976.
- [80] Yang Y., Gharaibch A., Hawlhorn S.B., et Miller D., *Anal.Chem.*, 1995, pp. 641-646.
- [81] Poulleau J., Détection et mesures, la mesure des émissions de COV. *Poll.Atmos.*, Octobre-Décembre, 1994, pp. 31-35.
- [82] Jennigs W., *Gas Chromatography with glass capillary columns*. 2^{ème} ed., 1980.
- [83] Perret R., Etude des différentes techniques utilisables pour la surveillance en continu des rejets atmosphériques des COV, INERIS, Avril 1992.
- [84] Keith L.H., « *Environmental sampling and analysis, a practical guide* », ed. Lewis publishers, New-york 1991.
- [85] Comes P., Gonzalez N., Grimelt J., Gomez R., Mise au point d'un générateur d'atmosphères dynamiques polluées pour la validation de méthodes de prélèvement de composés organiques volatils. *Poll. Atmos.*, Avril-Juin 1991, pp. 211-217.
- [86] You F., Bidelman T.F., Influence of volatility on the collection of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 18(5), 1984, pp. 330-333.
- [87] Grob R.L., « *Chromatographic analyses of the environment* ». Ed. Marcel Dekker, 1983.
- [88] Wathne B.M., Measurements of benzene, toluene and xylenes in urban air. *Atmos.Environ.*, 17(9), 1983, pp. 1713-1722.
- [89] Marchand M. Caprais J.C.L., Analyse des hydrocarbures volatils dans l'eau par entraînement gazeux, application de la technique de Grob. *Analisis*, 11(5), 1983, pp. 216-223.
- [90] Yohansen J., Wendelkoe J.F., Dimethylforamide and carbon disulfide desorption efficiencies for organic vapors on gas-sampling charcoal tube analysis a gas chromatographic backflush technique, *J.Chromatogs.*, 217, 1981, pp.317-326.
-

- [91] Grob K. and Grob G., Gas liquid chromatographic mass spectrometric investigation of C₆-C₂₀ organic compounds in an urban atmosphere. *J. Chromatogr.*, 62, 1971, pp. 1-13.
- [92] User check, UBTL, NIOSH sequence, Method 1501 table I, 2(15) 1984.
- [93] Winegar E.D., Keith L.H., Sampling and analysis of airborne pollutants., Ed. Lewis publishers, New-york 1993.
- [94] Mark T., Burford D., Analysis of volatile organics by supercritical fluid extraction coupled to gas chromatography, optimisation of chromatographic parameters. *J. Chromatogr.*, 685, 1994, pp. 79-94.
- [95] Kotzias D., Hjørth J., *Poll. Atmos.*, Numéro spécial, 1992, pp. 209-215.
- [96] Sptzer T. and Danneker W., Membrane filters as adsorbents for polynuclear aromatic hydrocarbons during high volume sampling of air particulate matter. *Anal. Chem.*, 55(14), 1983, pp. 2226-2228.
- [97] Shigeru Suzuki, Simultaneous determination of halogenated volatile organic compounds in air by thermal desorption cold trap GC/MS. *Anal. Scien.*, 11, 1995, pp. 1316-1321.
- [98] Metravalkar A.J., Mahan Rao A.M., *Chromatographia*, 22, 1986, pp. 183-193.
- [99] Demian B.A., Pellazzari E.D., Optimization of GC/MS, based collection method for toxic organics, EPA contract 68-02-3423, Dec., 1981, pp.55-62.
- [100] Person A., Lopez B., Masclet P., Méthodes de mesures dans l'environnement des polluants non réglementés d'origine automobile. *Poll. Atmos.*, N° spec., 1987, pp. 225-233.
- [101] Arthur. C. Stern, Air pollution, 3^{ème} ed. Vol.3, Academic press, Florida, 1976.
- [102] Miksh R.P., Anthon P.W., A recommendation for combining the standard analytical methods for the determination of formaldehyde and total aldehydes in air, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 43(5), 1982, pp. 362-365.
- [103] Lofgren. L and Peterson G., Proportion of volatile hazardous hydrocarbons vehicle. Polluted urban air. *Chemosphere*, 24, 1992, pp. 135-140.
- [104] Sexton K. and Westberg H., Non methane hydrocarbon composition of urban and rural atmospheres. *Atmospheric Environment*, 18, 1984, pp. 1125-1132.
- [105] Zielinka B., Sagebiel J.C., Harshfield G., Gether A.V. and Pierson W.R., Volatile organic compounds up to C₂₀ emitted from motor vehicles; measurements methods. *Atmos. Environ.*, 30(12), 1996, pp. 2269-2286.
-

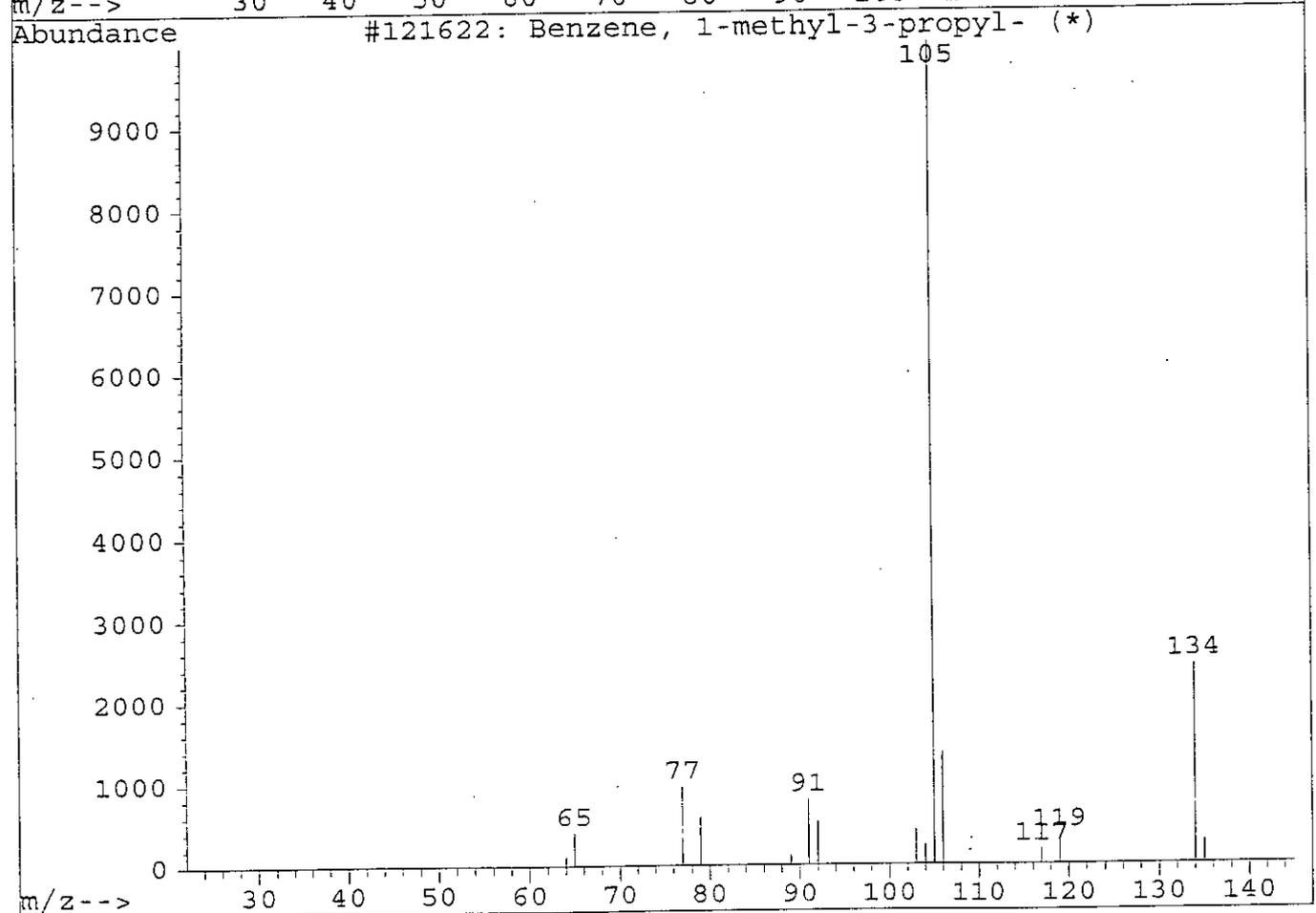
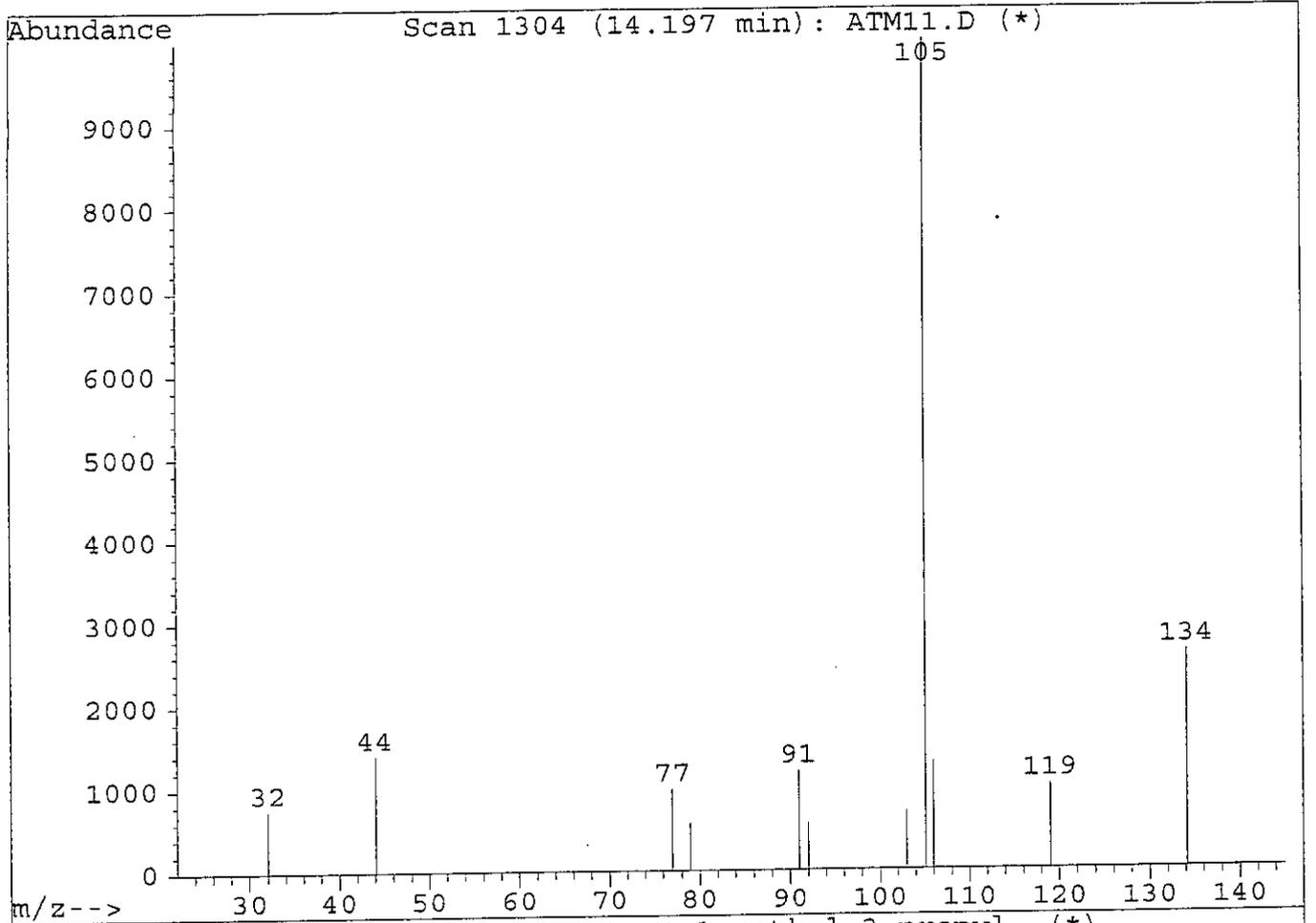
- [106] Bronwynl., Duffy and peter F., Nelson, Non-metane exhaust composition in the Sidney Harbour Tunnel; a focus on benzene and 1,3-butadienne. *Atmos. Envir.*, 30(15), 1996, pp. 2753-2768.
- [107] Nectorios M., Sotorios G., C₃-C₁₀ hydrocarbons in the atmosphere of Athens, Greece. *Atmos. Environ.* 30(15), 1996, pp. 2769-2772.
- [108] Chattopadhyay G., Samonto G., Determination of benzene toluene and xylene in ambient air of Calcutta for three years during winter. *Environmental technology*, 18, 1997, pp. 211-218.
- [109] Pfeffer H.U., Friesel J., Elberg G., Beier R., and Ellerman K., Air pollution monitoring in street canyons in North Rhine- Westphalia, Germany. *Science of total Environment*, 169, 1995, pp. 7-15.
- [110] Coursimault A., Donati J., Viellard H., La pollution automobile due aux hydrocarbures aromatiques monocycliques à Paris. *Science of total Environment*, 169, 1995, pp. 17-23.
- [111] Baumbach G., Vogt U., Hein K.R.G., Oluwole A.F., Ogunsula O.J., Olanigi H.B., and Aberedolu F.A., Air pollution in a large tropical city with high traffic density results of measurements in Lagos, Nigeria. *Science of total Environment*, 169, 1995, pp. 25-31.
- [112] Oliver J.P., Strocbel R., Vidal J.P., Surveillance des composés organiques volatils (COV) (en sites urbains) en France. *Poll.Atmos.*, Juill-Sept 1989, pp. 291-297.
- [113] Fontana M., Garlanda P.F., Boschetti P, Oglietti A.P., Evaluation du risque d'exposition aux composés aromatiques en milieu extra-urbain à forte circulation routière. *Science of total environment*, 169, 1995, pp. 33-43.
- [114] Atkinson H.B., Salas L.J., Distribution of aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Atmos. Environ.*, 19(11), 1985, pp. 1911-1919.
- [115] Luxenhofer O., Ballschmiter K., C₄-C₁₄- alkyl nitrates as organic trace compounds in air. *Fresenius J. Anal.chem.*, 350, 1994, pp. 395-402.
- [116] Oliver K.D., Adams J.R., Daughtrey E.H., Mcc lenny W.A., yong M.J., Pardee M.A., Technique for monitoring ozone precursor hydrocarbons in air at photochemical assessment monitoring stations. *Atmos.Environ.*, 30(15), 1996, pp. 2751-2757.
- [117] Hartwell T.D., Peritt R.L., Pellizari E.D., Michael L.C., Results from the 1987 total exposure assessment methodology (team) study in southern California.

