

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE**  
**LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**



**Département de Génie de l'environnement**

***Projet de fin d'étude***

***En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'environnement***

**THÈME**

**Contribution à l'étude de la pollution atmosphérique par les BTEX à Alger**

***Proposé et dirigé par :***

**Mr. Kerbachi Rabah  
Mr. Kerchich Yacine**

**Pr. ENP  
C.C. université de Médéa**

***Etudié par :***

**Mr. Benamara Lyes**

***Président du jury :***

**Mr. Lounici Hakim**

**M.C. université de Tizi Ouzou**

***Jury :***

**Mr. Mazighi Ahmed**

**C.C. ENP**

**Mme. Boumechhour Fatima M.A. université de boumerdès**

***Promotion 2007***

# Dédicaces

*Chaleureusement je dédie ce modeste travail :*

*A mes chers parents en témoignage pour leur amour et leur sacrifice sans limites.*

*A mes braves et affectueux frères.*

*A tous mes amis et collègues de la promotion.*

*A toute personne qui me connaît de près ou de loin...*

*lyes*

# Remerciements

*Je remercie DIEU tout puissant qui m'a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.*

*Mes sincères remerciements à mon promoteur Monsieur le professeur Kerbachi Rabah, pour ses conseils et orientations tout au long de ce travail.*

*Je tiens à remercier vivement mon Co-promoteur Monsieur Kerchich Yacine, également pour tous ces conseils, son aide, orientations tout au long de ce travail.*

*Je tiens vivement à remercier Monsieur Lounici Hakim d'avoir bien voulu de présider le jury.*

*Je remercie aussi respectueusement Monsieur Mazighi Ahmed d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à Madame Boumechhour Fatima d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Mes remerciements également à tous les enseignants qui ont participé à ma formation, à tous les employés du département génie mécanique, et ceux de la bibliothèque de l'école.*

*Je tiens également à remercier tous mes amis : Yahia, Karim, Amrane, Mourad, Krimou, Karim Mansoura, Boussad, Hassan et mes camarades de la promotion, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la bonne réalisation de ce travail.*

*Lyes*

**ملخص:** دراسة مركبات BTEX في هواء الجزائر العاصمة سمحت لنا بتحليل كمي لمركبات BTEX. لقد أجريت الدراسة على سبعة مواقع مختلفة النوع : منطقة قريبة من حركة السيارات، منطقة حضرية وشبه حضرية. في المواقع القريبة من حركة السيارات، يبلغ متوسط تركيز التلويين و البنزين على التوالي بين  $1.78-2.98 \mu g/m^3$  و  $2.39-3.54 \mu g/m^3$ . في المواقع الحضرية وشبه الحضرية، كانت التراكيز 5 إلى 8 مرات أقل من مناطق القرب التي تآثر عليها حركة المرور. وعلاوة على ذلك، تبين الدراسة أن مستويات BTEX في المناطق الحضرية في الجزائر العاصمة لا يتجاوز المعايير السائدة في بلدان أخرى.

**كلمات رئيسية:** تلوث الهواء، BTEX، حركة المرور على الطرق، الجزائر.

**Résumé :** l'analyse des BTEX dans l'air ambiant d'Alger par la méthode de l'échantillonnage passif, nous a permis de quantifier les différents composés BTEX. L'étude a été effectuée sur sept sites différents de type station trafic, urbain et semi urbain.

Aux sites de proximités, les teneurs moyennes en toluène et benzène s'étalent respectivement entre  $1,78-2,98 \mu g/m^3$  et  $2,39-3,54 \mu g/m^3$ .

Aux sites urbains de fonds et semi urbain les teneurs sont 5 à 8 fois plus faibles qu'aux sites de proximité qui sont influencés par le trafic routier.

Par ailleurs, l'étude montre que les teneurs des BTEX en milieu urbain à Alger ne dépassent pas les normes en vigueur dans d'autres pays.

**Mots clés :** pollution de l'air, BTEX, trafic routier, Alger.

**Summary:** analysis of BTEX in the air Algiers by the method of passive sampling, has allowed us to quantify the different compounds BTEX. The study was conducted on seven different sites type station traffic, urban and semi-urban areas.

For sites of proximity, the average grades in toluene and benzene respectively spread between  $1,78-2,98 \mu g/m^3$  and  $2,39-3,54 \mu g/m^3$ .

In urban sites and semi urbain sites the grades are 5 to 8 times lower than sites of proximity that are affected by road traffic.

Furthermore, the study shows that the levels of BTEX in urban areas in Algiers do not exceed the standards prevailing in other countries.

**Keywords:** air pollution, BTEX, road traffic, Algiers.

# SOMMAIRE

## Introduction

### CHAPITRE I : Généralités sur la pollution de l'air

I.1 Structure de l'atmosphère terrestre.....	03
I.1.1 Les différentes couches de l'atmosphère.....	03
I.2 Atmosphère non contaminée.....	03
I.3 Atmosphère contaminée.....	04
I.4 Les principaux polluants de l'air et leurs sources d'émissions .....	05
I.4.1 sources anthropiques .....	05
I.4.1.1 Oxydes d'azote NO <sub>x</sub> (NO et NO <sub>2</sub> ) .....	05
I.4.1.2 Le dioxyde de soufre SO <sub>2</sub> .....	05
I.4.1.3 Le monoxyde de carbone CO .....	06
I.4.1.4 Les particules en suspension PM (particulate matter).....	06
I.4.1.5 L'ozone O <sub>3</sub> .....	06
I.4.1.6 Les métaux lourds.....	06
I.4.2 les sources naturelles.....	06
I.4.3 pollution de l'air par les composés organiques.....	07
I.4.3.1 les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	07
I.4.3.2 les composés organiques volatils (COV).....	07
I.4.4 Nature et sources des COV.....	09
I.4.4.1 Les sources fixes.....	10
I.4.4.2 Les sources mobiles: contribution du trafic routier .....	11
I.5 Les Hydrocarbures Aromatiques Monocyclique (HAM).....	13
I.5.1 Niveau de pollution par les HAM dans le monde et teneurs dans l'environnement.....	14
I.5.2 Normes et directives :.....	16

### CHAPITRE II : Influence du type du moteur et des propriétés des carburants

II.1 Effet des carburants autos .....	18
II.1.1 Effet de la densité du carburant.....	18
II.1.2 effet du taux d'aromatiques.....	18
II.1.2.1 Effet du taux d'aromatiques sur les émissions en hydrocarbures et en CO.....	19
II.1.2.2 Effet du <<misfueling>>.....	20

II.1.2.3 Effet de la volatilité du carburant.....	20
II.2 Effet des carburants diesel:.....	22
II.2.1 Effet de la densité et de l'intervalle de distillation.....	22
II.2.2 Effet du taux d'aromatiques.....	22
II.2.3 Effet de l'indice de cétone.....	22
II.3 Source d'émission de COV à partir d'un véhicule.....	22
II.3.1 Techniques de réduction des pertes par évaporation.....	22

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

III.1 Introduction.....	24
III.2 Les réactions photochimiques.....	24
III.2.1 Formation de l'ozone troposphérique.....	25
III.3 Cas des BTEX.....	28
III.3.1 Mécanisme de réaction du radical OH.....	29
III.3.1.1 réaction du radical OH avec le toluène par enlèvement d'hydrogène .....	29

### **CHAPITRE IV : Nocivité des BTEX :**

IV.1 Généralité sur le système respiratoire:.....	30
IV.1.1 Appareil respiratoire humain.....	30
IV.1.2 Structure et fonction.....	30
IV.1.3 Diagramme du système respiratoire humain .....	32
IV.2 Nocivité des BTEX .....	32
IV.2.1 L'impact sur la santé humain.....	32
IV.2.2 Irritation perçue par l'homme.....	33
IV.2.2.1. irritations cutanées.....	33
IV .2.2.2Irritation des yeux.....	33
IV.2.2.3 Irritation des organes respiratoires.....	33
IV.2.3 Action cancérogène des COV.....	34

### **CHAPITRE V : Techniques de prélèvement et d'analyse des BTEX**

V.1 Techniques de prélèvement des BTEX .....	35
V.1.1 La récupération de l'échantillon.....	35
V.1.1.1 Prélèvement d'air complet.....	36

V.1.1.2 Prélèvement par adsorption.....	37
a. Adsorption active.....	37
b. Adsorption passive.....	38
b.1 Les tubes axiaux .....	38
b.2 Les tubes radiaux .....	39
V.1.1.2.1.Les adsorbants.....	39
a. Les adsorbants inorganiques.....	40
b. Les adsorbants organiques.....	40
c. Les charbons actifs.....	40
V.1.1.3 Extraction par solvant .....	40
V.1.4 Désorption thermique.....	41
V.2 Le principe de fonctionnement de l'échantillonneur diffusif.....	41
V.3 Méthodes de dosage en continu des BTEX .....	42
V.4 les techniques de séparation.....	42
V.4.1 Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	43
V.4.2 Spectrométrie de masse .....	43
<b>CHAPITRE VI : Méthodologie</b>	
VI.1 sites de prélèvement des BTEX.....	44
VI.1.1 Site urbain de proximité .....	44
VI.1.2 Site urbain de fond .....	45
VI.1.3 site semi urbain .....	45
VI-3 prélèvement et analyse des BTEX .....	46
VI-3-1 Prélèvement des BTEX .....	46
VI-3-1-2 Adsorption des BTEX sur charbon actif et désorption par solvant .....	46
VI-3-2 Traitement et analyse des échantillons .....	49
<b>CHAPITRE VII : Résultats et discussions</b>	
VII.1 Etude des BTEX dans l'air ambiant de la localité d'Alger .....	51
VII.1.1 Chromatogramme GC des BTEX .....	51
VII.1.2.Evolution des BTEX au niveau de la localité d'Alger .....	53
VII.1.3 Niveaux de pollution .....	58

---

VII.1.3.1 Sites de proximité S1, S2 et S5 ( trafic intense ).....	59
VII.1.3.2 Site de proximité S7 ( trafic modéré ) .....	61
VII.1.3.3 Sites urbain S <sub>6</sub> et semi urbain S <sub>4</sub> .....	63
VII.1.3.4 Site semi-urbain de Bouzaréah (CRAG) .....	63
VII.2 Variation saisonnière des BTEX .....	64
VII.3 Composition des BTEX dans l'atmosphère d'Alger .....	65
VII.3.1 Composition des BTEX dans les sites étudiés .....	65
VII.3.2 Corrélations entre le Benzène et le Toluène, Ethylbenzène et les Xylène .....	66

**Conclusion****Bibliographie****Annexe**



**TABLE DES TABLEAUX**

<b>Tableau n°01</b> Composition moyenne de l'air pur sec.....	04
<b>Tableau n°02</b> Sources des principales substances émises dans l'atmosphère.....	07
<b>Tableau n°03</b> les principaux COV identifiés à Alger.....	09
<b>Tableau n°04</b> Pollution atmosphérique imputable au trafic routier dans quelques métropoles.	12
<b>Tableau n°05</b> Emissions de COV issues du trafic routier. ....	12
<b>Tableau n°06</b> Composition des carburants en benzène et HAM .....	13
<b>Tableau n°07</b> Concentration moyennes, maximales et minimales observées (exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dans l'air d'Angers au mois de Juin .....	15
<b>Tableau n°08</b> Concentration de CO et HAM dans l'air expiré à Paris en zone suburbaine.....	15
<b>Tableau n°09</b> Prescription en matière d'émission sur les gaz d'échappements proposés par la CE. .....	17
<b>Tableau n°10</b> Composition de carburants européens (teneurs en % masse).....	19
<b>Tableau n°11</b> Les taux d'émissions d'hydrocarbures oxygénés dans les gaz d'échappements ..	21
<b>Tableau n°12</b> Emission d'aldéhydes d'un même modèle de véhicules en version Diesel et essence .....	21
<b>Tableau n°13</b> vitesse de réaction de quelques composés aromatiques (relatives au benzène) à 298k .....	29
<b>Tableau n°14</b> Volumes de sécurité et température de désorption.....	38
<b>Tableau n°15</b> fréquence de nettoyage.....	49
<b>Tableau n°16</b> Temps de rétention ( $T_R$ ) du mélange étalon.....	51.
<b>Tableau n°17</b> les différents sites de prélèvement .....	53
<b>Tableau n°18</b> fractions massiques des différents composés.....	57
<b>Tableau n°19</b> Teneurs en BTEX ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) mesurées dans la localité d'Alger durant les 4 campagnes de mesure.....	58
<b>Tableau n°20</b> teneurs en Benzène relevées dans les différentes métropoles en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .....	60
<b>Tableau n°21</b> Teneurs en BTEX et autres polluants associés au trafic routier.....	61
<b>Tableau n°22</b> Compositions des BTEX en % mesurées dans les 7 sites étudiés.....	65

**TABLE DES FIGURES**

<b>Figure n°01</b> Distribution des différentes sources d'émissions des COVNM en Allemagne (1998). .....	11
<b>Figure n°02</b> Formation chimique de l' ozone troposphérique.....	26
<b>Figure n°03</b> diagramme du système respiratoire humain.....	32
<b>Figure n°04</b> principales étapes de la mesure des COV après échantillonnage.....	36
<b>Figure n°05</b> principe de piégeage des constituants organiques dans l'air sur une cartouche d'adsorbant.....	37
<b>Figure n°06</b> Principe du tube passif axial.....	39
<b>Figure n°07</b> Principe du tube passif radial .....	39
<b>Figure n°08</b> l'échantillonneur diffusif axial.. .....	41
<b>Figure n°09</b> localisation des différents sites de prélèvement des BTEX. ....	46
<b>Figure n°10</b> Echantillonneur à diffusion radiale .....	47
<b>Figure n°11</b> Les caractéristiques du type passif radiello .....	48
<b>Figure n°12</b> photographie d'un appareil GC a détecteur FID .....	50
<b>Figure n° 13</b> Chromatogramme GC d'un blanc. ....	52
<b>Figure n°14</b> Chromatogramme GC d'un échantillon prélevé dans l'air d'Alger. ....	52
<b>Figure n°15 (a)</b> variation des teneurs atmosphériques en benzène. ....	54
<b>Figure n°15 (b)</b> variation des teneurs atmosphériques en toluène .....	54
<b>Figure n°15 (c)</b> variation des teneurs atmosphériques en ethylbenzène. ....	55
<b>Figure n°15 (d)</b> variation des teneurs atmosphériques en m.xylène .....	55
<b>Figure n°15 (e)</b> variation des teneurs atmosphériques en p.xylène.....	56
<b>Figure n°15 (f)</b> variation des teneurs atmosphériques en o.xylène .....	56
<b>Figure n°15 (g)</b> variation des teneurs atmosphériques en BTEX totaux .....	57
<b>Figure n°16</b> Comparaison intersites des teneurs en BTEX.....	62
<b>Figure n°17</b> Evolution saisonnière des BTEX à Alger.....	64
<b>Figure n°18</b> Corrélation entre le Toluène et le Benzène. ....	66
<b>Figure n°19</b> Corrélation entre l'Ethylbenzène et les Xylènes.....	67

# **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

Au cours des trente dernières années écoulées, la notion de la pollution atmosphérique s'est largement complexifiée, avec une population atteignant plus de six milliards d'individus sur terre et une consommation croissante de ressources naturelles et énergétique, le phénomène de pollution de l'air a pris aujourd'hui une ampleur sans précédent.

L'atmosphère terrestre est un immense réacteur chimique qui ne cesse de subir des modifications par une multitude de substances de nature anthropiques ou naturelles appelés polluants atmosphériques. Les importants progrès du savoir scientifique depuis 1990, notamment en ce qui concerne l'analyse des données de l'air ambiant et la caractérisation de la pollution atmosphérique, ont permis la mise en évidence de beaucoup de polluants comme les particules, l'ozone, les NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, hydrocarbures ...etc.

Les composés organiques volatils (COV) sont une classe très importante des polluants atmosphériques. Les COV renferment une forte proportion en hydrocarbures aromatiques, principalement le benzène, considéré comme étant cancérigène et certains alkyl benzènes qui jouent le rôle de précurseurs de l'ozone photochimique.