- [118] Nelson P.F., Quigley S., and Smith M.Y., Sources of atmospheric hydrocarbons in Sidney; A quantitative determination using a source reconciliation technique. *Atmos. Environ.*, 17, 1983, pp. 439-449.
-

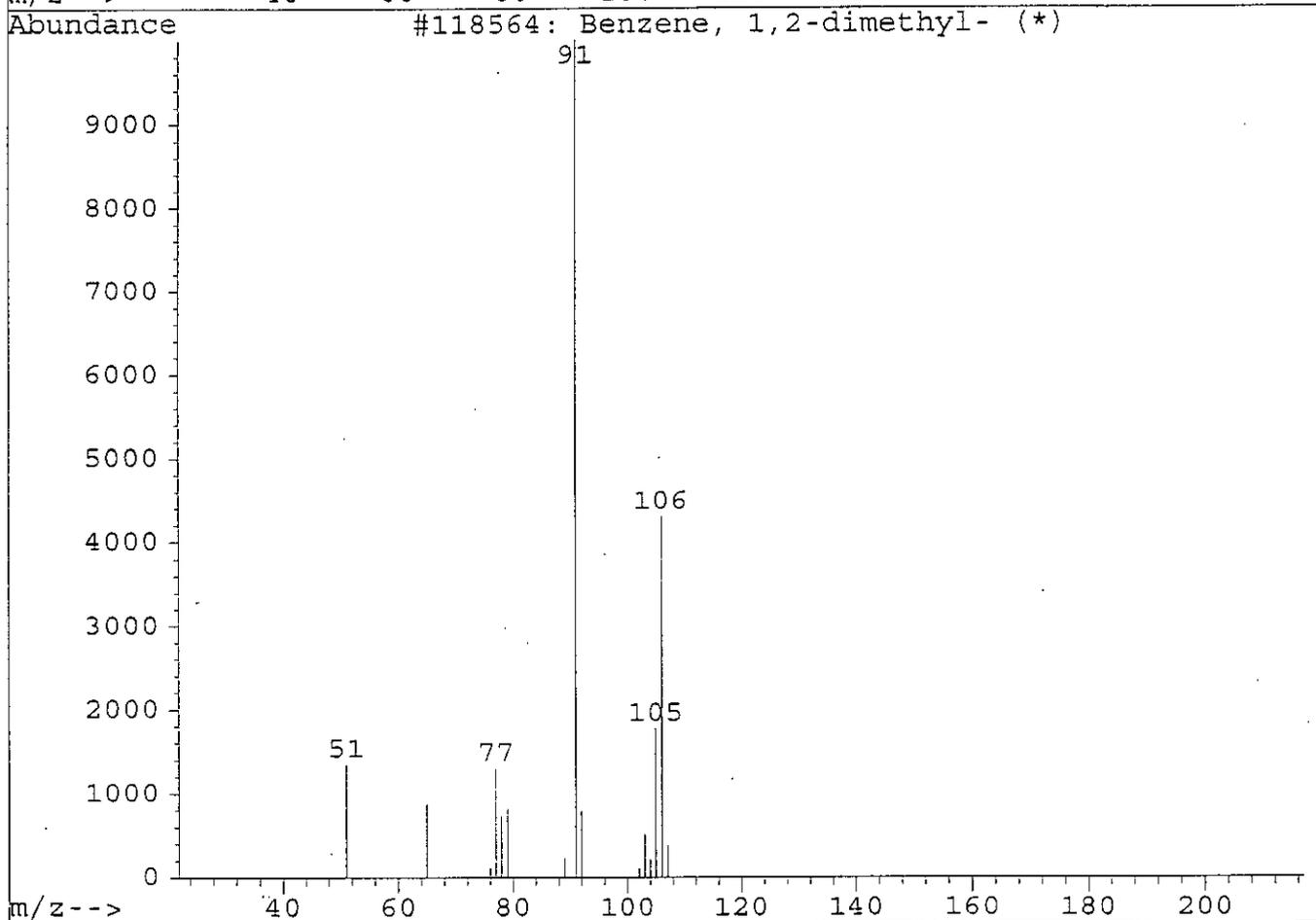
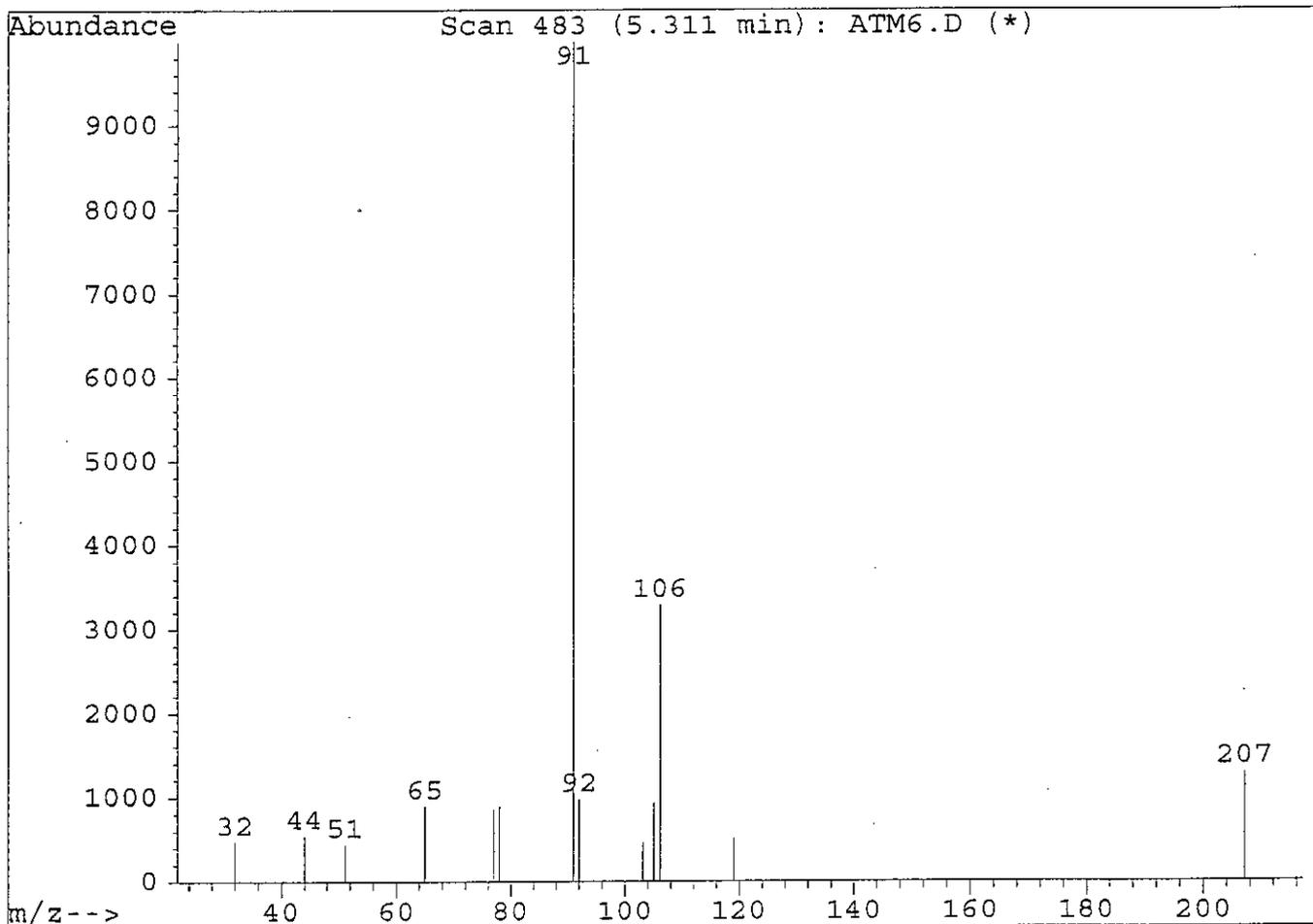
ANNEXE

**EXEMPLES DE FRAGMENTATION PAR SPECTROSCOPIE DE MASSE DE
CERTAINS COV IDENTIFIES A ALGER-CENTRE**

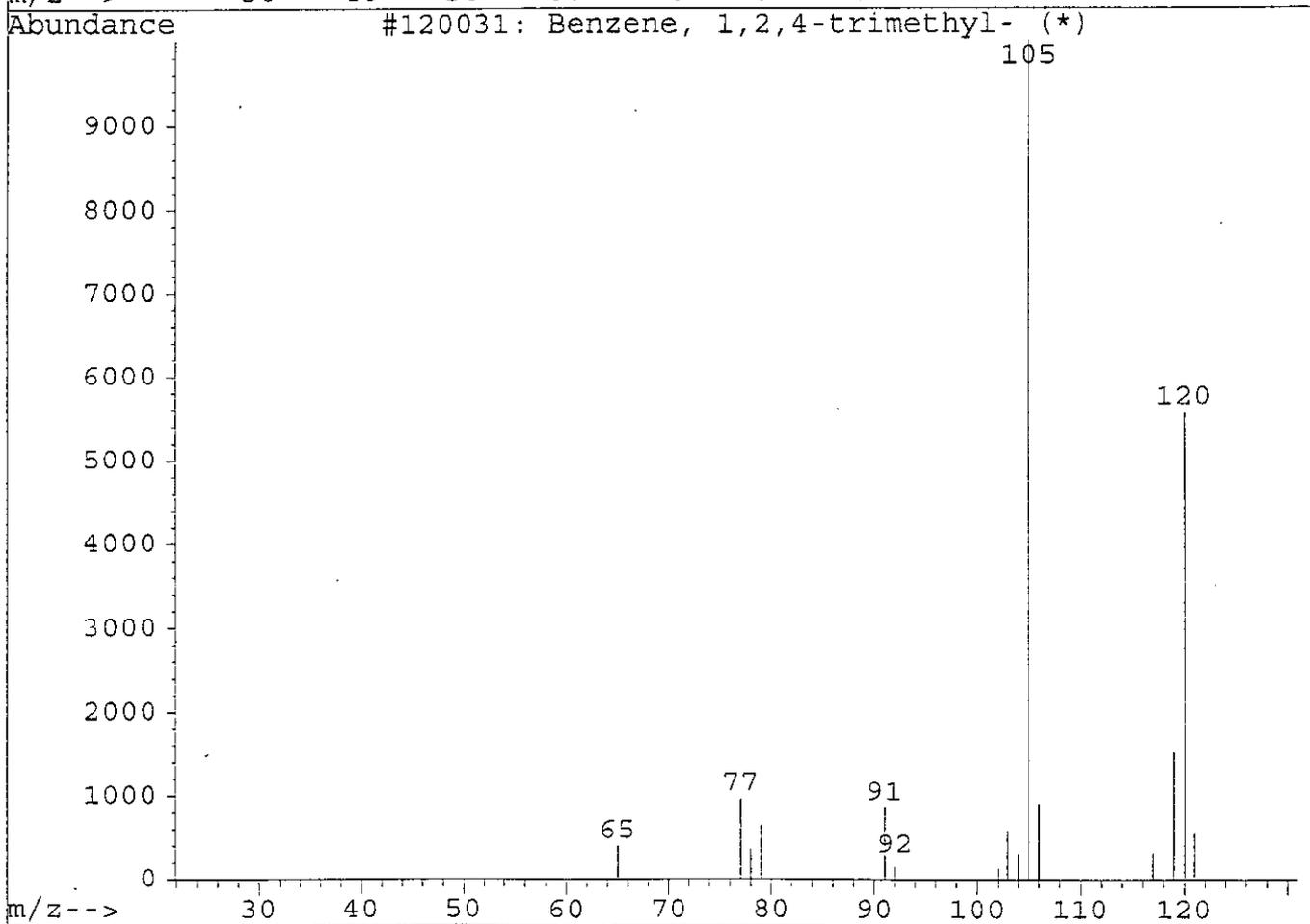
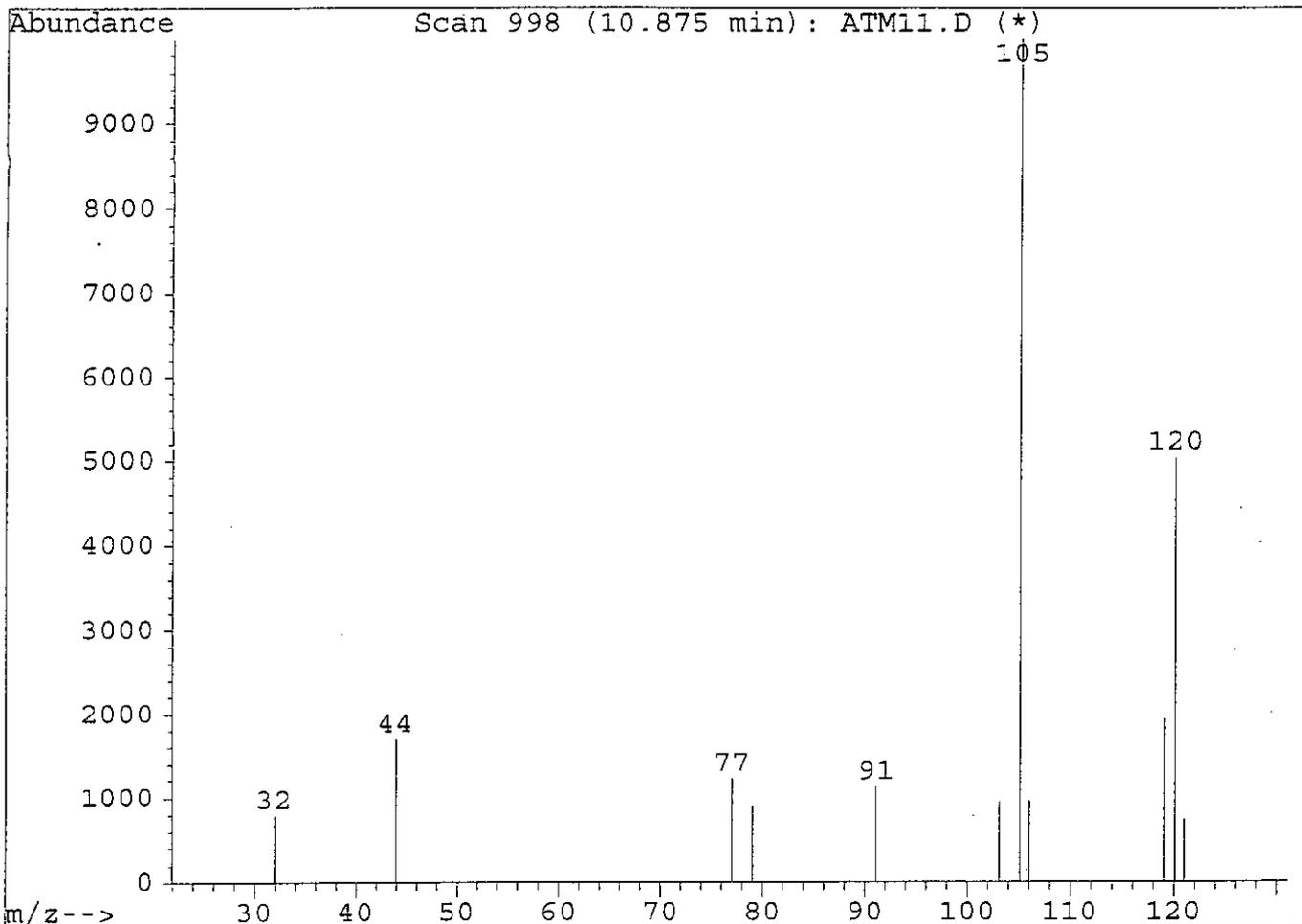
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 86
ID : Benzene, 1-methyl-3-propyl-