Plusieurs études de part le monde ont montré qu'en milieu urbain, le trafic routier constitue l'une des principales sources de la pollution de l'air ambiant. La combustion incomplète et l'évaporation des carburants essences et diesels sont, entre autres, à l'origine d'une forte émission de COV.

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.

Avec plus de 600.000 véhicules (ONS)\*, cette agglomération possède l'un des taux de motorisation les plus élevés des pays en développement (plus de 200 véhicules/ 1000 habitants). Ce parc automobile est par ailleurs très âgé (moyenne d'âge de plus de 10 ans) et dépourvu dans sa majorité de pots catalytiques.

\*) ONS : *office nationale des statistiques, Alger, 2004.*

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 de la pollution atmosphérique par les composés organiques dans la localité d'Alger.

L'étude est effectuée au niveau de sept sites de la capitale. Il s'agit de quatre sites de proximité (rue colonel lotfi à Bab El Oued, rue Didouche Mourad, BADR de Hassen Badi et Bachdjarreh), deux sites urbain de fond (Ecole nationale polytechnique et la maison de jeune de Bab Ezzouar) et enfin un site semi urbain (CRAAG Bouzarea).

Dans ce travail, sont ainsi étudiés les niveaux de pollution par les HAM et plus précisément les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et les Xylènes). Les prélèvements sont réalisés au moyen de tubes passifs garnis de charbon actif. L'analyse qualitative et quantitative des BTEX est réalisée par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

L'utilisation de ce type d'échantillonnage est très commode car sa mise en place ne nécessite pas de dispositif de pompage devant être alimenté électriquement et de plus il peut être porté comme badge par les individus exposés aux BTEX dans les milieux professionnels.

# **CHAPITRE I**

## **GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L' AIR**

## I.1 Structure de l'atmosphère terrestre :

### I.1.1 Les différentes couches de l'atmosphère :

L'atmosphère terrestre est divisée en plusieurs couches concentriques et superposées qui sont :

- **la biosphère** : comprise entre le sol et une centaine de mètres d'altitude. cette zone correspond en milieu naturel au sommet des arbres (canopée) et en milieu urbain elle s'étend jusqu'au sommet des cheminées (canopée urbaine). et c'est la zone d'émission des polluants atmosphériques [1].
- **La troposphère** : elle s'étend du sol jusqu'à 12 km d'altitude. Cette altitude varie suivant les régions du globe. Et c'est la zone où les composés chimiques se mélangent et réagissent entre eux [1].
- **La stratosphère** : elle est comprise entre 12 et 50 km d'altitude. Les polluants sont rares mais très destructeurs (les CFC) [1].

## I.2 Atmosphère 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 et la thermosphère [2].

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 n°01) [3].

**Tableau n°01: composition moyenne de l'air pur sec.**

Constituants	Concentration	
	Azote	78,09 %
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	10	ppm
Xénon	0,08	ppm
Hydrogène	0,50	ppm
Méthane	1,5	ppm
Hémioxyde d'azote	0,5	ppm
Vapeur d'eau	Variable	
Ozone	Variable 0,01 à 0,04 ppm	

### I.3 Atmosphère contaminée :

Un polluant par définition; c'est une substance qui se trouve dans l'atmosphère à une teneur 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 et le méthane, qui sont des constituants normaux de l'atmosphère non polluée. L'exemple classique d'une telle substance polluante est le CO<sub>2</sub> 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 ses constituants est susceptible de provoquer un effet nuisible, compte tenu des connaissances scientifiques du moment, ou de créer une gêne » [4]. D'autre part, la communauté économique 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, endommager les ressources biologiques et les écosystèmes, à détériorer les biens matériels et à porter atteinte ou nuire aux valeurs d'agrément et autres utilisations légitimes de l'environnement » [5]. Cette définition est plus large et prend en considération les aspects énergétiques (Radioactivité et air) [6,5].*

#### **I.4 Les principaux polluants de l'air et leurs sources d'émissions :**

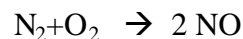
Les substances rejetées dans l'atmosphère peuvent être sous forme de gaz ou de particules, on parle alors d'émission gazeuse ou particulaire.

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

##### **I.4.1 sources anthropiques :**

###### **I.4.1.1 Oxydes d'azotes NO<sub>x</sub> (NO et NO<sub>2</sub>) :**

Le monoxyde d'azote NO est produit lors de la combustion à haute température, par la recombinaison des deux principaux éléments de l'air :



Les émissions globales des NO<sub>x</sub> sont en constante augmentation, en raison de la forte augmentation du parc automobile. Elles sont passées de 108 Tg.an<sup>-1</sup> en 1985 à près de 150 Tg.an<sup>-1</sup> en 1998 [1]. Les véhicules automobiles constituent la principale source d'oxydes d'azote (près de 60%).

Le NO<sub>2</sub> se rencontre également à l'intérieur des locaux où fonctionnent des appareils au gaz tels que gazinières, chauffe-eau ... etc. Le pot catalytique a permis, depuis 1993, une diminution des émissions des véhicules à essence, mais l'effet reste encore peu perceptible compte tenu de l'augmentation forte du trafic et de la durée de renouvellement du parc automobile [1, 7, 8].

###### **I.4.1.2 Le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> :**

Le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> est émis lors de la combustion des combustibles fossiles tels que charbons et fiouls. Environ 60% du SO<sub>2</sub> est émis par le charbon, 30% par les fiouls lourds et 10% par les autres sources. La part des transports (diesel) est faible et baisse avec la suppression progressive du soufre dans les carburants. Depuis une quinzaine d'années, les émissions de SO<sub>2</sub> sont en forte baisse, du fait des mesures techniques et réglementaires qui ont été prises, de la diminution de la consommation des fiouls et charbons fortement soufrés et de l'importance prise par l'énergie nucléaire. L'Inde et la Chine sont les principaux pollueurs. La Chine a émis, en 2003, 50% du SO<sub>2</sub> mondial [1, 7, 8].

#### **I.4.1.3 Le monoxyde de carbone CO :**

Gaz inodore, incolore et inflammable, le monoxyde de carbone CO se forme lors de la combustion incomplète de matières organiques (gaz, charbon, fioul ou bois, carburants). La source principale est le trafic automobile (75%). Les autres sources sont les équipements agricoles (7%), les processus industriels (9%), les incinérateurs de déchets (7%) et les avions (2%). Ce composé est très toxique mais, comme il s'oxyde dans l'air en CO<sub>2</sub> (non toxique) il ne constitue un danger que dans les locaux fermés (habitations, garages, tunnels) [1, 7, 8].

#### **I.4.1.4 Les particules en suspension PM (particulate matter):**

Les particules ou poussières en suspension liées à l'activité humaine proviennent majoritairement de la combustion des combustibles fossiles (chauffage), du transport automobile (gaz d'échappement, usure, frottements...) et d'activités industrielles très diverses (Sidérurgie, incinération...). Leurs tailles et leurs compositions sont très variables. Les particules sont souvent associées à d'autres polluants (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, HAP, métaux lourds ...). Elles peuvent également être d'origine naturelle: (volcans, érosion éolienne) [7, 8].

#### **I.4.1.5 L'ozone O<sub>3</sub> :**

Il résulte généralement de la transformation photochimique dans l'atmosphère de certains polluants (en particulier NO<sub>x</sub> et COV) sous l'effet de rayonnement ultraviolet solaire. Les mécanismes réactionnels sont complexes et les plus fortes concentrations d'O<sub>3</sub> apparaissent l'été, en périphérie des zones émettrices des polluants primaires, puis peuvent être transportées sur de grandes distances. Dans la troposphère (entre le sol et 10km), les taux d'O<sub>3</sub> devraient être naturellement faibles [7, 8].

#### **I.4.1.6 Les métaux lourds:**

Les métaux lourds toxiques proviennent de la combustion des charbons, pétroles, ordures ménagères et de certains procédés industriels particuliers. Ils se retrouvent généralement au niveau des particules (sauf le mercure qui est principalement gazeux).

La généralisation de l'essence sans plomb a considérablement fait diminuer les concentrations de ce polluant [7, 8].

#### **I.4.2 les sources naturelles :**

Le bilan des émissions naturelles commence à être établi avec précision car des études récentes ont permis de préciser les flux de substances chimiques émises dans les différentes régions du globe. On peut résumer les différentes émissions dans les tableaux n°02 [1, 7, 8].

Tableau n°02 : Sources des principales substances émises dans l'atmosphère.

Processus	Substances émises
Eruptions volcaniques	H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , poussières
Feux de forêts, prairies	CO, NO <sub>x</sub> , poussières, HC
Processus microbiens	CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S
Eclairs	NO <sub>x</sub>
Erosion	Poussières
Météores et météorites	Poussières
Embruns marins	Aérosols de NaCl, MgCl <sub>2</sub> , KBr et CaCl <sub>2</sub>
Digestion et excréments d'animaux	CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>

### I.4.3 pollution de l'air par les composés organiques :

#### I.4.3.1 les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) :

Ils sont du type du benzopyrène ou du benzofluoranthène, ils sont présents dans les suies noires qui accompagnent un certains nombres de combustions et qui se retrouvent dans l'atmosphère sous forme de particules fines de sources variées : combustions industrielles ou domestiques, incinération des déchets, tabagisme, procédés alimentaires (fumage, grillage ...) ainsi que de sources mobiles. Les véhicules à moteurs diesels sont considérés actuellement comme les principaux responsables des émissions des HAP en milieu urbain.

Ces derniers sont reconnus comme ayant des effets mutagènes et cancérigènes 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 [1].

#### I.4.3.2 les composés organiques volatils (COV) :

Les composés organiques volatils (COV et VOC en anglais) sont des substances dont la tension de vapeur à température ambiante est suffisamment élevée pour justifier l'affirmation selon laquelle ces composés sont presque à l'état de vapeur. L'environnemental protection agency (EPA) précise qu'il s'agit de composés organiques ayant en commun:

- Une tension de vapeur à 0,13 Pa (à 0°C).
- Une homogénéité et une réactivité suffisante avec l'atmosphère pour pouvoir participer à des réactions photochimiques, donc susceptibles d'intervenir dans des phénomènes de Smog, de dépérissement forestier et effet de serre.

Plus généralement trois grandes familles de produits sont discernables en fonction de leur

température d'ébullition:

- Les COV avec Température d'ébullition ( $T_{\text{ébl.}}$ )  $< 150 - 200^{\circ}\text{C}$ .
- Les semi volatils:  $200 < T_{\text{ébl.}} < 500^{\circ}\text{C}$
- Les lourds:  $T_{\text{ébl.}} > 500^{\circ}\text{C}$

Alors on considère comme COV, tout composé, à l'exclusion du méthane qui contient du carbone et de l'hydrogène lequel peut être substitué par d'autres atomes comme les halogènes, l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates. Le méthane était inclus dans la famille des COV. La tendance actuelle est de le séparer des COV du fait de sa provenance de sources différentes (agriculture et milieu naturel), des flux importants émis dans l'atmosphère et d'une comptabilisation spécifique. En outre son influence sur l'environnement est différente (effet de serre) par rapport aux COV qui eux, ont un impact sur la pollution photochimique. On parle alors de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM) ou parfois de façon un peu trop globale d'Hydrocarbures Non Méthaniques (HCNM). Dans la liste du conseil de la Communauté Economique Européenne (C.E.E), figurent 118 polluants organiques dont 73 prioritaires [9]. La désignation de ces substances est fondée sur des critères de toxicité, de persistance, de bioaccumulation et d'universalité dans les effluents industriels.

Les solvants sont classés par famille de la façon suivante:

- Solvants pétroliers: aliphatiques, aromatiques halogénés, etc.
- Solvants oxygénés: alcools, cétones, acétate etc.

Dans le tableau I, 2 sont groupés selon l'usage des produits, les principaux COV identifiés. On peut constater une grande diversité de composants, de différentes classes chimiques [10].

Tableau n°03 : les principaux COV identifiés à Alger [11].

---

Cyclohexane	1-Methylethylbenzène
2,3,4-Trimethylpentane	Octanal
4-Methylnonane	1-Limonene
Heptane	1,2,3-Trimethylbenzène
Toluène	1-Methyl-3-propylbenzène
Octane	1-Propylbenzène
Hexamethyltrisiloxane	1,4-Diethylbenzène
2,4-Dimethylheptane	1, Methyl-2-propylbenzène
Ester butylique	Acide-1,2-Diethyl benzènedicarboxyl
4-Methyloctane	Phénol
Ethylbenzène	4-Ethyl-1,2-dimethylbenzène
(m+p) Xylène	1-Ethyl-2,4-dimethylbenzène
2,5-dimethylnonane	Nonanal
Heptanal	Acide heptanoïque
O-xylène	1,2,3,5-Tetramethylbenzène
Acide-1,2-Dimethyl benzènedicarboxyl	Dodecane
$\alpha$ -Pinene	Naphthalene
1,3,5-Trimethylbenzène	2-Butyltetrahydrothiphène
1-Ethyl-3-methylbenzène	Acide hexylester butanoïque
Pentadecane	Hexadecane
1,2,4-Trimethylbenzène	2-Ethyl-1,3-dimethylbenzène
1-Ethyl-2-methylbenzène	1-Ethyl-3,5-dimethylbenzène
Propylbenzène	Indene
	Acide-1,2-dibutyl benzezènedicarboxyl

---

#### I.4.4 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 [12].

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 défond se

situé entre 0,7 et 1 mg/m<sup>3</sup> de méthane et moins de 0,01 ppm pour chacun des autres hydrocarbures décelables [13].

Dans les pays industrialisés, les émissions anthropogéniques prennent une place significative. En Europe, l'inventaire en 1985 de toutes les émissions de COV a permis d'évaluer une émission globale d'environ 10 millions de tonnes [14].

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

#### **I.4.4.1 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.

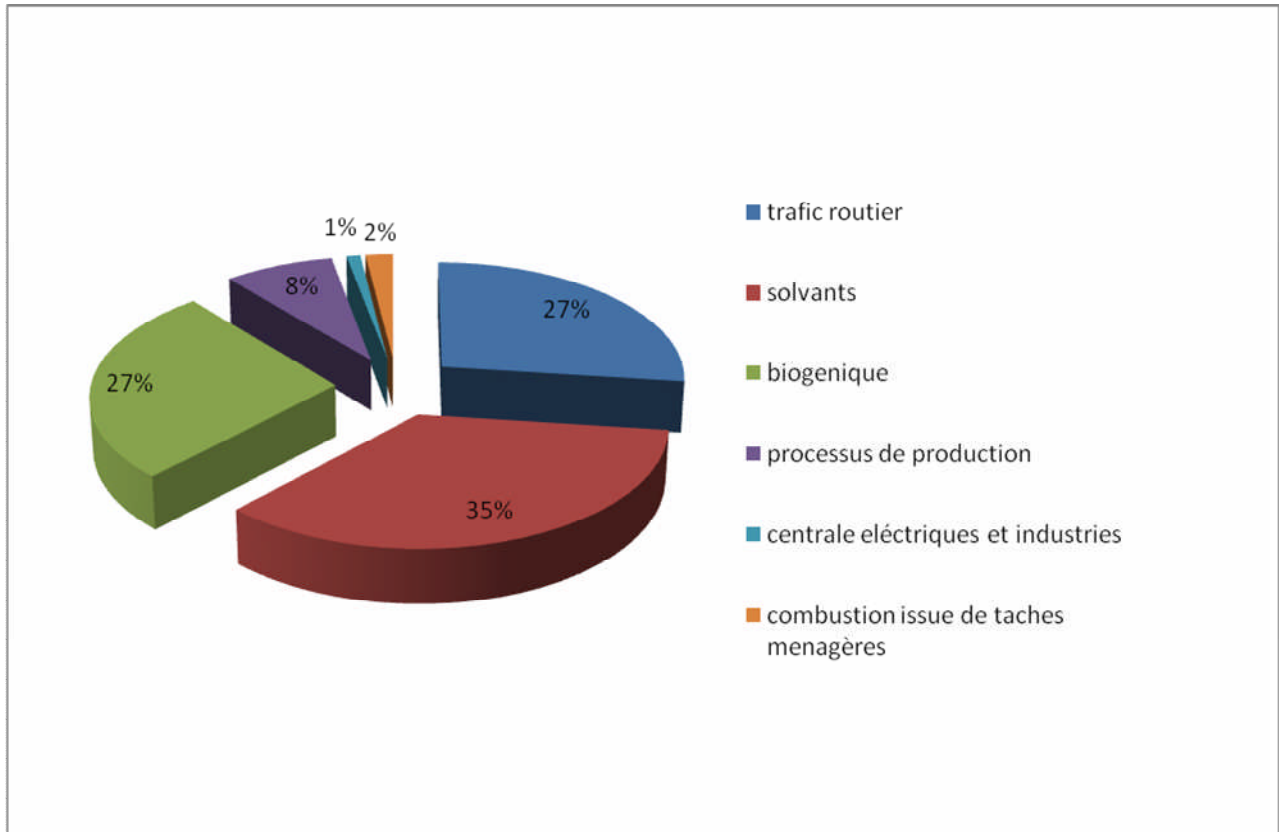
Les raffineries, les réservoirs de stockage de carburants, les remplissages de ses réservoirs et des citernes pour la distribution de l'essence, le remplissage des réservoirs d'automobiles à la source de distribution constituent autant de points d'émissions de COV.