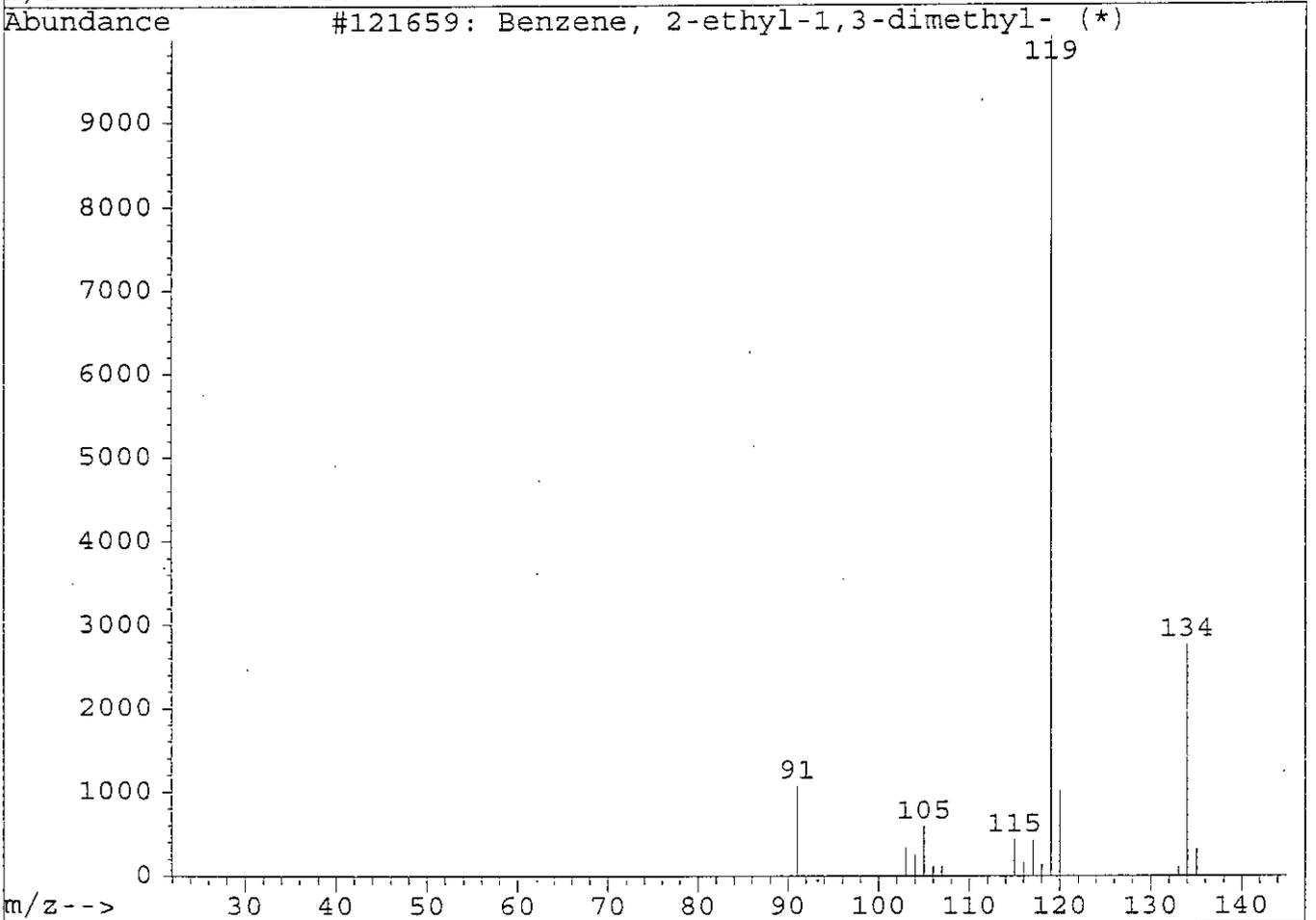
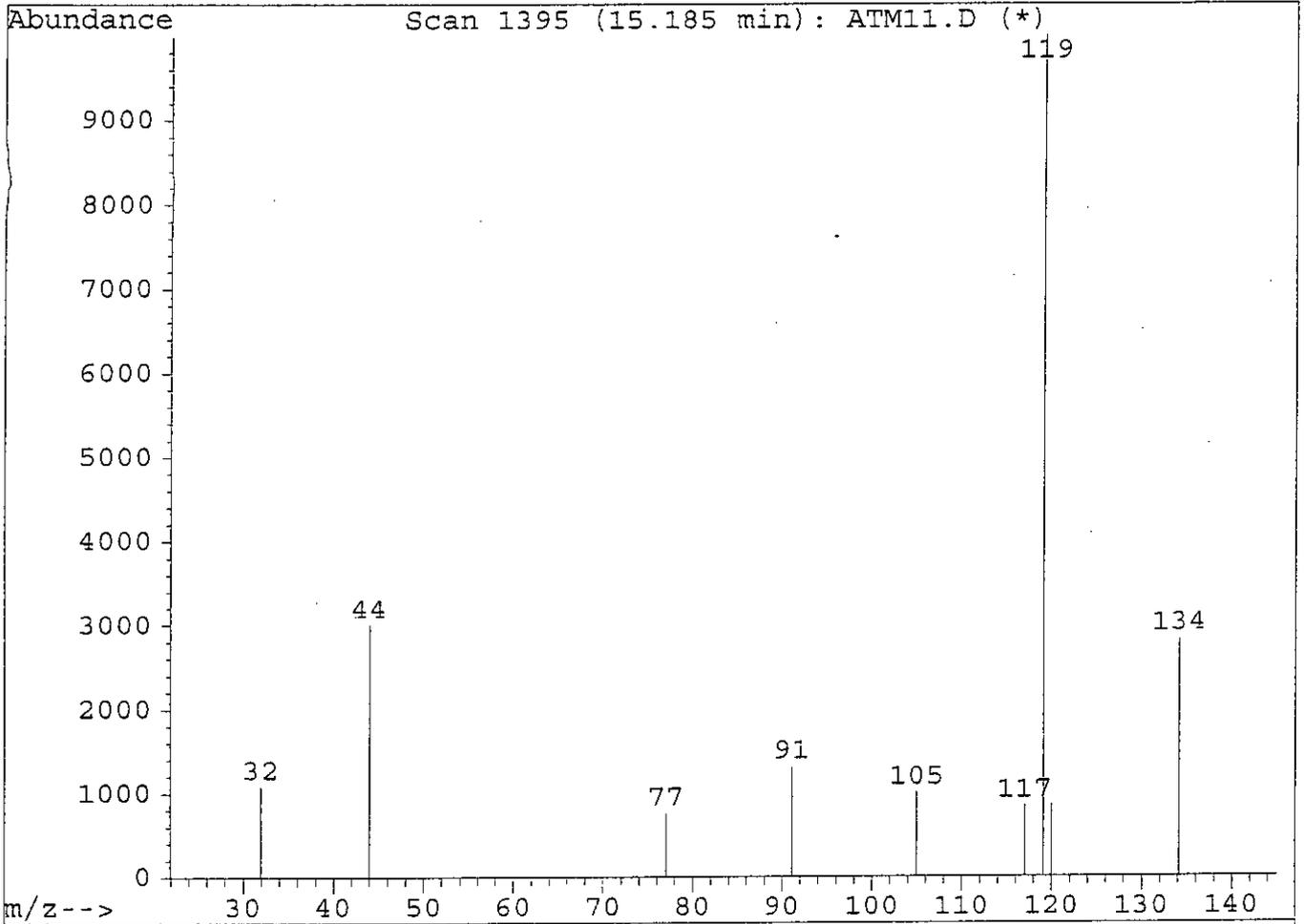
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 64
ID : Benzene, 1,2-dimethyl-



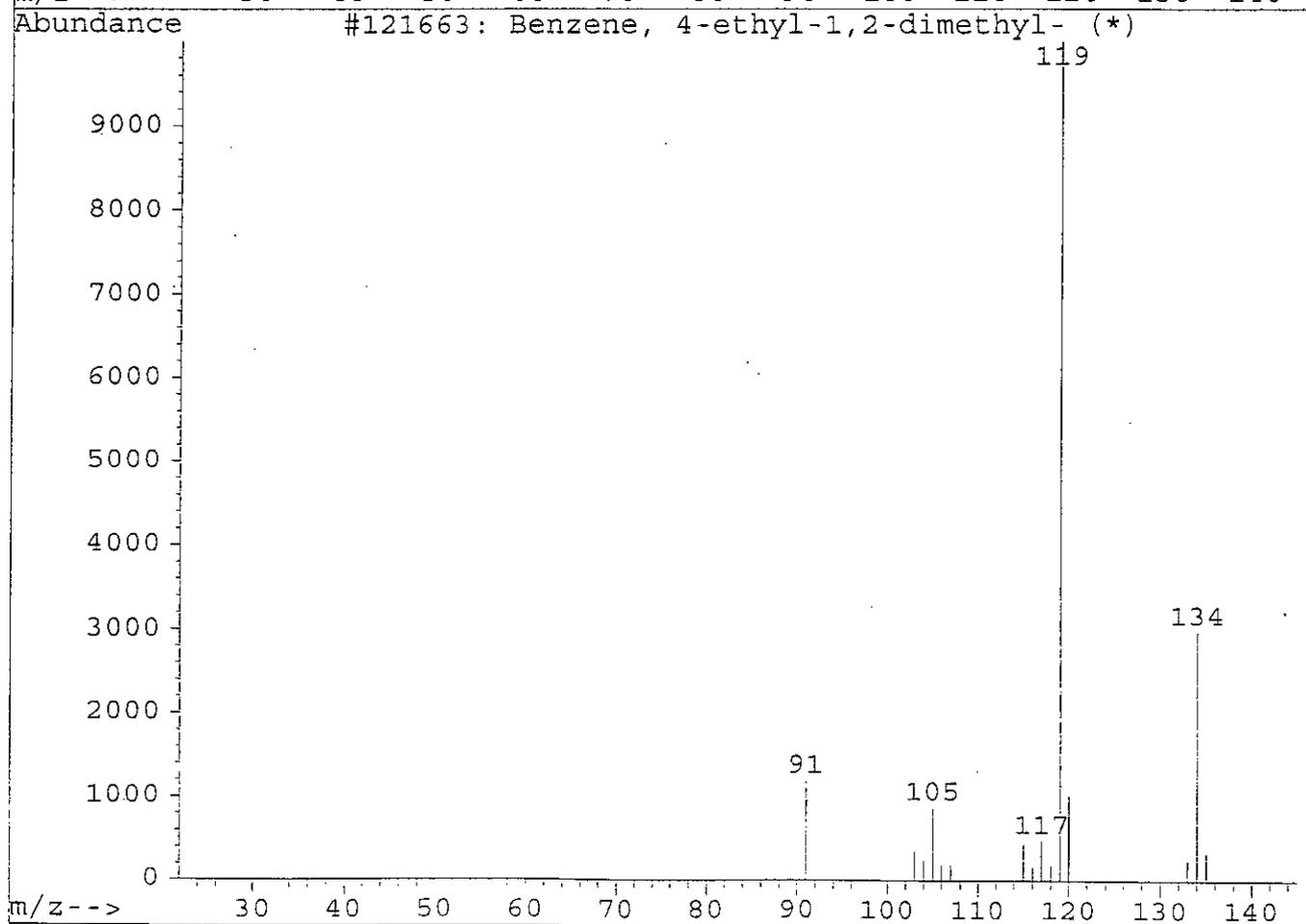
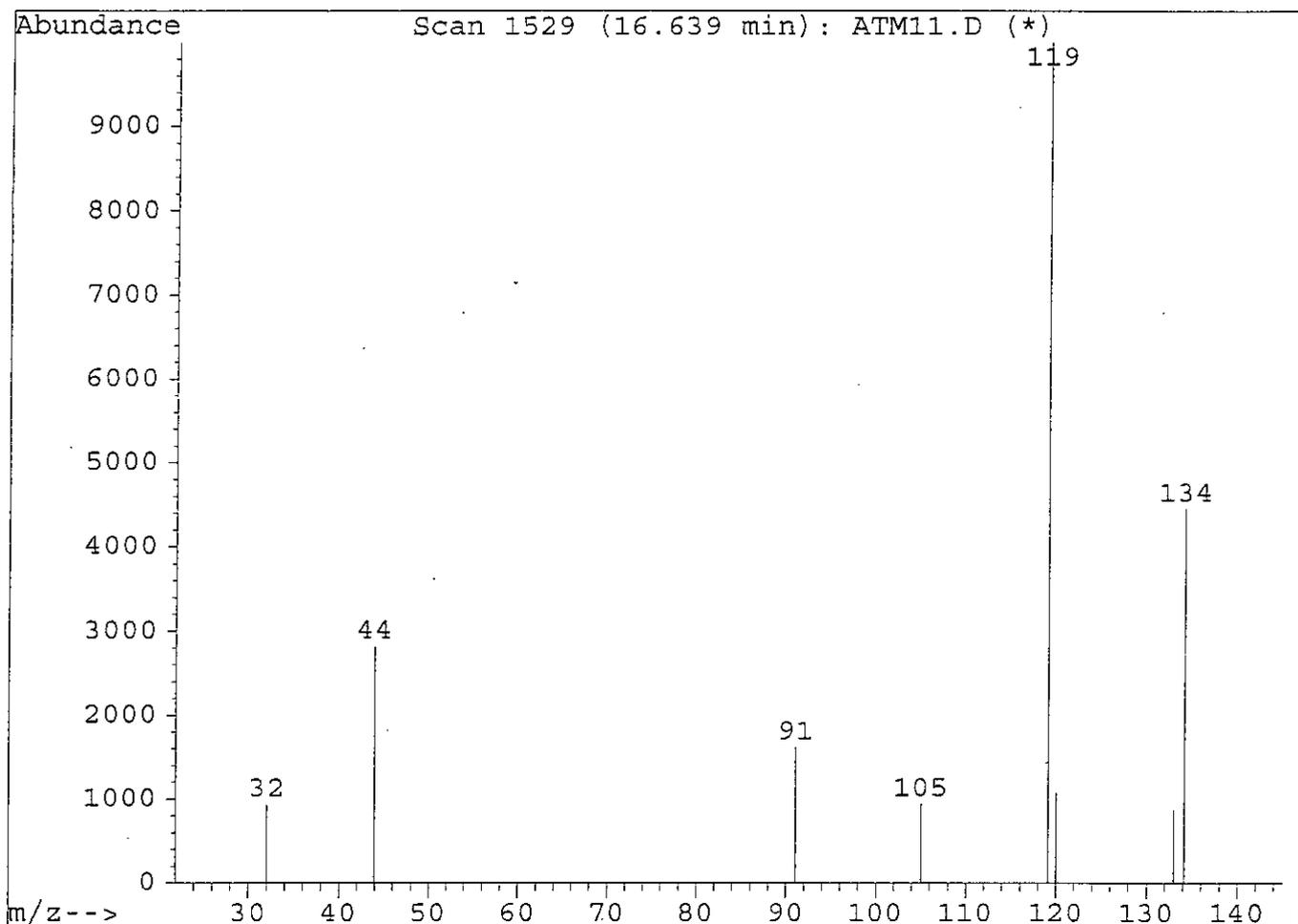
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 91
ID : Benzene, 1,2,4-trimethyl-



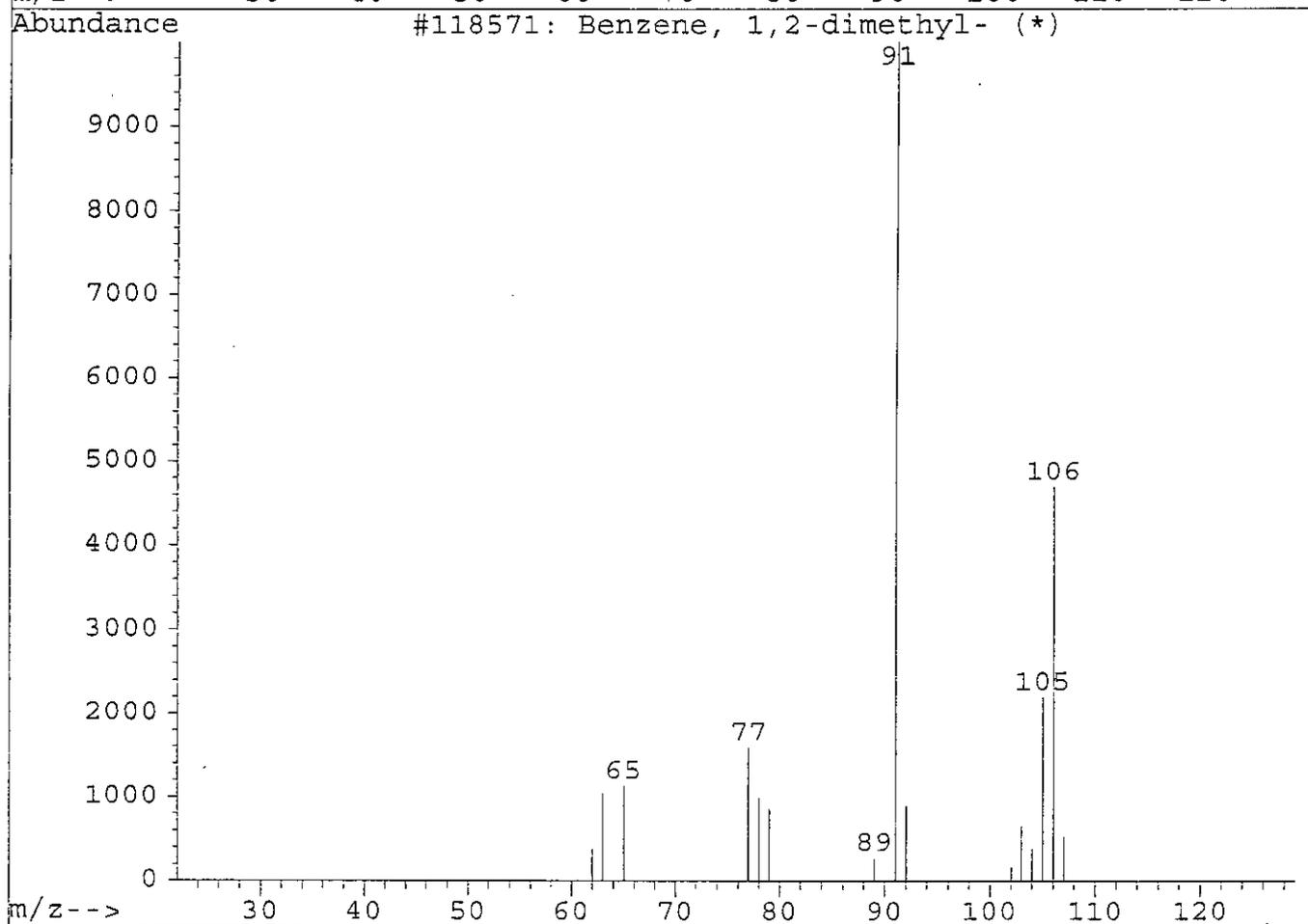
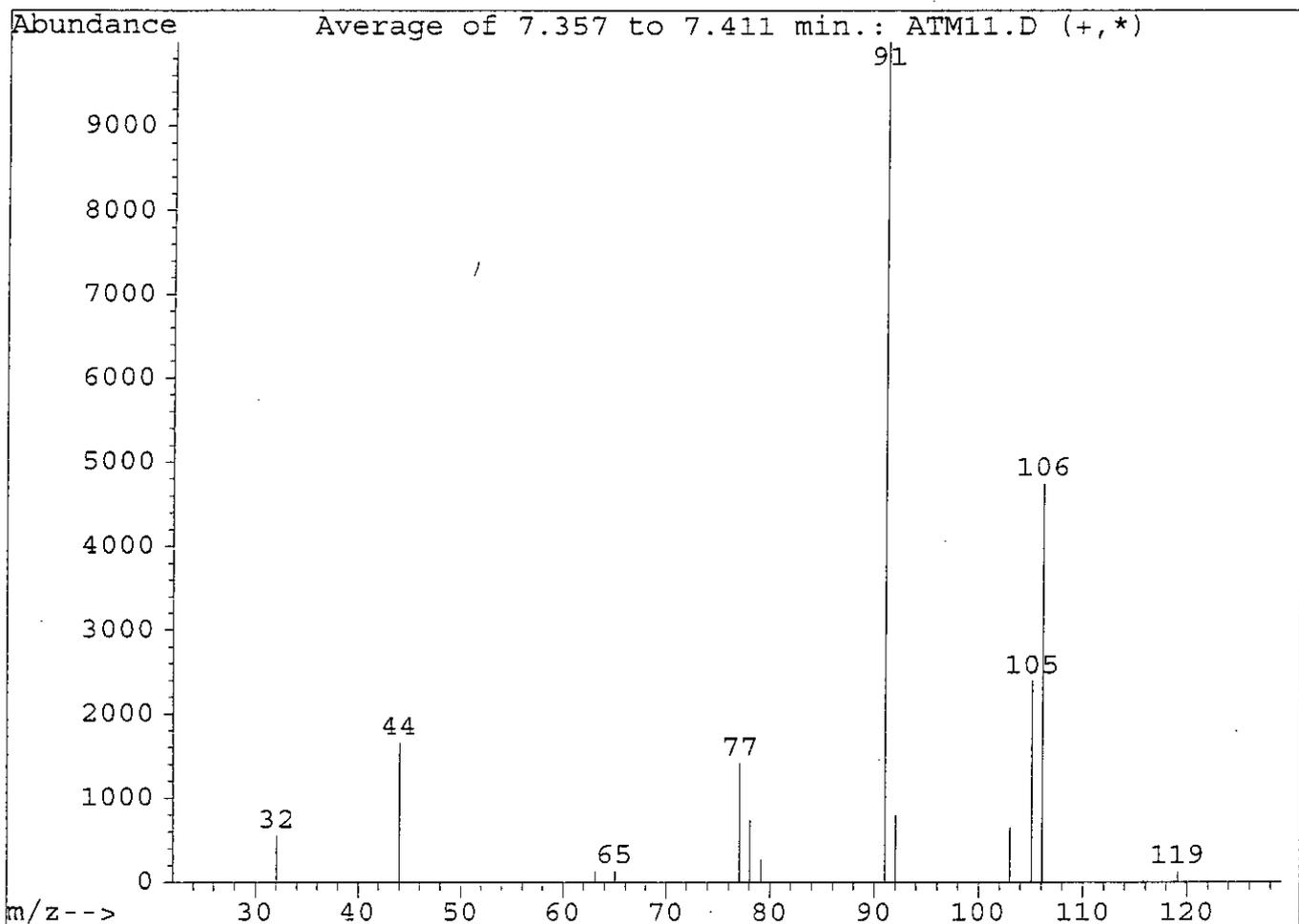
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 80
ID : Benzene, 2-ethyl-1,3-dimethyl-