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 [14]. En France ce taux s'élève à 31%.

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 émis à l'intérieur des locaux à partir de matériaux de mobilier, de peinture ou revêtements divers, ou provenir d'activités humaines [15].

Un exemple de l'Allemagne est illustré dans la Figure n°01.



**Figure n°01 : distribution des différentes sources d'émissions des COVNM en Allemagne (1998). [16].**

#### I.4.4.2 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 du 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 n°04 présente un ordre de grandeur de la contribution du trafic routier dans la pollution de quelques grandes métropoles [17].

**Tableau n° 04 : Pollution atmosphérique imputable au trafic routier dans quelques métropoles [17].**

Villes	Année	NO %	CO %	HC%	SPM%	SO <sub>2</sub> %	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 n°05, les taux d'émissions de COV imputables au trafic routier dans quelques régions du monde.

**Tableau n°05 : 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, exprimé en NO<sub>2</sub>) (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%) [18].

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 [19] :



Polluants	CO	NO	HC	SO <sub>2</sub>	Particules	Plomb	Benzene	CO <sub>2</sub>
Taux (%)	90	60-70	50-60	10-20	10-20	90	90	30-40
trafic routier								

### I.5 Les Hydrocarbures Aromatiques Monocyclique (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 n°06) [20].

**Tableau n°06 : Composition des carburants en benzène et HAM [20].**

Type de carburant	Moyenne		Minimum		Maximum		Rapport Aromatique/benzène
	Benzène	Aromatique	Benzène	Aromatique	Benzène	Aromatique	
<b>Carburant avec plomb</b>	1,5 %	32,3 %	0,4 %	25,8 %	2,7 %	38,3 %	25,5
<b>Carburants sans plomb</b>	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% [12].

- 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 [21].
- 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...etc.). On estime que 50% de l'ozone formé dans le sud de l'Angleterre est attribuable aux HAM [17].

- ✚ 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 [22].

### I.5.1 Niveau de pollution par les HAM dans le monde et teneurs dans

#### l'environnement :

Parmi les HAM le benzène est à priori le composé le plus dangereux. Les principales sources d'émissions du benzène sont de 80 à 90% mobiles [23].

- ❖ On estime que  $4.10^6$  tonnes de benzène sont émises 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 [24].
- ❖ 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 [25].
- ❖ 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% [16].

Nous présentons 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 [27].

**Tableau n°07 : Concentration moyennes, maximales et minimales observées (exprimées en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dans l'air d'Angers au mois de Juin [27].**

Sites	Site 1			Site 2 et 3		
	Moyenn	Maxim	Minim	Moyenn	Maxim	Minim
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
O-xylène	31 ± 11	53	17	6 ± 3	11	3

Les nuisances atmosphériques dues au trafic routier (automobiles) sont 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 [28], 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 n°08, il s'agit de mesures dans l'air expiré des indicateurs de pollution CO et HAM.

**Tableau n°08 : Concentration de CO et HAM dans l'air expire 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  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  [28].

### 1.5.2 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) [12]. 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 horaire ne pas dépasser) [29].
- Pour le toluène, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a recommandé en 1987 une valeur guide de  $7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sur une durée de 24 heures d'exposition [30].
- Parmi les BTEX, l'exposition au benzène semble la plus critique, mais du fait de ces propriétés cancérigènes, 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 présente certaines substances à effet cancérigène (benzène), soit ramené à un niveau acceptable (de l'ordre des risques encourus dans le 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, durant la vie, 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  $4.10^{-6}$  [24].

D'autres prescriptions en matières d'émissions des véhicules légers et utilitaires (voitures de livraison), prescriptions sur les gaz d'échappement ont été propose par l'Union Européenne (UE) (tableau 9) [30].

**Tableau n°09 : Prescriptions en matière d'émission sur les gaz d'échappements proposés par la CE [30].**

Prescription sur les Pots 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 <sub>x</sub> )
Euro 4, dès l'an 2005 (Essence)*	1,0	0,1
Euro 4, dès l'an 2005 (Diesel)	0,5	0,3 (HC+NO <sub>x</sub> )

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

## **CHAPITRE II**

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

**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 paramètres successivement étudiés sont relatifs à chaque type de moteur [31].

**II.1 Effet des carburants autos :****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%) [31].

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% [32], 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 [31].

**II.1.2 Effet du taux d'aromatiques:**

Les tendances à accroître les teneurs en aromatiques des carburants se renforcent actuellement avec la perspective de la génération des carburants sans plomb, seul le benzène par suite de sa toxicité est limité légalement. Le tableau n°10 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 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% [33].

**Tableau n°10 : composition de carburants européens (teneurs en %masse) [33].**

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



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, xylène) 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 [34].

### II.1.2.2 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 gas-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 des teneurs en hydrocarbures et en aldéhydes dans un gaz d'échappement [33].

### II.1.2.3 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<sub>x</sub> dans l'échappement; seules les émissions d'hydrocarbures et de CO augmentent avec la PVR.

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 n°11 [33].

**Tableau n°11: Les taux d'émissions d'hydrocarbures oxygénés dans les gaz d'échappements [33].**

Polluant	Véhicules Essence	Véhicules Diesel
Aldéhyde et cétone	0,8 g/kg carburant	1,6 g/kg carburant
<b>Total hydrocarbures</b>	<b>33 g/kg carburant</b>	<b>30 g/kg carburant</b>

Les résultats obtenus sur un même modèle de véhicule en version diesel et essence sont regroupés dans le Tableau n°12, ces teneurs sont obtenus en g/essai, teneurs obtenus sur 4,052Km qui représentent un parcours urbain en 13 minutes avec départ à froid à vitesse moyenne de 18,7 Km/h [33].

**Tableau n°12 : Emission d'aldéhydes d'un même modèle de véhicules en version Diesel et essence [33]**

Polluant	Essence	Diesel
Formaldéhyde	175	225
Acétaldéhyde	51	74
Butyto-Idéhyde	18	25
Acroléine	30	46
Propinal déhyde	9	19
Butylaldéhyde	63	6
O. Toluodéhyde	37	2
Autres méta-acroléine	-	5
Total aldéhydes mesurés	410	427

On remarque que le formaldéhyde constitue environ 50% des aldéhydes présents dans les émissions. La volatilité du carburant engendre dans un moteur quatre sources principales d'émission d'hydrocarbures :

- 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/m<sup>3</sup> [35].

## II.2 Effet des carburants diesel:

Pour le cas des carburants diesel, les polluants surveillés sont les mêmes que ceux concernés par les carburants essences, mais il faut y ajouter les particules et les composés organiques extractibles associés, plus spécifiques du moteur diesel [33].

### 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 [35].

### 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 <pro cétone> permet de les découpler. Les hydrocarbures imbrûlés, les particules et la partie extractible augmentent avec le taux d'aromatiques. Les NOx y sont peu sensibles [33].

### 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 NOx sont les moins sensibles à l'indice de cétone [33].

## II.3 Source d'émission de COV à partir d'un véhicule:

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

- 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.
- 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.
- 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 cuve du carburateur.
- 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 [14].

### 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 d'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 [14].

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 /année [36]. Les émissions des COV lors du transvasement d'essence dans les stations service sont estimées à :

- Sans récupération des gaz : 2,8 kg/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 [36].

## **CHAPITRE III**

### **ROLES DES HYDROCARBURES DANS LA FORMATION DU BROUILLARD PHOTOCHIMIQUE**

### III.1 Introduction:

Les COV participent à des réactions chimiques complexes se déroulant dans l'atmosphère. Si l'on simplifie à outrance, on peut dire que les COV favorisent l'augmentation de l'ozone dans la basse atmosphère (troposphère). Un suivi de la concentration d'ozone dans la troposphère dans différents lieux géographiques en Europe montre des valeurs de 10 ppb (v) ( $21\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en 1870 et de 50 ppb (v) ( $105\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en 1990. L'augmentation s'est accélérée avec en moyenne sur les 20 dernières années +2,4 % par année. Cette production d'ozone a bien sûr un impact sur l'homme et sur le milieu naturel [37].

Le transfert de COV présents dans l'air vers les milieux aquatiques pose quelques problèmes. En effet, la production d'eau potable peut être altérée par la présence de solvants dans les eaux souterraines ou de surface. On peut noter six COV classés sur la liste globale de la communauté Européenne : le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le 1,2-dichloroéthane, le trichloréthylène, le perchloroéthylène et le trichlorobenzène, ces COV absorbés dans l'eau, en faible quantité, peuvent être transférés dans l'air via des procédés tels que l'aération de l'eau (stripage), ou sur du charbon actif en poudre, grains ou fibres, par un phénomène globalisé sous le terme d'adsorption. Les COV peuvent être adsorbés sur différents solides (argiles, limons) et réapparaître par désorption lente de manière chronique dans le milieu naturel [37].

### III.2 Les réactions photochimiques:

L'ozone ( $\text{O}_3$ ) résulte de la recombinaison d'une molécule d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) avec un atome d'oxygène (O). Il est présent dans toute l'atmosphère à raison de quelques ppm (quelques molécules par millions de molécules des gaz constitutifs de l'air). Ces concentrations ne restent néanmoins pas constantes dans toute son épaisseur.

Les niveaux les plus importants sont atteints dans la stratosphère (entre 10 et 50km d'altitude). A ces altitudes, l'ozone forme une barrière protectrice contre le rayonnement U.V de forte énergie. C'est pourquoi on parle d'ozone stratosphérique, par opposition à l'ozone troposphérique (entre 0 et 10 km d'altitude).

L'ozone troposphérique est issu de réactions photochimiques (initiées par les rayonnements U.V. solaires) entre des composés appelés précurseurs, présents dans l'atmosphère.

Les précurseurs sont les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) et les composés organiques volatiles (COV). Une particularité notable de la pollution par l'ozone est sa distribution spatiale, conditionnée en

grande partie par son mode de formation. En effet, les plus fortes concentrations sont observées en périphérie des villes alors qu'au centre de l'agglomération, les valeurs sont moins importantes. Ces valeurs plus faibles sont le résultat de la décomposition chimique de l'ozone par réaction avec les  $\text{NO}_x$ .

L'ozone périurbain suit des cycles de formation annuels et journaliers typiques: les teneurs sont quasiment nulles en hiver, les plus fortes concentrations étant mesurées pendant les mois de juillet et d'août. Les plus forts niveaux d'ozone sont atteints dans l'après-midi, aux heures d'intense ensoleillement, et les plus faibles à la nuit (Consommation de l'ozone) [38, 39].

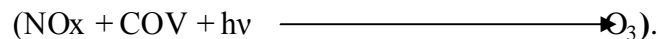
### III.2.1 Formation de l'ozone troposphérique:

La quantité d' $\text{O}_3$  que l'on mesure dans l'air résulte de plusieurs processus physiques et chimiques. D'une manière générale, il y a cinq processus importants qui déterminent la charge en  $\text{O}_3$  :

- ✚ La formation photochimique de l' $\text{O}_3$
- ✚ La déposition de l' $\text{O}_3$
- ✚ La décomposition chimique de l' $\text{O}_3$
- ✚ Le mélange vertical de l' $\text{O}_3$
- ✚ Le transport horizontal de l' $\text{O}_3$

L' $\text{O}_3$  se forme lorsque les conditions suivantes sont respectées: présence de  $\text{NO}_x$  et de COV et conditions météorologiques favorables (insolation prolongée et vent plutôt faible), sa durée de vie est de l'ordre de quelques heures jusqu'à quelques jours.

Une autre partie de l' $\text{O}_3$  troposphérique est due au transport de l' $\text{O}_3$  stratosphérique à travers la tropopause (très faible). Malheureusement, les processus de production d' $\text{O}_3$  ne se résument pas à une simple équation chimique de la forme :



Il faut tenir compte d'une multitude de réactions. La figure n°02 explique de manière plus détaillée l'ensemble des réactions chimiques conduisant à la formation de l' $\text{O}_3$  [38, 40].

La formation de  $\text{O}_3$  est donc régie par de nombreux facteurs. Tentons d'expliquer les processus les plus importants en regardant tout d'abord les entrées et les sorties des différents polluants.

On constate que les hydrocarbures jouent le rôle de carburant dans la production de  $\text{O}_3$ . En effet, leur décomposition par le radical OH permet la régénération du NO en  $\text{NO}_2$  [38].

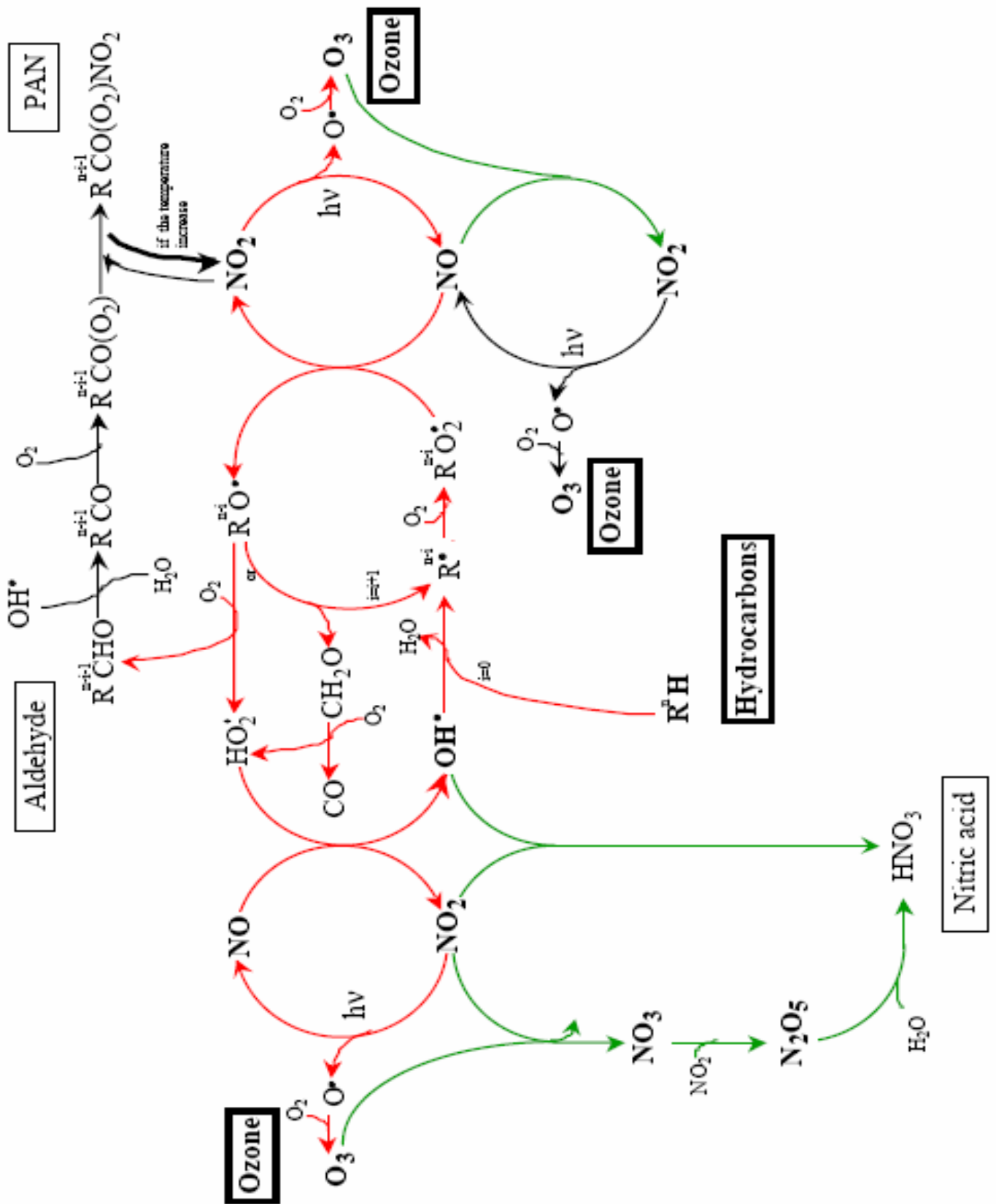
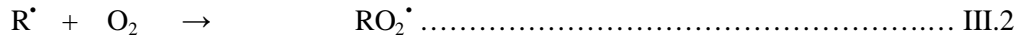


Figure n°02 : Formation chimique de l’ozone troposphérique.