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 72
ID : Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 90
ID : Benzene, 1,2-dimethyl-



I- DOSAGE DES BTEX

Afin d'évaluer les teneurs du benzène, toluène, Ethylbenzène et des xylènes dans l'atmosphère du grand Alger, cinq gammes d'étalonnage ont été préparées, les concentrations retenues pour chaque composé sont :

0,002, 0,004, 0,006, 0,01, et 0,02 $\mu\text{l/ml}$ de CS_2 en présence pour chaque gamme d'une quantité connue et constante (0,01 $\mu\text{l/ml}$) d'étalon interne, le cyclooctane.

La préparation de ces gammes a nécessité l'utilisation d'étalons purs en BTEX et autres réactifs dont nous présentons si-dessous les caractéristiques :

Produit	Fournisseur	Grade	Densité
CS_2	Merck	99,6	0,867
Benzene	Merck	98	0,879
Toluène	Merck	95	0,866
Ethylbenzène	Merck	99	0,867
Metxylène	Merck	98	0,864
Xylène	Merck	98	0,861
Ortho-xylène	Merck	98	0,880
Cyclo-octane	Merck	99	0,835

- L'injection de 5 μl de chaque solution témoin est répétée 3 fois pour évaluer la reproductivité de la réponse en surface des pics chromatographiques du détecteur à ionisation de flamme .
- Nous présentons sur le tableau 1 les surfaces A_i des pics des différents BTEX ainsi que celles de l'étalon interne à différentes concentrations

Tableau n°1 : Surface A_i des pics des BTEX et du cyclooctane (A_e) dans la gamme d'étalonnage

C $\mu\text{l/ml CS}_2$	Surface (A_i)					
	Benzène	Toluène	E. Benzène	(m+p) xylène	Ortho-xylène	Cyclo octane
0,001	10580	18273	13994	26650	7761	45837
0,002	209381	33971	30616	60300	19536	32705
0,004	41558	59658	70148	119934	32235	44964
0,006	49940	78954	90654	155375	46104	38343
0,01	66012	150730	150462	260774	90423	40000

I-1 Calcul des rapports A_i/A_e , m_i/m_e , et m_e :

a- Calcul de la masse de l'étalon interne m_e :

La concentration de l'étalon interne est de 0,01 $\mu\text{l/ml}$ de CS_2 . Dans 5 μl de solution injectée le volume de l'étalon interne $V_e = 5 \cdot 10^{-5} \mu\text{l}$

La densité du cyclooctane $d_e = 0,835 \text{ (mg/ } \mu\text{l)}$

$$D_e = \frac{m_e}{V_e} = \frac{m_e}{5 \cdot 10^{-5}} \quad \text{d'où } m_e = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,835$$

$$m_e = 4,175 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}$$

b-Calcul des masses m_i des différents BTEX (étalon) utilisés

Exemple de calcul : cas du Toluène

La densité du toluène est $d_t = 0,866$

On calcul la masse du toluène m_t pour la première concentration

$C = 0,001 \mu\text{l/ml}$

1000 μl de CS_2 \longrightarrow 0,001 μl de toluène

dans 5 μl injectée \longrightarrow V_t ?

$V_t = 5 \cdot 10^{-6} \mu\text{l}$

$$d_t = \frac{M_t}{V_t} \quad m_t = d_t \cdot V_t = 0,866 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$$

$$M_t = 0,43 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}$$

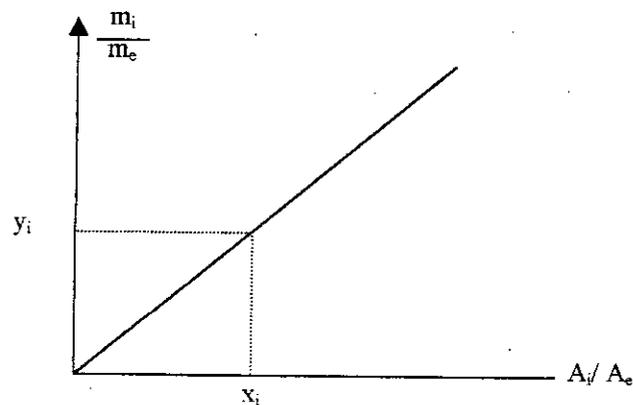
Les résultats de calcul des rapports de surfaces $\frac{A_i}{A_e}$ et des masses $\frac{m_i}{m_e}$ sont regroupés dans le tableau 2

Tableau n°2: Calcul des rapports $\frac{A_i}{A_e}$ et $\frac{m_i}{m_e}$ à différentes concentrations

C μ l / ml	Benzène		Toluène		E.Benzène		(m+p) xylène		Orthoxyène	
	A _i / A _e	m _i /m _e	A _i / A _e	m _i /m _e	A _i / A _e	m _i /m _e	A _i / A _e	M _i /m _e	A _i / A _e	m _i /m _e
0,001	0,23	0,10	0,40	0,10	0,31	0,10	0,58	0,21	0,17	0,10
0,002	0,64	0,21	1,04	0,21	0,94	0,21	1,84	0,41	0,60	0,21
0,004	0,92	0,42	1,33	0,42	1,56	0,42	2,67	0,83	0,72	0,41
0,006	1,30	0,63	2,06	0,62	2,36	0,62	4,05	1,24	1,20	0,63
0,01	1,65	1,05	3,35	1,04	3,3	1,04	5,79	2,16	1,69	1,04

I-2 Calcul des concentrations :

Les courbes d'étalonnage des BTEX obtenus sont des droites passant par l'origine figure ci-dessous



Le rapport des masses $\frac{m_i}{m_e}$ correspondant au rapport des aires $\frac{A_i}{A_e}$ pour chaque échantillon est calculé pour chaque BTEX sur la courbe d'étalonnage correspondante.

A_i , A_e , et m_e sont connus :

$$\frac{m_i}{m_e} = y_i \quad \text{d'où} \quad m_i = y_i \cdot m_e$$

La masse m_i est relative à 5 μl de l'échantillon extrait dans 1ml de CS_2 d'où :

$$\begin{array}{l} 5\mu\text{l} \longrightarrow m_i \\ 1000\mu\text{l} \longrightarrow c_i \end{array} \quad \text{D'où:}$$

$$C_i = 200.m_i$$

D'autres part, cette concentration est calculé pour un prélèvement de 8 heures à un débit de 1l/mn, donc pour un volume d'air égal à 480 l.