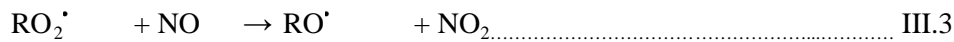
Premièrement, ils se transforment en un radical alkyl par la réaction:

Puis en un radical peroxyde alkyl :



A cet instant, le peroxy alkyl est utilisé pour régénérer le NO en NO<sub>2</sub> et se transforme

En alkoxy:

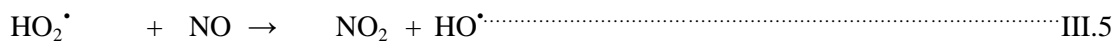


Les hydrocarbures sont donc décomposés une première fois pour la régénération du NO<sub>2</sub>.

Ensuite, l'alkoxy peut réagir directement avec O<sub>2</sub> par la réaction suivante:



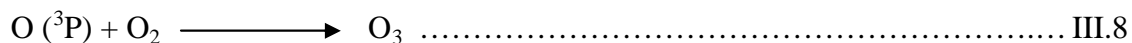
Le RCHO créé peut ensuite continuer sa transformation et dans un certain cas de figure III.1 déboucher sur la formation de PAN. Le HO<sub>2</sub> permet alors une nouvelle transformation de NO en NO<sub>2</sub> et la création d'un nouveau radical OH qui permettra de poursuivre la décomposition du même ou d'un autre hydrocarbure.



L'hydrocarbure RO peut également se décomposer en :



Et ainsi poursuivre sa décomposition en recommençant un nouveau cycle. Si on s'intéresse au NO<sub>x</sub>, on remarque qu'ils jouent le rôle de catalyseur dans la production d'O<sub>3</sub>. En effet, ce n'est pas leur décomposition qui entretient le cycle de formation, mais leur concentration. A la fin d'un cycle, le nombre de NO<sub>x</sub> reste le même, ils servent à produire l'O<sub>2</sub> de la manière suivante:



Le radical OH joue également le rôle de catalyseur. Ce radical très réactif permet l'oxydation des hydrocarbures et donc la formation de l'O<sub>3</sub>. Sa faible concentration peut varier énormément. Dans une région fortement polluée (zone urbaine) les émissions de NO<sub>x</sub> sont élevées, le radical OH se transforme en RNO), l'espèce réservoir pour OH et NO (moins d'O créé). Par contre, dans une région où les émissions de NO<sub>x</sub> sont faibles en présence d'hydrocarbures (zone rurale), ce sont les réactions de combinaisons des radicaux de type peroxy et HO<sub>2</sub> formant des acides organiques, des alcools ou des hydroperoxydes qui prennent le dessus (plus d'O<sub>3</sub> créé). La concentration d'hydrocarbures par rapport à celle de NO<sub>x</sub> est donc un facteur important pour la production d'O<sub>3</sub> [39].

**Résumé:** la production d'O<sub>3</sub>

- ✚ Les hydrocarbures jouent le rôle de carburant
- ✚ Les NO<sub>x</sub> et le radical OH sont des catalyseurs
- ✚ Le rapport NO<sub>x</sub> / hydrocarbures est capital pour connaître le processus de production d'O<sub>3</sub>
- ✚ La concentration absolue des OH, des hydrocarbures et celle des NO<sub>x</sub> a un effet sur la vitesse de production de l'O<sub>3</sub>
- ✚ La composition chimique des hydrocarbures est également importante [38, 39].

### III.3 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 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 [41, 42].

La faible vitesse de disparition ou de déclin du benzène (décline of benzène concentration) par rapport à celle du toluène est due à la différence de réactivité de chaque composant [41]. 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 298K.

Les constantes de vitesse relatives au benzène sont reportées sur le tableau n°13.

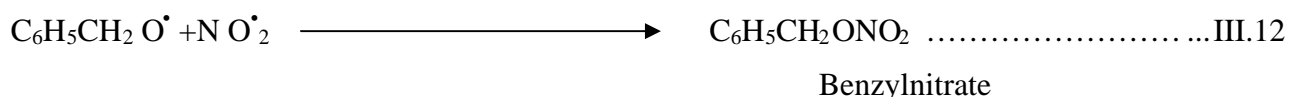
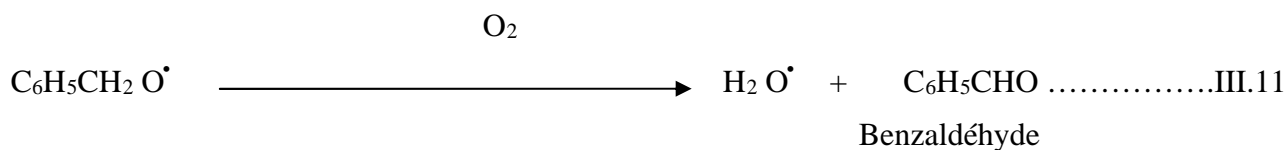
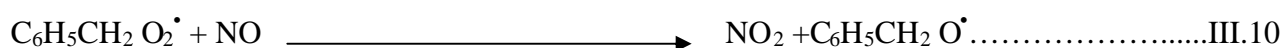
**Tableau n°13 : vitesse de réaction de quelques composés aromatiques (relatives au benzène) à 298k [41].**

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

### III.3.1 Mécanisme de réaction du radical OH:

Le radical hydroxyle 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 ses deux réactions est donné ci-dessous pour le cas du toluène [43].

#### III.3.1.1 réaction du radical OH avec le toluène par enlèvement d'hydrogène [43] :



# **CHAPITRE IV**

## **NOCIVITE DES BTEX**

## **IV.1 Généralité sur le système respiratoire:**

### **IV.1.1 Appareil respiratoire humain:**

La qualité de l'air a une incidence sur la santé de nos poumons et de tout l'appareil respiratoire. En plus de l'oxygène, cet air contient d'autres substances, telles que des polluants, qui peuvent être nuisibles à la santé. L'inhalation par exposition à des produits chimiques peut avoir des effets nocifs sur les poumons et d'autres organes du corps.

L'appareil respiratoire est particulièrement sensible aux polluants atmosphériques car il est constitué de tissus qui recouvrent une cavité interne ou un organe. Les poumons sont construits de façon à mettre de grandes quantités d'air (400 millions de litres en moyenne au cours d'une vie) en contact étroit avec la circulation sanguine, pour faciliter le transport de l'oxygène.

Les cellules du tissu pulmonaire peuvent être endommagées directement par les polluants atmosphériques tels que l'ozone, les métaux et les radicaux libres. L'ozone peut causer des lésions au niveau des alvéoles sacs d'air dans les poumons où se font les échanges gazeux d'oxygène et de gaz carbonique. Plus précisément, les tissus des voies aériennes qui contiennent un grand nombre d'enzymes de bio activation peuvent transformer les polluants organiques en métabolites réactifs et causer des lésions pulmonaires secondaires. Le tissu pulmonaire est bien irrigué par la circulation sanguine qui peut transporter des substances toxiques et leurs métabolites jusqu'à des organes lointains. En réponse à cette agression toxique, les cellules du poumon libèrent divers médiateurs chimiques puissants qui peuvent avoir un effet néfaste sur le fonctionnement d'autres organes tels que ceux de l'appareil cardio-vasculaire. Cette réponse peut également entraîner une inflammation du poumon et nuire à son fonctionnement [44].

### **IV.1.2 Structure et fonction:**

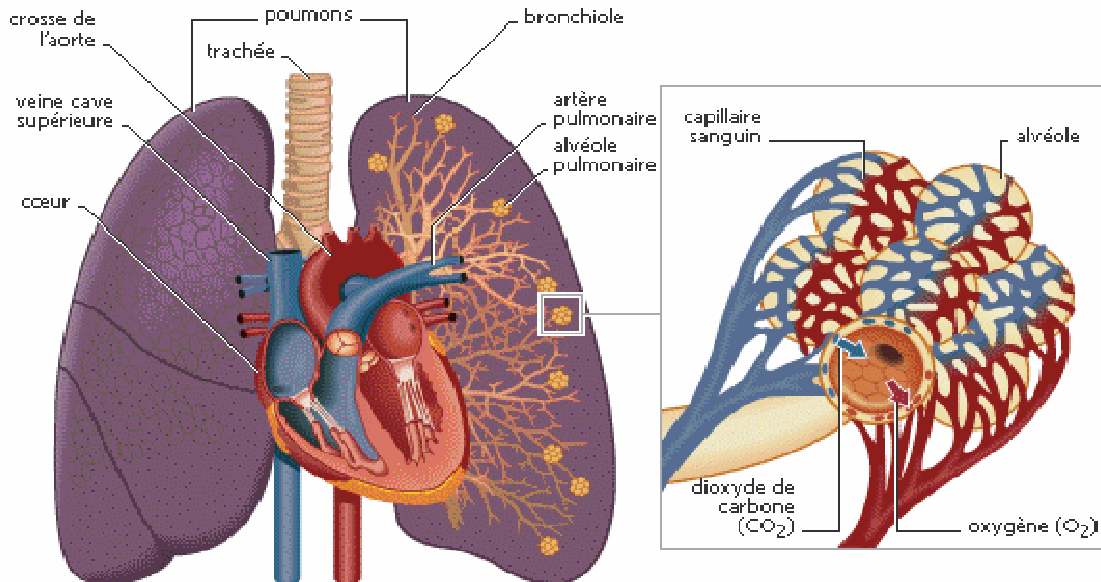
Les poumons jouent un rôle dominant dans l'appareil respiratoire humain, ils assurent l'apport d'oxygène frais ( $O_2$ ) au corps et évacuent le gaz carbonique ( $CO_2$ ). L'oxygène est transporté des poumons aux cellules de toutes les régions du corps via la circulation sanguine. Les cellules utilisent l'oxygène comme carburant et rejettent le gaz carbonique. Ce gaz est ramené par la circulation sanguine aux poumons où il est évacué dans l'air expiré.

Les poumons accomplissent cette fonction essentielle, appelée échange gazeux, grâce à un système de contrôle automatique qui s'ajuste très rapidement. Cet échange gazeux nécessite la participation du système nerveux central, de l'appareil circulation et des muscles du diaphragme et du thorax.

L'appareil respiratoire humain se divise en deux parties: les voies aériennes supérieures et inférieures. Les voies aériennes supérieures englobent les structures rigides suivantes:

- ✓ Fosses nasales: filtrent l'air inspiré et perçoivent les odeurs.
- ✓ Pharynx: participe à la respiration et à la digestion.
- ✓ Larynx: lien entre le pharynx et la trachée. Il loge les cordes vocales, qui contrôlent la voix.
- ✓ Trachée: Conduit qui mène aux voies respiratoires inférieures. Il s'agit d'une structure flexible qui amène l'air aux poumons. En plus de permettre les échanges gazeux, les poumons et d'autres éléments de l'appareil respiratoire ont d'importants rôles à jouer dans le processus de la respiration:
  - Ajuster l'air à la température du corps.
  - Humidifier au besoin l'air inhalé.
  - Protéger l'organisme contre des substances nocives au moyen de la toux, des éternuements, des mécanismes de filtration ou de la déglutition, ou encore par des messages olfactifs.
  - protéger les poumons au moyen de cils, de mucus et de macrophages, qui sont chargés d'éliminer les substances nocives laissées dans l'appareil respiratoire [44].

### IV.1.3 Diagramme du système respiratoire humain [45] :



**Figure n°03 : diagramme du système respiratoire humain.**

Le système respiratoire est très sensible aux effets de la pollution de l'air, le système cardio-vasculaire peut également être affecté.

## IV.2 Nocivité des BTEX :

### IV.2.1 L'impact sur la santé humaine:

Les COV représentent un réel problème en raison de l'augmentation de leur utilisation en milieu industriel mais aussi domestique. La réglementation en vue de limiter leur teneur à l'émission, dans les sites industriels, et de façon plus générale dans les locaux recevant du public, devient de plus en plus pressante. De plus, le degré de toxicité non négligeable de certains COV a conduit à définir leur impact sur la santé humaine [46, 47, 48]. Molhave cite, dans une étude de 1992, la définition de la santé proposée par l'organisation Mondiale de la santé.

Selon l'OMS, la santé est un état de bien-être complet, physique, mental et social, et pas seulement l'absence de maladie ou d'infirmité. Molhave met donc l'accent sur la notion de gêne et/ou de nuisance contenue dans cette définition.

Il n'y a pas réelle santé pour l'homme tant qu'il y a gêne. C'est à partir de cette définition

très générale de la notion de santé que sera approchée l'influence des composés organiques volatils sur l'homme.

Les COV sont responsables de différents troubles. Leurs fréquences et délais d'apparition varient en fonction de la durée de l'exposition, du type de polluant, de la sensibilité du sujet et de nombreux facteurs plus ou moins identifiés [49].

#### **IV.2.2 Irritation perçue par l'homme:**

L'irritation peut être définie comme une modification réactionnelle locale. Elle se caractérise notamment par quatre signes: rougeur, chaleur douleur et tuméfaction [47].

##### **IV.2.2.1. irritations cutanées:**

Elles s'observent très souvent par une rougeur de la zone et/ou une démangeaison locale ou générale. Elles sont dues à une dégradation des tissus dermiques dont la cause peut être une exposition aux hydrocarbures aromatiques ou aux hydrocarbures halogénés. C'est le cas des solvants à base d'hydrocarbures aromatiques en particulier le styrène. Les produits solvants commerciaux constitués de mono composés ou de mélanges d'hydrocarbures sont le plus souvent lipophiles, c'est-à-dire qu'ils ont une haute solubilité dans les lipides. Ils se dirigent donc principalement vers les tissus adipeux. On peut ainsi mettre en relation la concentration en hydrocarbure halogène dans le corps humain et l'état d'obésité. On peut citer particulièrement, parmi ceux-ci, le chloroforme [47].

##### **IV.2.2.2 Irritation des yeux:**

Elle est souvent provoquée par une exposition prolongée à des hydrocarbures aromatiques non substitués et substitués tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le xylène (BTEX) ou autres composés du type noyaux benzéniques substitués qui sont les constituants principaux de la majeure partie des solvants et des diluants [15].

Lauwerys signale une concentration de seulement 200ppm (v) dans l'air pour que ces hydrocarbures (BTEX) provoquent assez rapidement une irritation des yeux [47].

##### **IV.2.2.3 Irritation des organes respiratoires:**

Les muqueuses nasales sont les sites privilégiés d'action de polluants gazeux car elles sont un naturel de passage et de rétention des produits adsorbables. L'irritation des voies nasales est la conséquence d'une altération des muqueuses, cette irritation par inhalation s'accompagne souvent de maux de gorge [47].



### IV.2.3 Action cancérogène des COV:

De nombreux COV sont généralement reconnus comme des composés potentiellement cancérogènes. Parmi ceux-ci, nous trouvons le benzène, le toluène, l'éthyl benzène, le xylène (BTEX) [50], le benzène évacué en partie dans les urines est susceptible d'induire dans certaines circonstances notamment des cancers de la vessie.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont unanimement déclarés comme cancérogènes [51, 52]. Même à de faibles concentrations, ils sont théoriquement capables d'induire une mutation. Ils sont responsables du cancer de la peau chez les ramoneurs et les ouvriers du goudron et de cancers des poumons chez des ouvriers exposés au charbon, au gaz et aux vapeurs de diesel, le plus étudié d'entre eux est le benzo ( $\alpha$ ) pyrène (B ( $\alpha$ ) P) [53].

## **CHAPITRE V**

### **TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE DES BTEX**

### V.1 Techniques de prélèvement 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. Toute fois les techniques d'échantillonnage dépendent de l'origine du polluant à prélever, de sa nature physico-chimique, et de sa probable concentration [54].

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 [55].

#### V.1.1 La récupération de l'échantillon:

Avant tout, il convient d'émettre quelques réserves sur la récupération de l'échantillon prélevé. En effet, il existe un principe de base qui se doit de tenir compte de toutes les perturbations potentielles comme la dégradation thermique, l'irréversibilité de fixation ou encore la réactivité. L'évaluation de la précision de la mesure doit obligatoirement tenir compte de ces différents éléments. C'est pourquoi, une manipulation que l'on aura répétée 20 fois et qui donnera une fourchette relativement étroite ne devra pas être prise comme une valeur définitivement acquise. Il y aura en effet toujours une erreur supplémentaire de l'ordre de 5 à 6% qui tient compte de ces anomalies de récupération.

Il faut remarquer que la précision sera surtout tributaire de la gamme de concentration.

Les principales méthodes de récupération de l'échantillon sont:

- l'extraction par solvant.
- l'extraction par un fluide à l'état supercritique.
- la désorption thermique.

..

Ces différentes techniques de récupération sont liées à la méthode d'échantillonnage:

Il est en effet nécessaire que le support de prélèvement soit compatible avec la technique de récupération [56].

La figure n°04 montre les principales étapes de la mesure des COV après échantillonnage

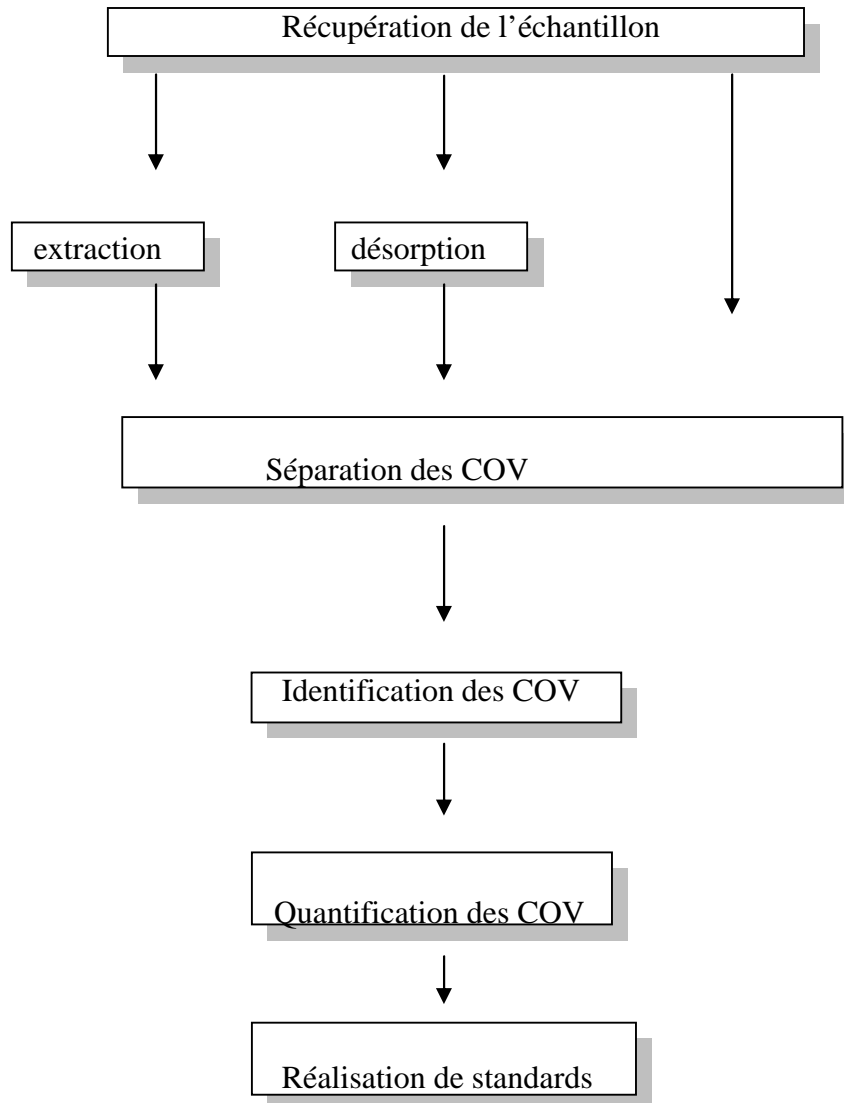


Figure n°04 : principales étapes de la mesure des COV après échantillonnage.

#### V.1.1.1 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» [57]. Les sacs plastiques sont utilisés uniquement dans le cas où le niveau de pollution est élevé, de l'ordre du  $\text{mg.m}^{-3}$  [58]. Les échantillons sont analysés

ultérieurement par chromatographie en phase gazeuse par injection directe de quelques  $\text{cm}^3$  à l'aide d'une seringue [59].

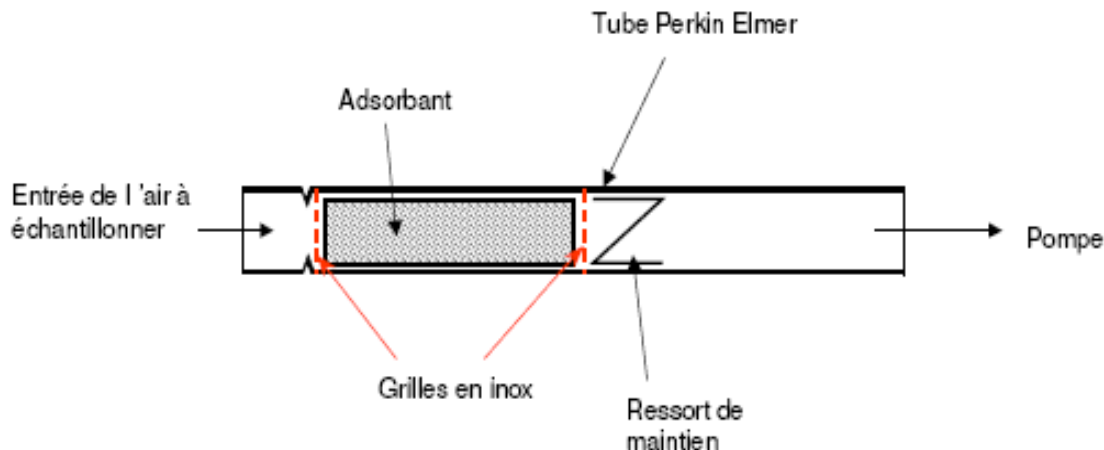
### V.1.1.2 Prélèvement par adsorption:

La méthode est largement utilisée, et bénéficie d'une large expérience dans le domaine d'atmosphère de travail. On distingue deux techniques d'adsorption: L'adsorption passive (par diffusion) et l'adsorption active (dynamique), ces deux derniers sont préconisées pour l'échantillonnage des BTEX [60].

#### a. Adsorption active:

La cartouche de prélèvement par adsorption active sur support solide qui est utilisée essentiellement pour les composés organiques  $\geq \text{C}_6$ , 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 vapeurs sont aspirés puis retenus par la surface de certains solides appelés adsorbants Figure n°05.



**Figure n°05 : principe de piégeage des constituants organiques dans l'air sur une Cartouche d'adsorbant.[62].**

On réalise ainsi une concentration de l'échantillon prélevé à condition de connaître exactement le volume pompé ainsi que la durée de pompage. 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 volumes 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) [61].

**Pompage :**

Les débits recommandés pour les tubes cités ci-dessus sont compris entre 10 et 200 ml/min. Les volumes recommandés sur le Tenax et le Carbotrap B vont de 1 à quelques litres, 10 au maximum. La combinaison de ces deux paramètres permet de travailler sur des gammes de temps de 10 minutes à plus de deux heures. Au-delà, le risque d'atteindre le volume de rupture pour les composés les plus légers (en particulier le benzène) n'est pas négligeable. Le tableau 1 donne les volumes de sécurité (Safe sampling volumes) [62].

**Tableau n°14 : Volumes de sécurité et température de désorption [62].**

Adsorbant et quantité dans un tube	Volume de sécurité, l	Température de désorption recommandée, °C
Carbotrap B, 300 mg	40	325
Carbotrap X, 300 mg	500	375
Tenax TA, 200 mg	6	200

**b. Adsorption passive:**

L'air à analyser est mis au contact d'un adsorbant par diffusion. 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 la technique du badge intéresse uniquement l'intérieur des locaux, l'hygiène industrielle, et les zones où la concentration en polluants est élevée [30].

**b.1 Les tubes axiaux :**

Sont principalement de type Perkin Elmer, ils sont munis d'une tête de diffusion qui a pour effet de couper l'effet de vent (Figure n°06). La durée de prélèvement dépend de la concentration, mais elle est de 7 à 15 jours typiquement pour les concentrations couramment rencontrées dans l'air ambiant et intérieur. Une durée de prélèvement de un mois à l'air ambiant

serait en principe possible, mais n'a pas encore fait l'objet d'une validation, que ce soit en laboratoire ou sur site.

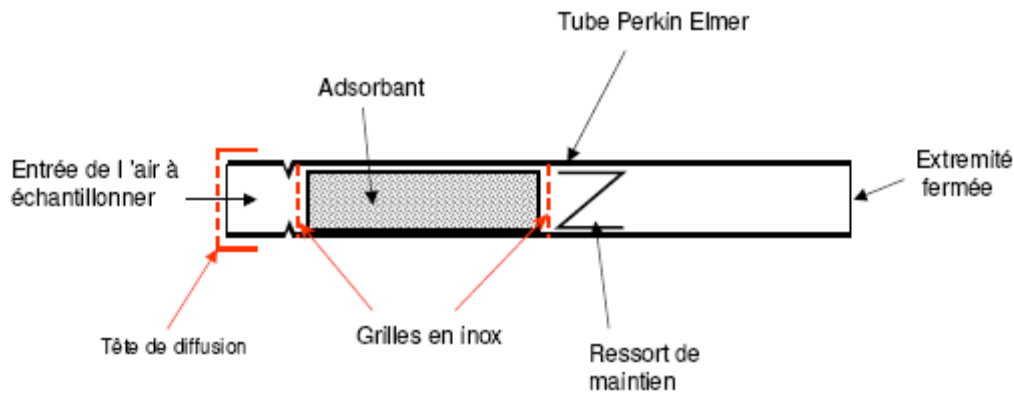


Figure n°06 : Principe du tube passif axial [62].

### b.2 Les tubes radiaux :

Sont du type « **Radiello** » et sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri. La cartouche contenant l'adsorbant est introduite dans un corps poreux cylindrique : l'adsorption se fait sur toute la surface du cylindre et pas seulement sur l'extrémité (Figure n°07).

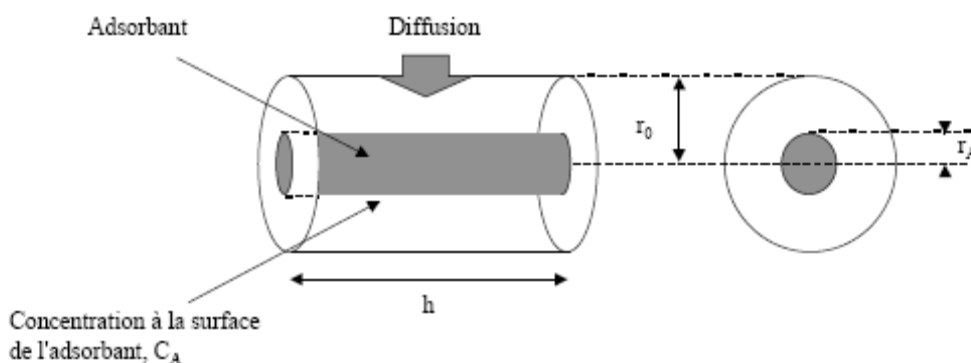


Figure n°07 : Principe du tube passif radial.[62].

#### V.1.1.2.1. Les adsorbants:

Les adsorbants sont classés en trois catégories: les adsorbants organiques (polymères poreux), les adsorbants inorganiques et les charbon actif.

**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 volatiles et par conséquent les BTEX [63].

**b. Les adsorbants organiques:**

Appelés aussi carbone graphitisé, ce sont des adsorbants faibles désorbables par voie thermique [64]. 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) [60], 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 [65]. Le tenax est aussi préconisé pour le prélèvement de courte durée < à 3 heures [63], enfin les échantillons sur tenax sont stables au minimum 72 heures à condition de les conserver au frais (+ 4°C) et à l'abri de la lumière [66].

**c. Les charbons actifs:**

Les charbons actifs d'origine végétale sont des adsorbants forts, ils sont largement utilisés pour la concentration et le stockage des composés organiques volatiles 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 [67].

**V.1.1.3 Extraction par solvant :**

Le solvant le plus généralement utilisé est le sulfure de carbone CS<sub>2</sub>. outre son pouvoir extractant, ce solvant présente l'avantage, par rapport à des solvants classiques, d'être élué rapidement en chromatographie et par conséquent, de diminuer sans l'annuler le risque de masquer d'autres composés. Par contre sa grande volatilité (point d'ébullition à 46°C) et son caractère inflammable nécessitent de grandes précautions d'emploi. D'autres solvants comme l'éthanol, l'éther, le dichlorométhane ou le diméthylsulfoxyde..., étaient utilisés avant que cette technique soit essentiellement remplacée par la désorption thermique [53].



#### V.1.1.4 Désorption thermique:

La désorption thermique consiste à placer l'échantillon sous balayage d'un gaz vecteur et à le chauffer très rapidement. Cette technique qui est souvent mise en jeu lors d'opération de traitement présente de nombreux intérêts sur le plan analytique [68]

L'objectif de la désorption est de libérer le plus rapidement possible les composés piégés sur les adsorbants. Pour atteindre cet objectif, le chauffage doit être le plus rapide possible de façon à désorber les COV avant de les dégrader thermiquement.

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).
- L'élimination du pic du solvant qui risque de masquer les composants les plus légers qui ont des faibles temps de rétention. [69].

#### V.2 Le principe de fonctionnement de l'échantillonneur diffusif:

L'échantillonneur diffusif est une boîte fermée, d'habitude cylindrique, dont une des deux surfaces planes est "transparente" aux molécules gazeuses alors que l'autre les adsorbe. On appelle diffusif la première surface et adsorbante la deuxième (respectivement S et A en figure n°08).

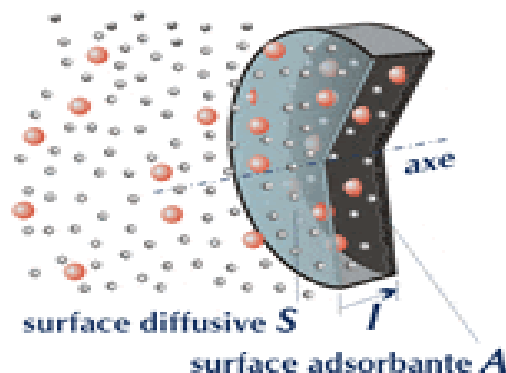


Figure n°08 : l'échantillonneur diffusif axial.