La concentration de l'échantillon serait donc en mg/m^3 égale à

$$C = 200.2,08.m_i = 200.2,08.m_e.y_i$$

$$m_e = 4,175.10^{-2} \text{ mg}$$

$$C = 17,40 y_i$$

I-3 Préparation de la solution d'extraction des BTEX:

- Dans une fiole de 10ml mettre 10 μl de cycloctane et compléter à 10ml de CS_2

Prendre 1ml de cette solution est la complétée à 10ml de CS_2 on obtient la solution mère étalon :

$$SM_E = 0,1 \mu\text{l}/\text{ml}$$

- 1ml de cette solution est rajoutée lors de chaque dilution afin d'avoir une concentration de l'étalon interne constante et égale à 0,01 $\mu\text{l}/\text{ml}$ de CS_2 .
- La solution d'extraction par le sulfure de carbone CS_2 est une solution donc à 0,01 $\mu\text{l}/\text{ml}$ de CS_2

I-4 Préparation des gammes :

On prépare une solution mère à $0,1\mu\text{l/ml}$ de chaque hydrocarbure (BTEX) :

- Dans une fiole de 10ml mettre $10\mu\text{l}$ de chaque BTEX et compléter à 10ml de CS_2
- Prendre 1 ml de cette solution et la compléter à 10ml on obtient une solution mère de BTEX

$$\text{SM}=0,1\mu\text{l/ml}$$

- **1^{ère} dilution** : Prendre $0,1\text{ml}$ de la solution SM à laquelle on rajoute 1ml de la solution étalon SM_E et on complète à 10ml de CS_2 en obtient une première solution de concentration

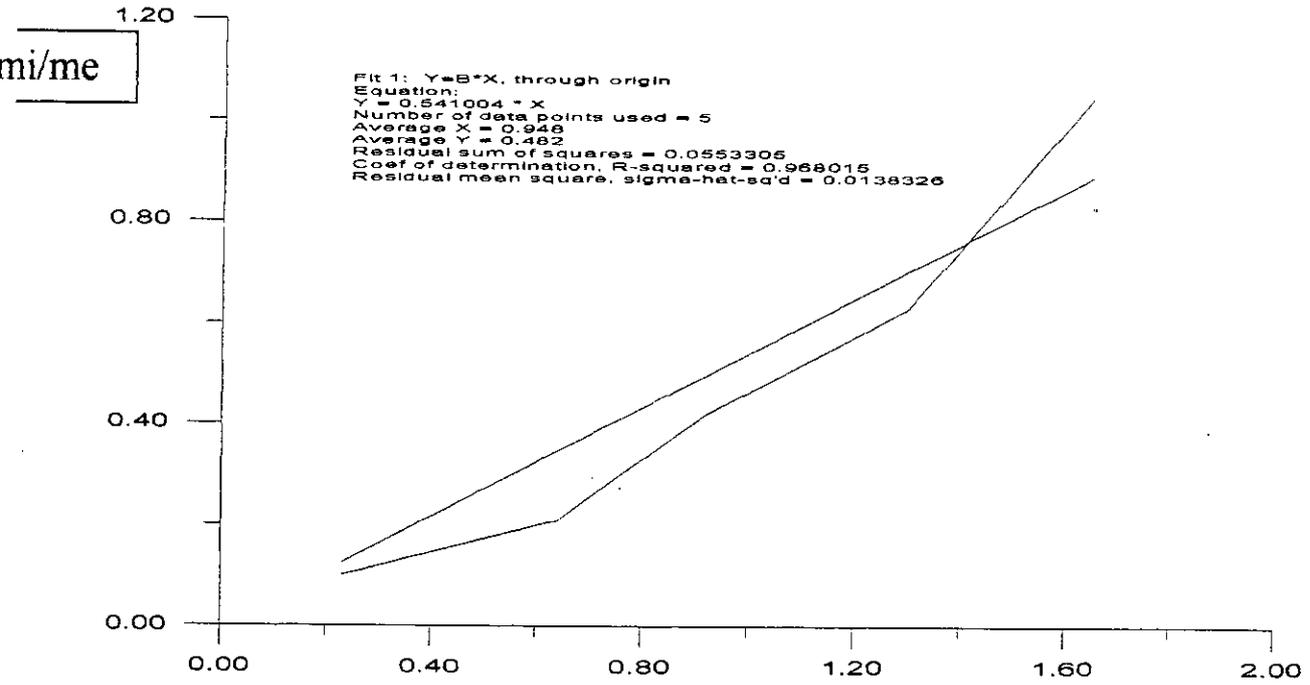
$$C_1 = 0,001 \mu\text{l/ml}$$

- nous procédons par la suite de la même façon pour les autres dilutions en prenant: $0,2\text{ml}$; $0,4\text{ml}$; $0,6\text{ml}$ et 1ml de la solution SM à laquelle on rajoute 1ml de solution étalon et on complète à 10ml de CS_2 les dilutions ainsi obtenues correspondent aux concentrations : $0,001$; $0,002$; $0,004$; $0,006$; $0,01\mu\text{l/ml}$.

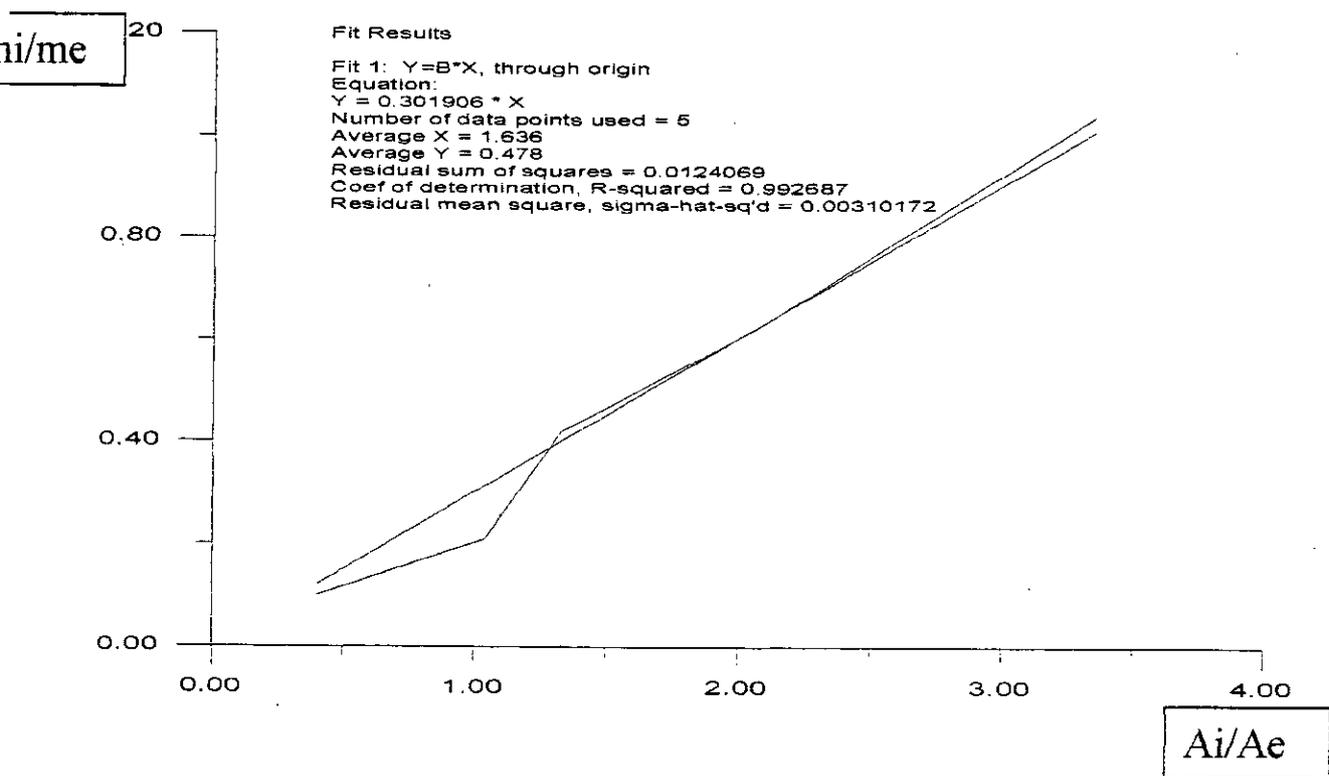
I-5 Tracé des courbes d'étalonnage du benzène, toluène, ethylbenzène, (m+p)xylène et orthoxylène :

- Le calcul des rapports A_i/A_e et m_i/m_e nous permet de tracer les courbes d'étalonnage suivantes :