Sous le gradient de concentration  $dC/dl$ , les molécules gazeuses traversent S en diffusant vers A, le long du parcours diffusif qui est parallèle à l'axe de la boîte. Celles adsorbables viennent d'être

piégés par **A** suivant la loi de la diffusion.

$$dm/dt = D.S. dC / dr \dots\dots\dots V.1$$

où **dm** est la masse piégée pendant le temps **dt** et **D** est le coefficient de diffusion. Si **C** est la concentration à la surface diffusante et **C<sub>0</sub>** est celle à la surface adsorbante,

l'intégrale de l'équation V.1 est:

$$m/t = D. S.(C-C_0) / l \dots\dots\dots V.2$$

qui va devenir

$$m/tC = D. S/l = Q \dots\dots\dots V.3$$

ou

$$C = m/tQ \dots\dots\dots V.4$$

Si la concentration à la surface adsorbante est égale ou très proche à 0. **Q** est le débit de piégeage, dont les dimensions sont justement celles d'un flux (en exprimant **m** en µg, en minutes et **C** en µg.l<sup>-1</sup>, les dimension de **Q** sont l.min<sup>-1</sup> Donc, si **Q** est constant et connu, on peut connaître la concentration environnementale bien simplement par la mesure de la masse piégée et du temps d'exposition [53].

### V.3 Méthodes de dosage en continu des BTEX :

Il existe 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 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 15 ou 30 minutes [30].

### V.4. Les technique de séparation :

Pour appréhender l'analyse d'un mélange complexe, l'étape de séparation des constituants de ce mélange est primordiale. Cette étape si elle remplit ses objectifs, permet la distinction de tous les composés présents, en retenant différemment les produits de façon à assurer leur arrivée

séquentielle au niveau du détecteur.

#### **V.4.1 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)**

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet ainsi l'analyse de mélanges éventuellement très complexes dont les constituants peuvent différer d'une façon considérable par leur nature et leur volatilité.

La chromatographie est une technique physico-chimique de séparation, complétée par un système de détection qui permet de quantifier les constituants d'un mélange. Les méthodes chromatographiques sont utilisées dans différents secteurs et en particulier dans le domaine environnemental [70].

#### **V.4.2 Spectrométrie de masse :**

La spectrométrie de masse tire son origine de la découverte faite en 1886 par Goldstein de l'existence de rayons d'électricité positive. Les recherches entreprises à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle par Thomson. Dempster et Aston aboutirent à la construction d'appareils qui rendirent la séparation des ions positifs en fonction du rapport de leur charge à leur masse,  $m/z$  en mettant à profit leur différence de comportement dans les champs électriques et magnétiques.

**CHAPITRE VI**  
**METHODOLOGIE**

Ce chapitre est consacré à la description de la méthodologie de travail adopté pour l'évaluation de la pollution par les BTEX 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 suscités, nous avons sélectionné sept (07) sites de prélèvement d'air ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$ ,  $S_6$  et  $S_7$ ), 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 micros environnements où peuvent évoluer les citoyens. Il s'agit de site urbain de proximité, de site urbain de fond, et de site de banlieue

#### **VI.1.1 Site urbain de proximité :**

Ce type de site intéresse l'étude de la pollution à proximité du trafic routier. C'est le cas des sites :

- $S_2$ , implanté au niveau du bureau du RCD au niveau de la rue Didouche Mourad à Alger-Centre. Le poste de prélèvement se trouve à 3 mètres d'altitude et à 1 mètre environ en retrait de la voie de circulation. Ce dernier fait l'objet d'un trafic routier très dense au régime ralenti, ainsi que d'une forte affluence de population résidente et piétonne (déplacement quotidiens, activités commerciales, arrêts de bus...etc).
- $S_1$ , implanté au niveau de la BADR de Hassen Badi au niveau de belfort à El Harrach. Le poste de prélèvement se trouve à 2 m environ de haut du sol et à pas plus de 2 m environ de la circulation. En face de l'autre côté de la route, on retrouve une station service Naftal.
- $S_5$ , implanté au niveau de la rue Colonel Lotfi au niveau de Bab El Oued. Le poste de prélèvement se trouve à près de 4 m de haut du sol et à 1 m de la circulation. Ce site a les mêmes caractéristiques que  $S_1$ .
- $S_7$ , implanté au niveau d'un domicile dans la localité de Bachdjarreh. Le poste de prélèvement se trouve à environ 3 m du sol et pas loin de la circulation,

surplombe un CEM.

### VI.1.2 Site urbain de fond :

A l'inverse des sites  $S_{1,2,5,7}$ , ce genre de site n'est pas directement influencé par les émissions du trafic routier. Et c'est le cas de :

- $S_4$ , implanté au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique au niveau de Hassen Badi à El Harrach. Le poste de prélèvement se trouve à 2,5 m du sol et loin de la circulation et du trafic routier (plus de 30 m).
- $S_6$ , implanté au niveau de la maison de jeunes de Bab Ezzouar. Le poste de prélèvement se trouve à l'intérieur de la maison de jeunes à 2,5 m du sol et loin du trafic routier ou toute sorte de circulation dense ou gênante.
- **VI.1.3 site semi urbain :**

Ce genre de site est encore loin de toute sorte de pollution due au trafic routier.

- $S_3$ , implanté au niveau du CRAAG de Bouzaréah. Le poste se trouve à l'intérieur du centre à 3 m du sol et à proximité d'une petite route a très faible flux.



Figure n°09 : localisation des différents sites de prélèvement des BTEX.

### VI-3 prélèvement et analyse des BTEX :

Pour l'identification et l'évaluation de la pollution par les BTEX, les échantillons ont été prélevés selon la technique d'échantillonnage par diffusion passive du type Radiello.

#### VI-3-1 Prélèvement des BTEX :

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

Pour l'analyse quantitative des composés organiques mono aromatiques BTEX, les prélèvements d'air ont été effectués par l'échantillonneur passif constitué, d'un corps diffusif (**code 120**), en polyéthylène microporeux ; l'épaisseur de sa paroi est de 1,7 mm et la porosité de  $25 \pm 5 \mu\text{m}$ . La longueur du parcours diffusif est de 18 mm et d'une cartouche absorbante en charbon actif (code 130) d'un diamètre de 5,8 mm et une longueur de 60 mm.

Cette dernière est garnie de  $530 \pm 30$  mg de charbon actif d'origine végétale à base de noix de coco « coconut », de granulométrie 35-50 mesh.

Les composés diffusés sont captés sur une surface adsorbante en charbon actif avec un débit contrôlé par la membrane et les lois de la diffusion. Le capteur est ensuite envoyé au laboratoire où il est analysé en fonction des gaz recherchés. Le schéma du dispositif de prélèvement des échantillons d'air est représenté par la Figure n°10 [31].

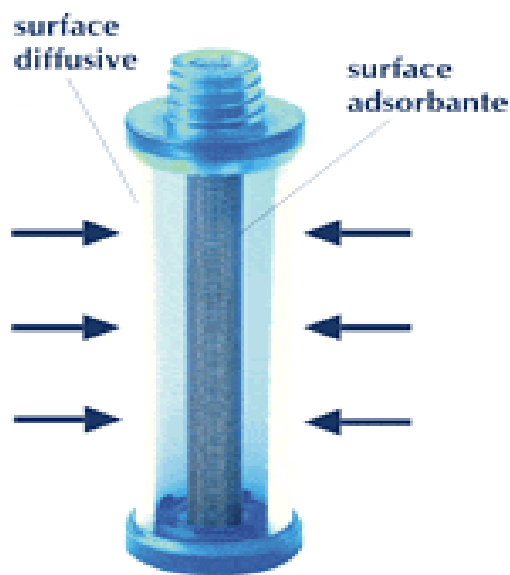


Figure n°10 : Echantillonneur à diffusion radiale [31].



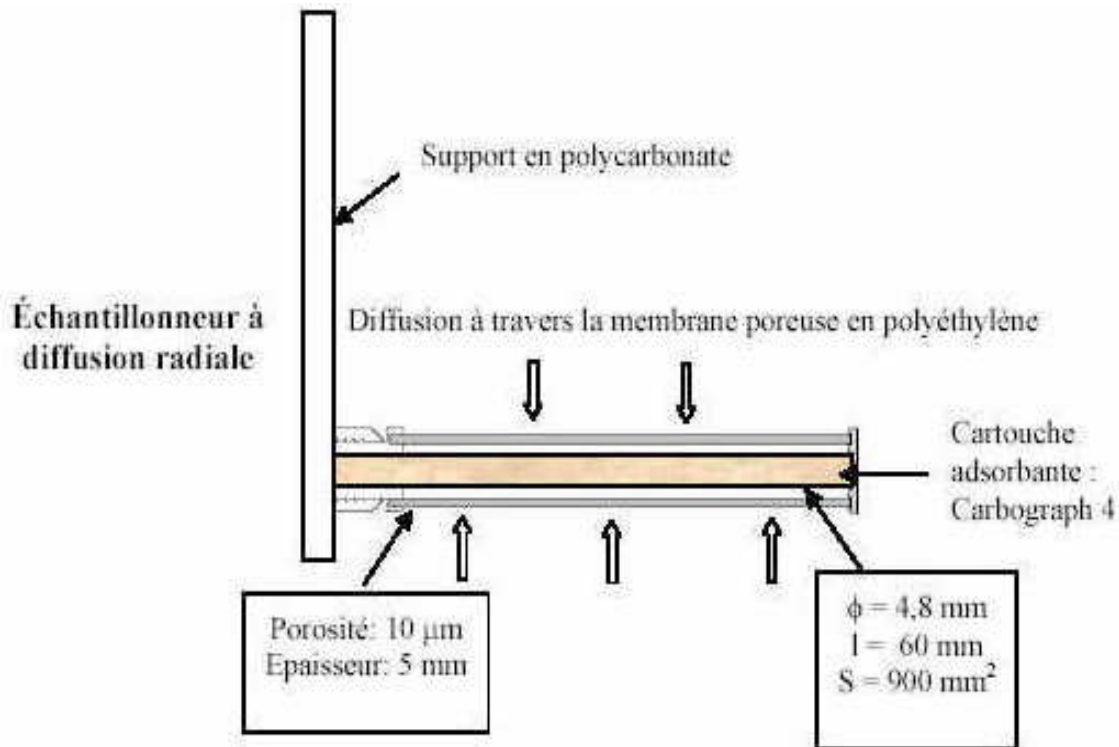


Figure n°11 : Les caractéristiques du type passif radiello [47].

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

Pour la réutilisation des corps diffusifs dans la deuxième campagne de mesure un entretien spécifique a été effectué. Les membranes en polyéthylènes ont été plongées et lavées dans un verre avec de l'eau et du détergeant vaisselle ou du savon de Marseille pendant 20 minutes. Une fois le nettoyage est terminé, les corps diffusifs ont été rincés par de l'eau courante et, après, par de l'eau distillée et en fin séchés à l'air ambiant [31].

Le tableau n°15 donne des indications concernant la fréquence de nettoyage selon les recommandations du fabricant.

Tableau n°15 : fréquence de nettoyage.

Concentration de PM10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	<30	40	>50
Nettoyage après n jour d'exposition	45	30	15

### VI-3-2 Traitement et analyse des échantillons :

Après prélèvement, les composés piégés par le charbon actif sont désorbés avec 1,9 ml de sulfure de carbone  $\text{CS}_2$ .

Après 30 minutes de désorption sous agitation intermittente, les extraits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est de type SHIMADZU, série 17A, 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 cyclohexane
- longueur de la colonne: 50 ft (15,24 m), Diamètre intérieure: 0.02 in (0,5 mm)
- Quantité injectée : 5 $\mu$ l
- Gaz vecteur (Azote,  $\text{N}_2$ ) : 0,4 bar
- Gaz de flamme ( $\text{H}_2+\text{O}_2$ ) : 0,7 et 1,15 bar respectivement
- Température de l'injecteur : 220°C
- Température du détecteur : 220°C
- Mode splitage : split

La figure n° montre une photo d'un appareil GC.

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

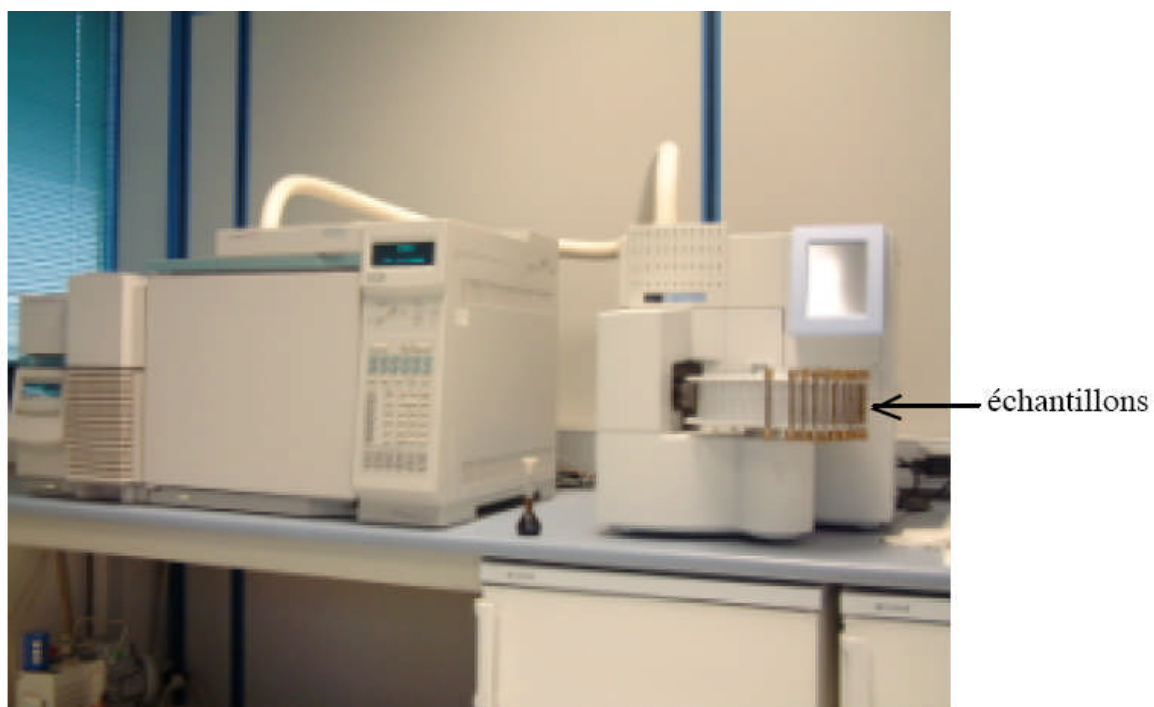


Figure n°12 : photographie d'un appareil GC a détecteur FID.

# **CHAPITRE VII**

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## VII.1 Etude des BTEX dans l'air ambiant de la localité d'Alger :

### VII.1.1 Chromatogramme GC des BTEX :

Pour l'identification des composés étudiés (BTEX) et leurs temps de rétention, nous avons préparé une solution étalon composée de benzène, ethylbenzène, toluène et les xylènes (o, p et m.xylène). Nous avons enregistré le chromatogramme de cette solution, les résultats sont donnés dans le tableau n°16.

**Tableau n°16 : Temps de rétention ( $T_R$ ) du mélange étalon.**

Composé	benzène	toluène	ethylbenzène	P.xylène	M.xylène	O.xylène
$T_R$ (min)	4,10	6,50	10,87	11,80	12,60	14,2

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 puis la quantification des BTEX présent dans l'air ambiant de la localité d'Alger.

Les isomères m-xylène et p-xylène sont souvent difficiles à séparer par CG, mais pas dans notre cas vu qu'on dispose d'une colonne spécifique aux BTEX et c'est ce que explique la séparation stricte des ces derniers dans nos analyses.

Nous présentons dans les figures n°13et n°14 deux exemples de chromatogrammes, un blanc du solvant et échantillon prélevé dans l'air ambiant d'Alger.

Lorsqu'on a effectué une injection d'un blanc (injection du  $CS_2$  seule) dans l'appareil CG on a remarqué la présence d'un pic important de benzène, causée par l'impureté du  $CS_2$  utilisé.