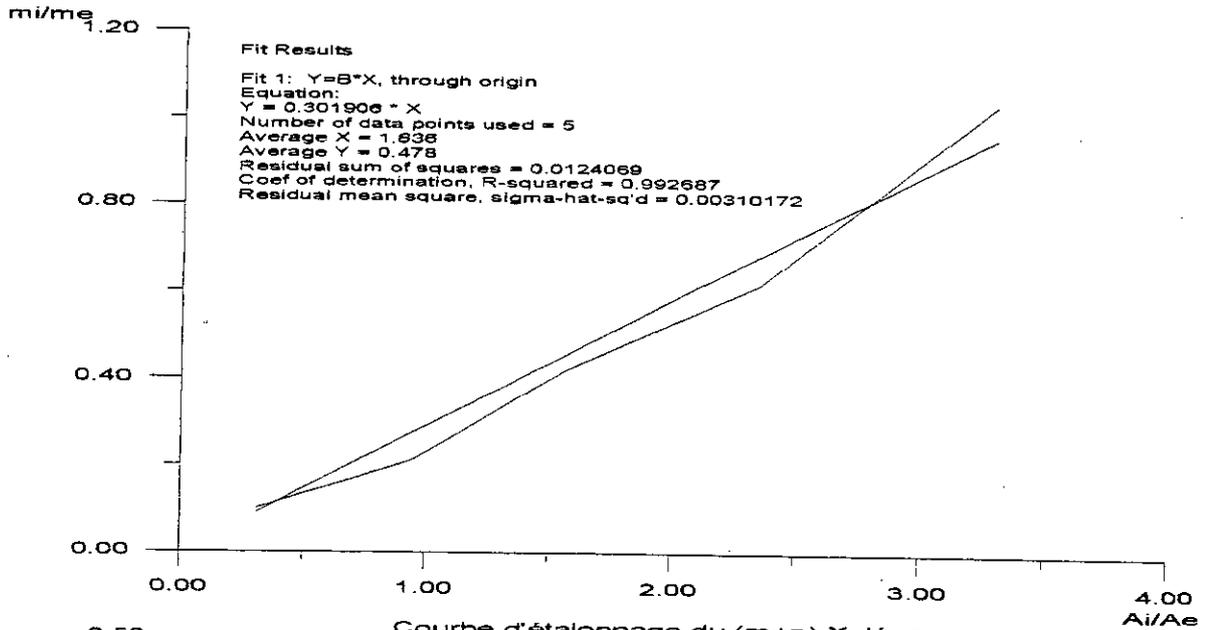
Corbe d'étalonnage du Benzène



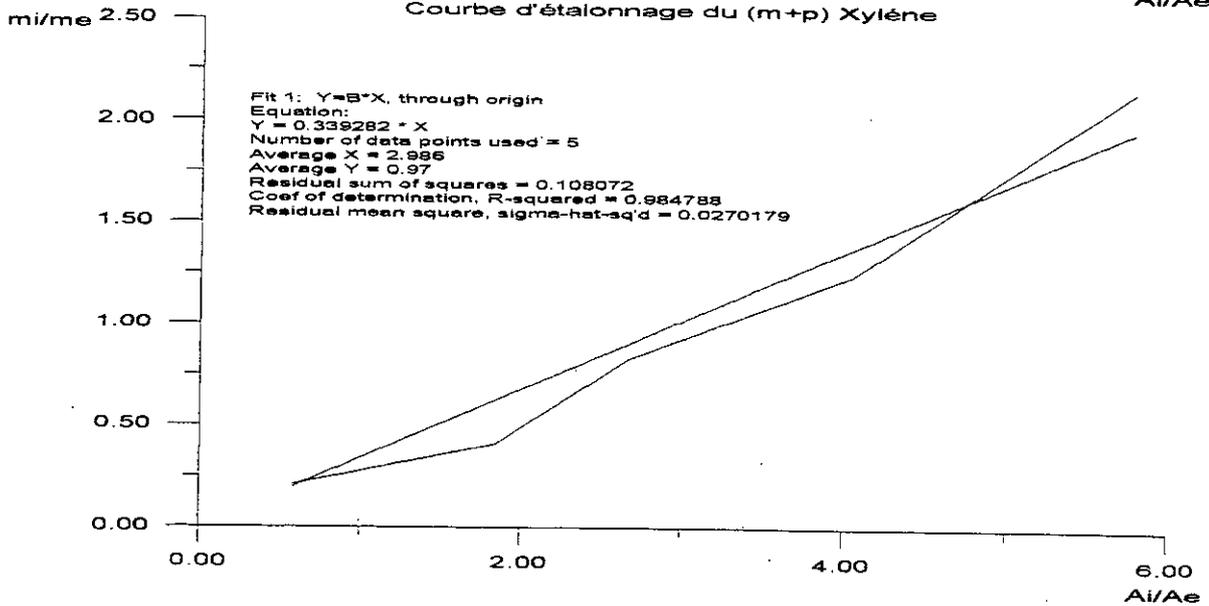
Courbe d'étalonnage du Toluène



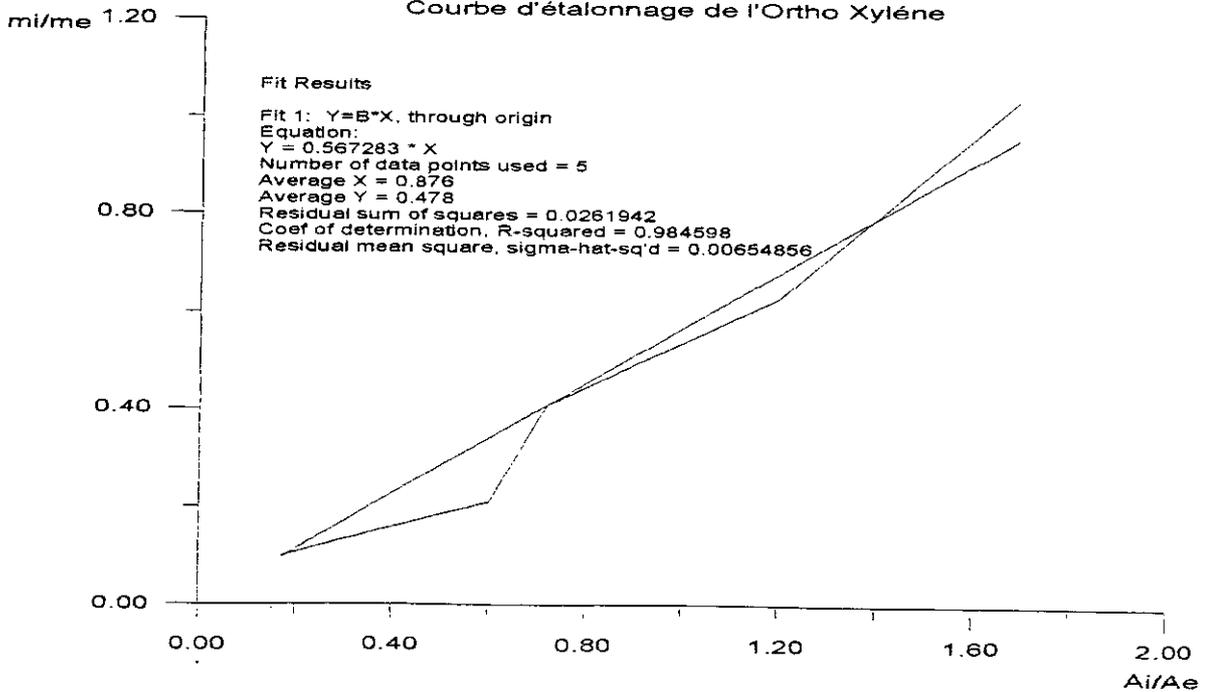
Courbe d'étalonnage de l'E. Benzène



Courbe d'étalonnage du (m+p) Xylène



Courbe d'étalonnage de l'Ortho Xylène



II- DOSAGE DU FORMALDEHYDE

- **Dosage du formaldéhyde par l'acide chromotropique dans l'acide sulfurique:**

II-1 Préparation des réactifs :

II-1-1 Préparation de la solution mère :

On prend un volume de 2,7ml de formaldéhyde à 37% qu'on dilue dans 12ml d'eau distillé

II-1-2 Préparation de la solution du formaldéhyde à 10 μ g/ml :

On prélève un volume de 1ml de la solution mère qu'on dilue dans 100ml d'eau distillé. Cette solution est à préparer fraîchement avant usage .

II-1-3 Préparation de la solution d'acide chromotropique à 0,1% :

On prend 0,1g d'acide chromotropique dans 100ml d'acide sulfurique concentré

II-1-4 Préparation du blanc :

A 4ml d'acide sulfurique concentré on ajoute 1ml d'acide chromotropique (0,1%) et on agite puis on ajoute 5ml d'acide sulfurique concentré pour avoir un volume total de la solution de 10ml

II-1-5 Préparation de la gamme d'étalonnage :

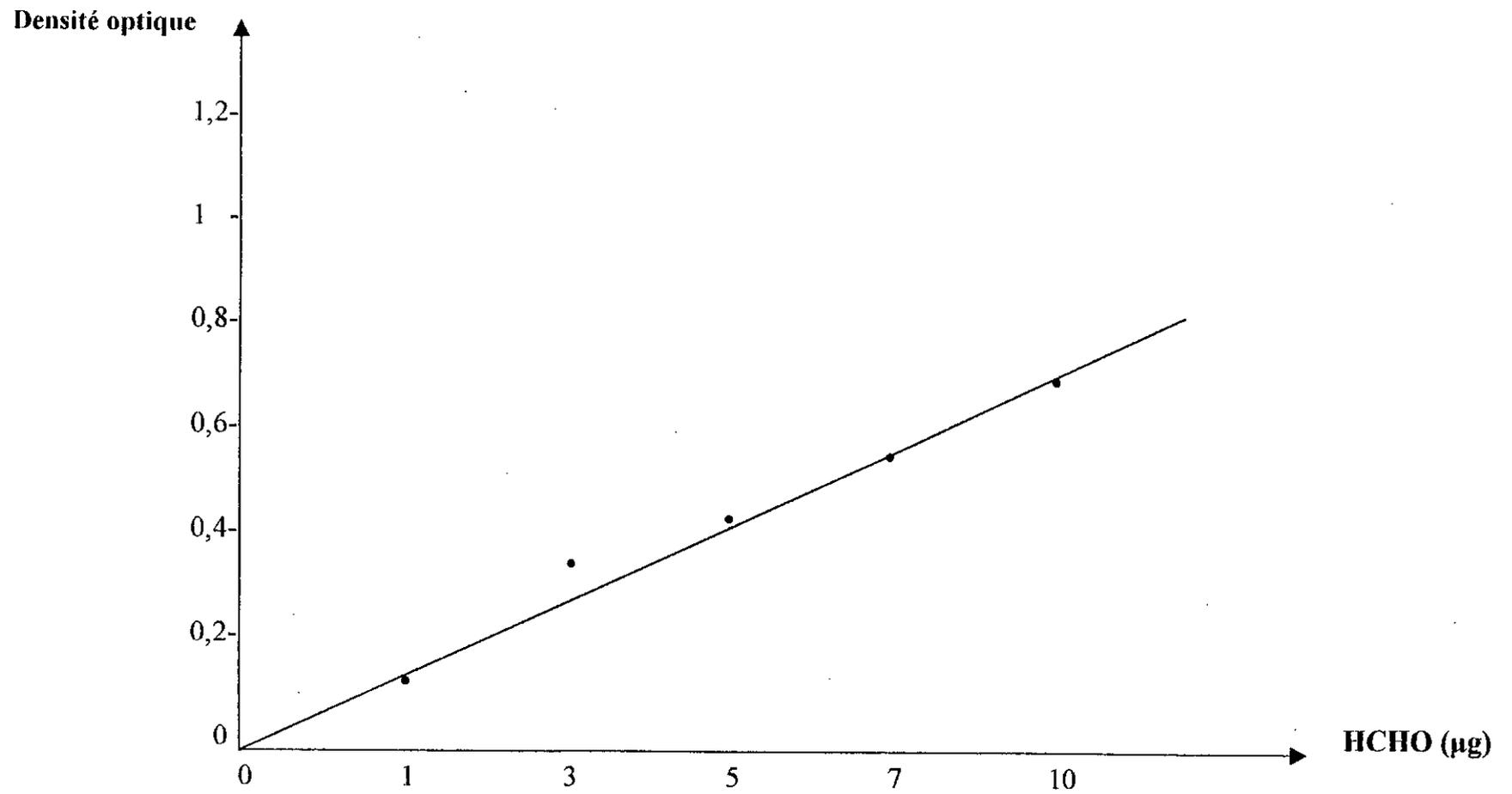
On prépare des dilutions de formaldéhyde en prenant de la solution fraîche à 10 μ g/ml les volumes suivant :

0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 1,0 et 2,0 ml qu'on rajoute respectivement et dans l'ordre 4ml de H₂SO₄ concentré et 1ml d'acide chromotropique, puis on complète avec l'acide sulfurique concentré à un volume total de 10ml.

On laisse cette solution au repos pendant 15mn.

Après le développement de la couleur violette on mesure la densité optique à 580 nm

La courbe d'étalonnage ainsi obtenue est donnée sur la figure suivante:



Courbe d'étalonnage pour le dosage du formaldéhyde