Pour le calcul des résultats du benzène, il faut prendre en considération la surface de ce pic dans les calculs des concentrations du benzène présent dans les échantillons prélevés dans l'air de la localité d'Alger.

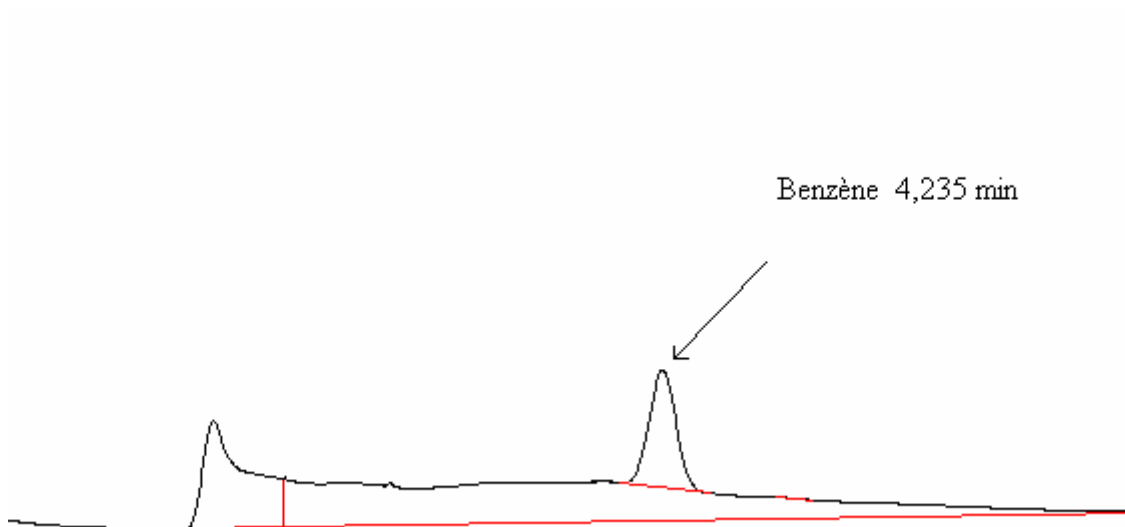


Figure n° 13 : Chromatogramme GC d'un blanc.

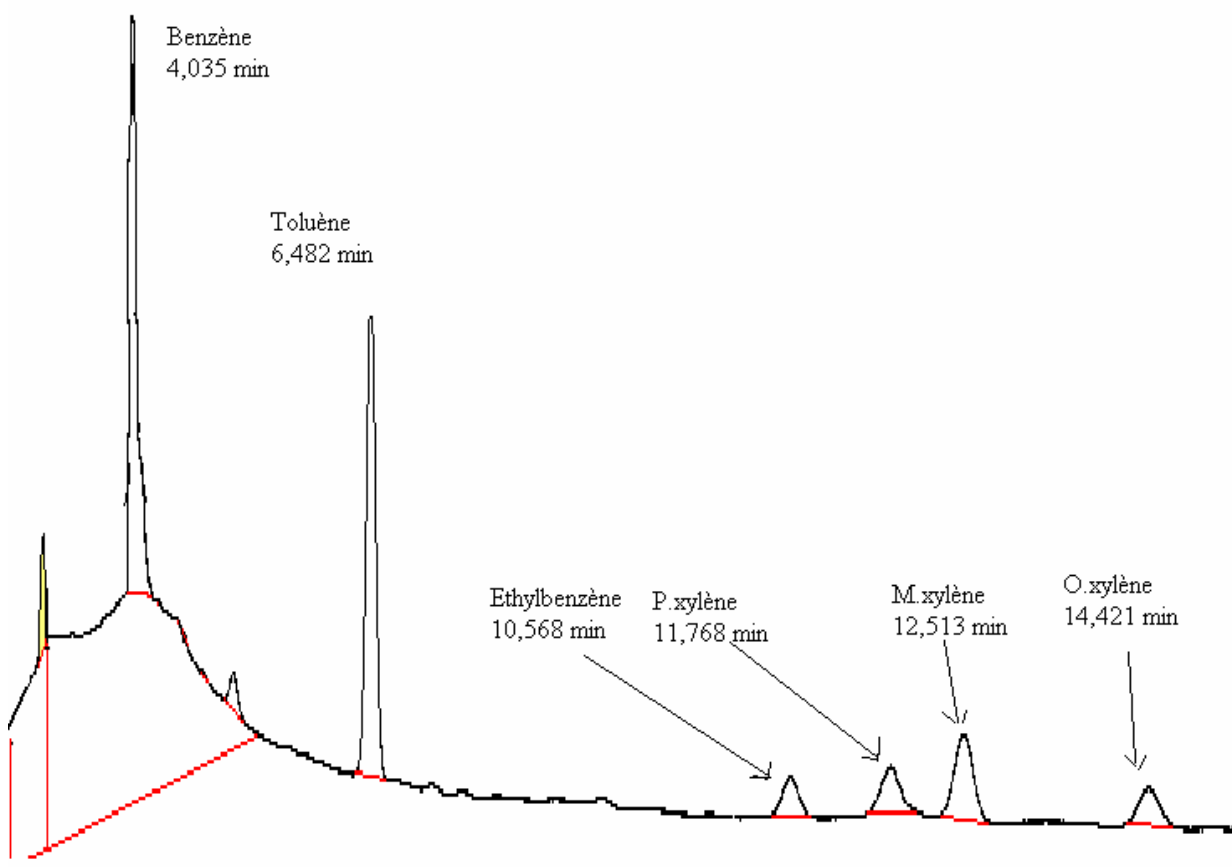


Figure n°14 : Chromatogramme GC d'un échantillon prélevé dans l'air d'Alger.

### VII.1.2. Evolution des BTEX au niveau de la localité d'Alger :

L'étude des BTEX a été effectuée sur sept (7) sites d'Alger :

**Tableau n°17 : les différents sites de prélèvement.**

Nom	Site	Nombre d'échantillons
S <sub>1</sub>	BADR ( Hassen badi El Harrach)	4
S <sub>2</sub>	RCD (rue Didouche Mourad, Alger centre )	4
S <sub>3</sub>	CRAAG ( Bouzaréah )	1
S <sub>4</sub>	ENP	2
S <sub>5</sub>	Rue Colonel Lotfi ( Bab El Oued )	3
S <sub>6</sub>	Maison de jeune ( Bab-Ezzouar )	1
S <sub>7</sub>	Bachdjarrah	2

L'étude a été effectuée sur une durée de 10 jours pour chaque campagne d'échantillonnage. Les 17 échantillons prélevés au cours de ces 4 campagnes, nous ont permis de quantifier la pollution de l'air par les BTEX dans l'air ambiant de la zone d'Alger.

L'étude quantitative montre que pour les 7 sites étudiés les teneurs atmosphériques varient d'un composé à un autre. Les fluctuations s'expliquent par l'influence des facteurs météorologiques, et le nombre de véhicules circulant (trafic routier).

Les figures n°15 (a, b, c, d, e, f et g) présentent les variations des teneurs atmosphériques en BTEX dans les différents sites étudiés et ce pour les 4 campagnes d'échantillonnage :

- **Campagne 1** : du 20 mars 2007 au 30 mars 2007.
- **Campagne 2** : du premier avril 2007 au 10 avril 2007.
- **Campagne 3** : du 17 juin 2007 au 27 juin 2007.
- **Campagne 4** : du 03 juillet 2007 au 13 juillet 2007.

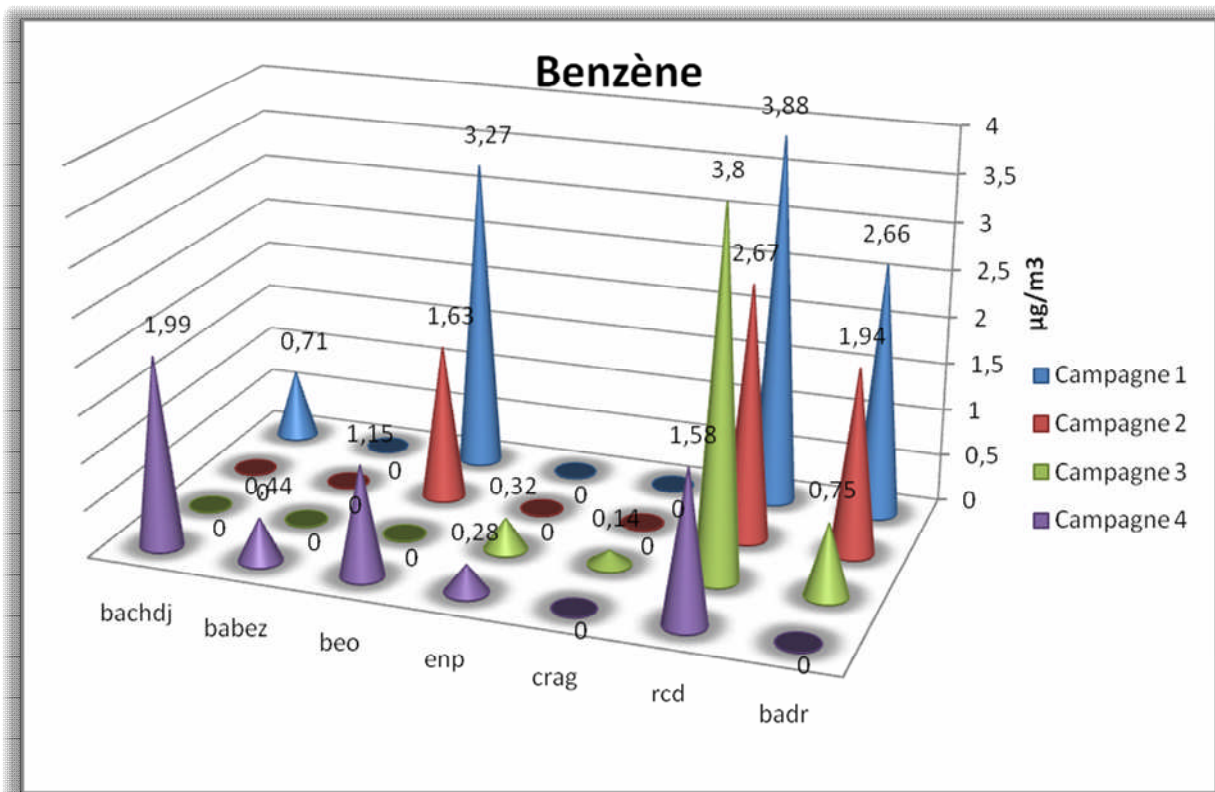


Figure n°15 (a) : variation des teneurs atmosphériques en benzène.

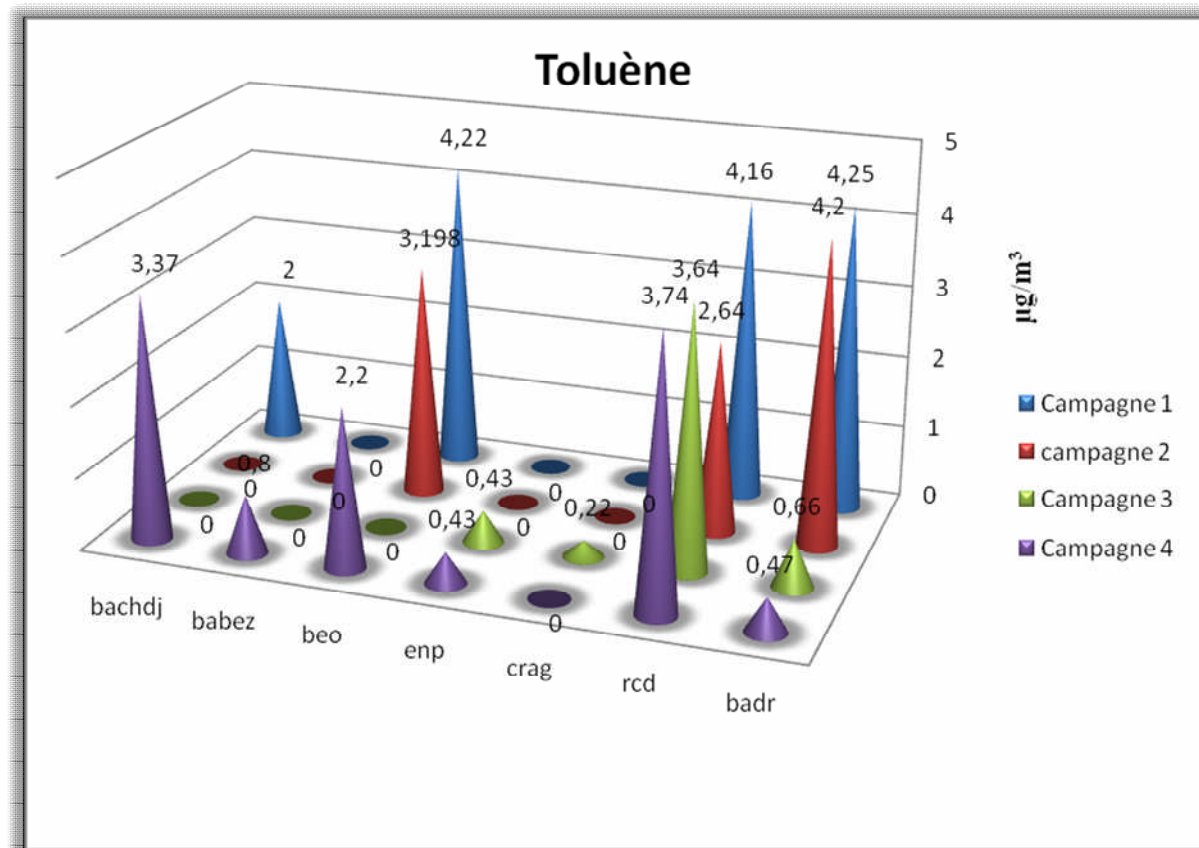


Figure n°15 (b) : variation des teneurs atmosphériques en toluène.



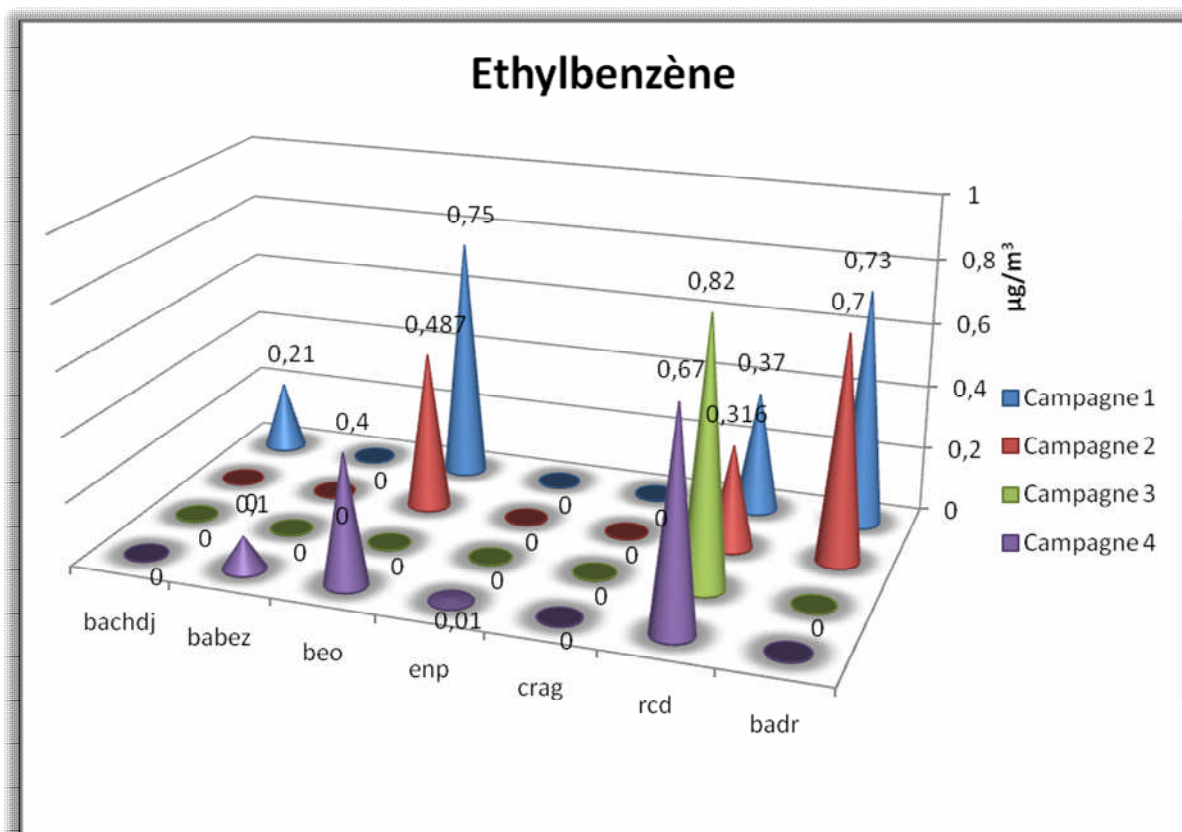


Figure n°15 (c) : variation des teneurs atmosphériques en ethylbenzène.

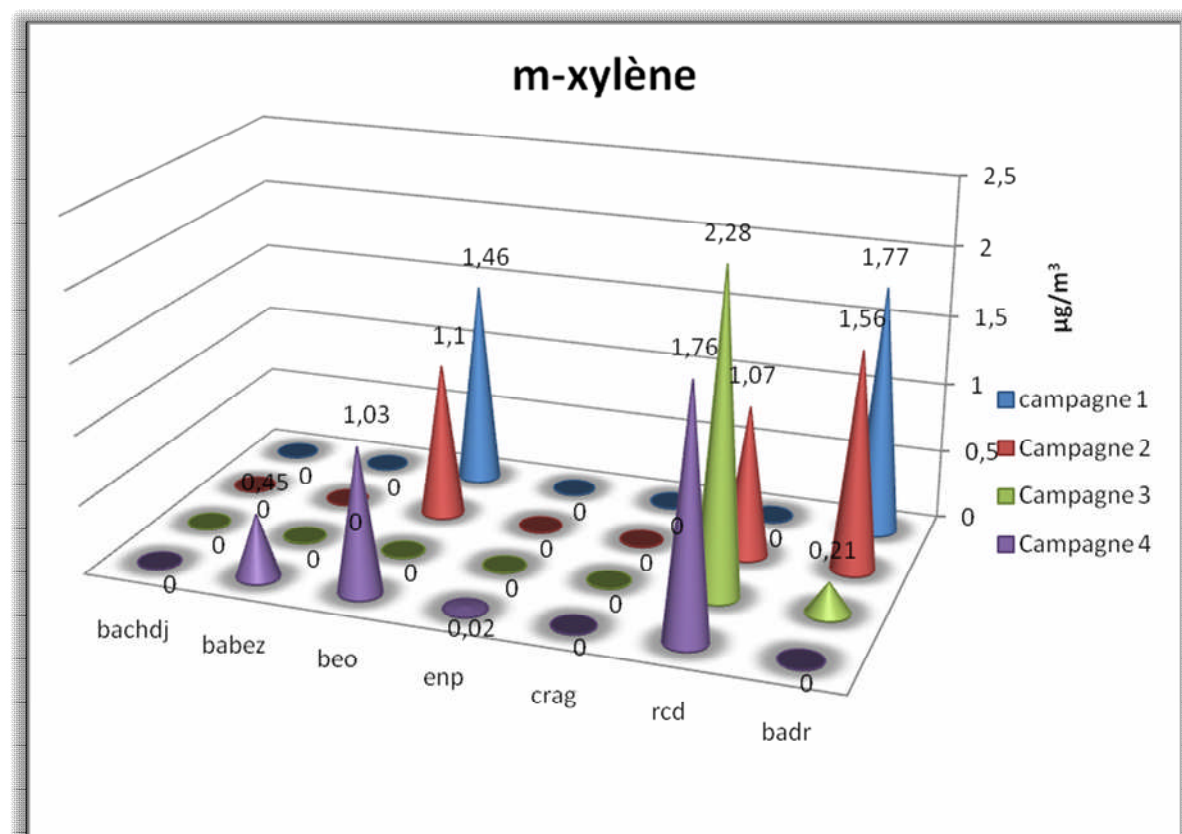


Figure n°15 (d) : variation des teneurs atmosphériques en p-xylène.

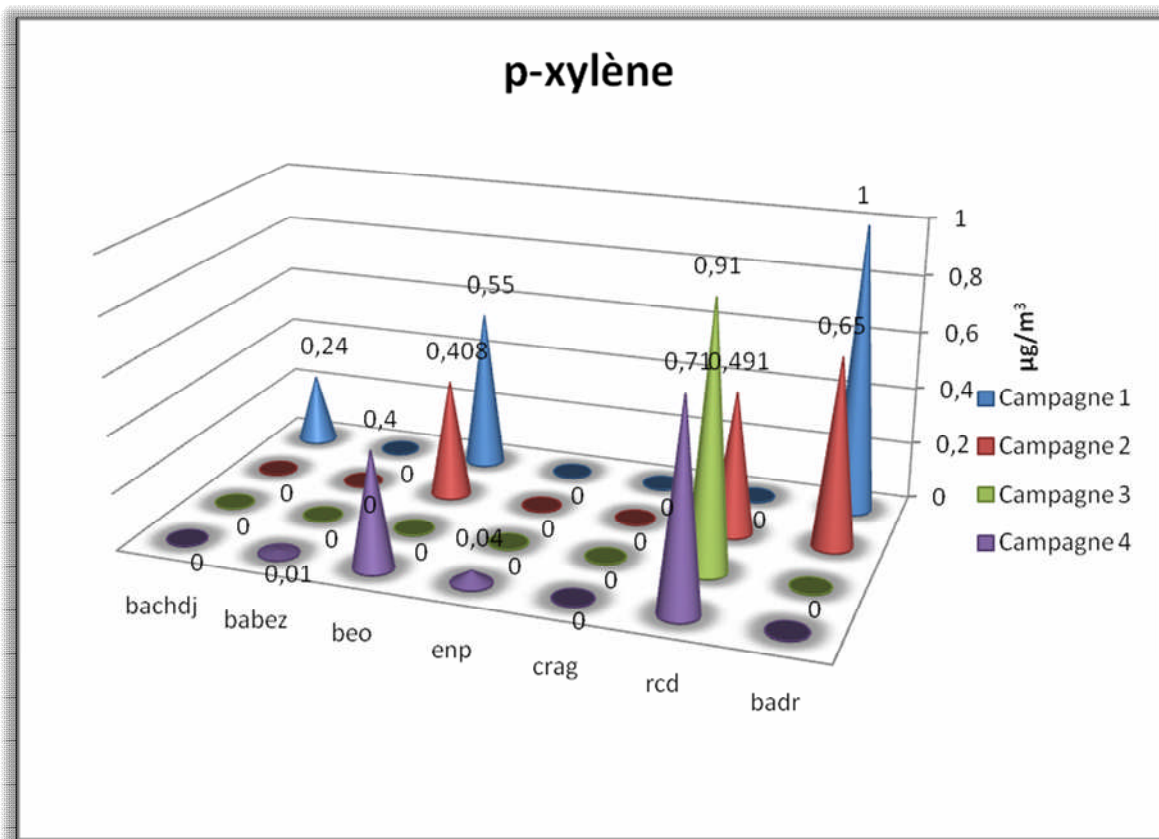


Figure n°15 (e) : variation des teneurs atmosphériques en p-xylène.

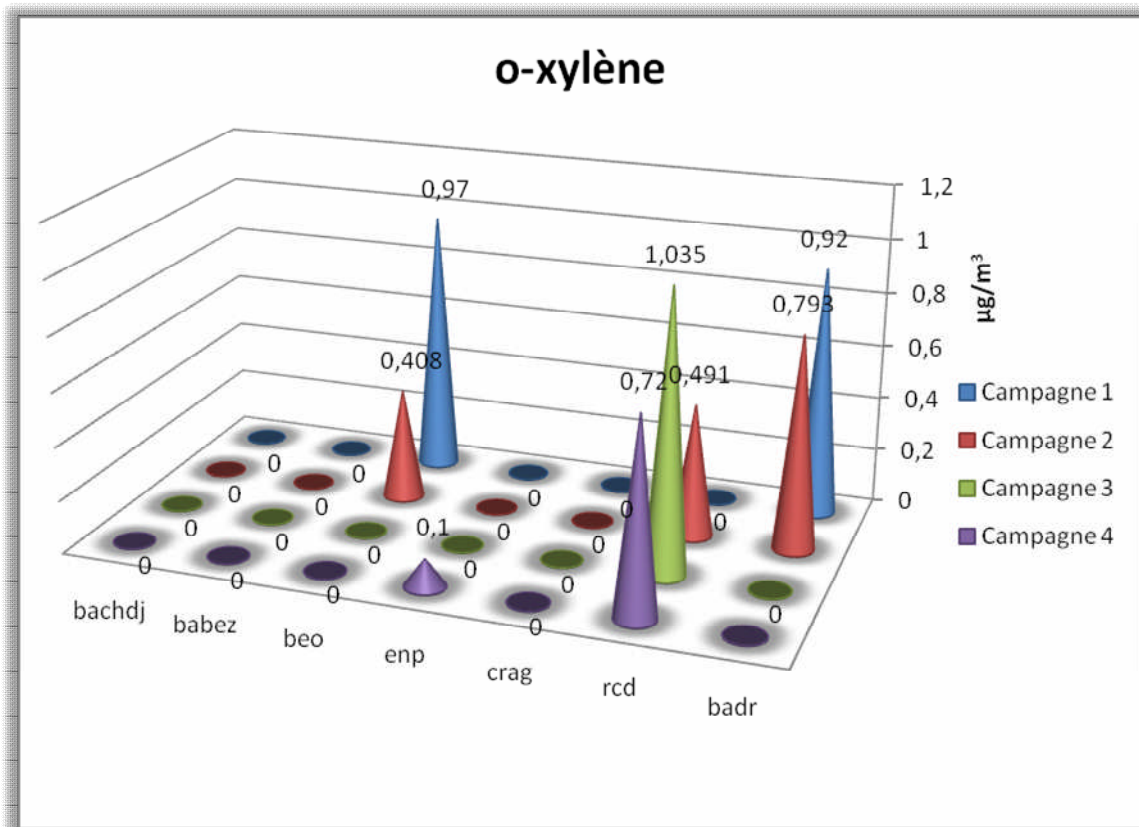


Figure n°15 (f) : variation des teneurs atmosphériques en o-xylène.

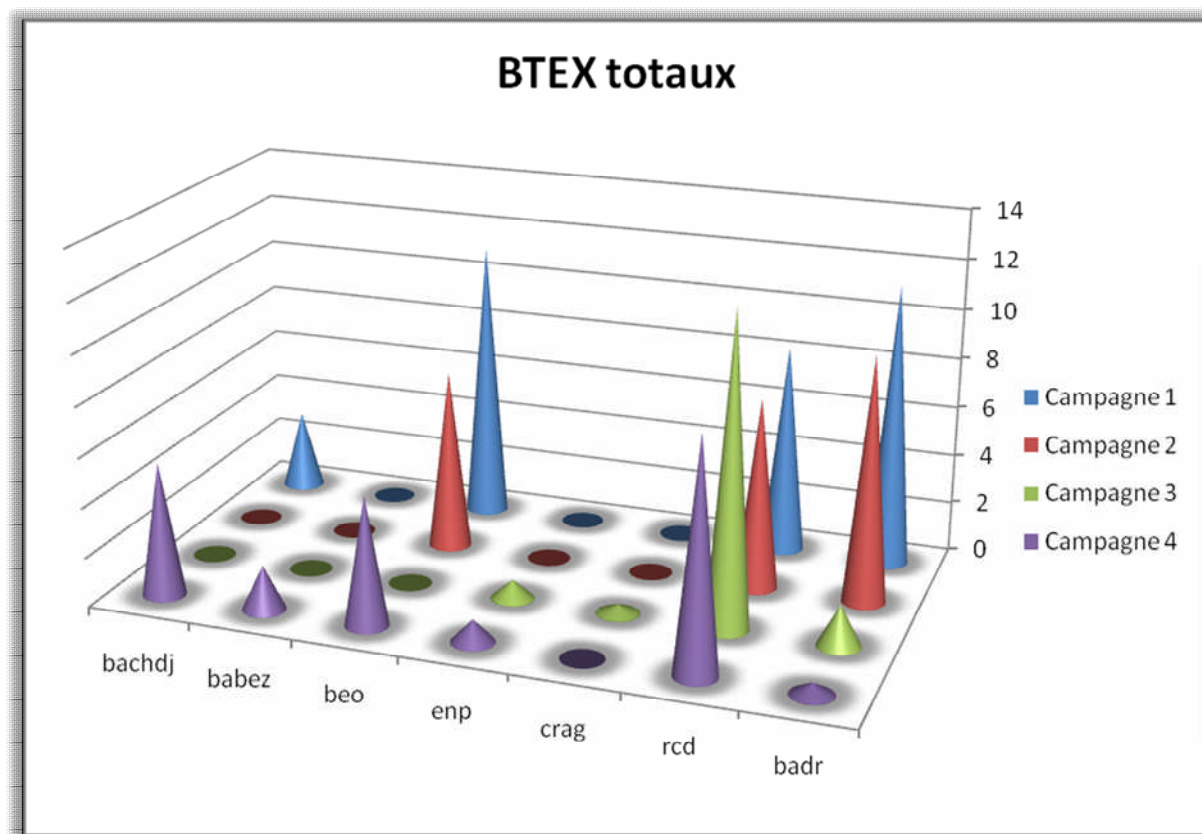


Figure n°15 (g) : variation des teneurs atmosphériques BTEX totaux.

Les figures (a, b, c, d, e, f et g) montrent que dans tous les prélèvements, les composés benzène, toluène sont majoritaires. Le tableau ci-dessus montre les fractions massiques des différents composés :

Tableau n°18 : fractions massiques des différents composés.

	benzène	toluène	ethylbenzène	M.xylène	P.xylène	O.xylène
<b>Fraction massique (%)</b>	28 %	42 %	5,7	13,1	5,6	5,6

D'après ces résultats nous constatons que les concentrations en benzène varient dans un intervalle de  $[0,14 - 3,88] \mu\text{g}/\text{m}^3$  avec une fraction massique de 28 %, et les concentrations en toluène varient dans l'intervalle  $[0,22 - 4,42] \mu\text{g}/\text{m}^3$  avec une fraction massique de 42 % de la teneur total des BTEX.

Les autres composés (ethylbenzène, m-xylène, p-Xylène et l'o-xylène) accusent des teneurs faibles. Ces composés, sont souvent non détectables dans plusieurs échantillons.

### VII.1.3 Niveaux de pollution :

Les résultats trouvés donnent le niveau et l'ampleur de la pollution par les BTEX. Le tableau n°19 montre les teneurs moyennes et extrêmes ainsi que les BTEX totaux mesurées aux différents sites étudiés durant les quatre campagnes de mesures.

**Tableau n°19 : Teneurs en BTEX ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) mesurées dans la localité d'Alger durant les 4 campagnes de mesure.**

Sites		benzène	toluène	Ethylbezène	M.xylène	P.xylène	O.xylène	BTEX Totaux
S <sub>1</sub> (BADR)	Moy	1,78	2,39	0,71	1,18	0,82	0,87	7,74
	Max	<b>2,66</b>	4,25	0,73	1,77	1	0,92	<b>11,33</b>
	Min	0,75	0,47	0,7	0,21	0,65	0,79	3,6
S <sub>2</sub> (RCD)	Moy	2,98	3,54	0,54	1,7	0,70	0,74	10,22
	Max	3,88	4,16	0,82	2,28	0,91	1,03	<b>13,08</b>
	Min	1,58	2,64	0,31	1,07	0,49	0,49	6,58
S <sub>3</sub> (CRAAG)	Moy	0,14	0,22	n.d	n.d	n.d	n.d	0,36
	Max	0,14	0,22	n.d	n.d	n.d	n.d	0,36
	Min	0,14	0,22	n.d	n.d	n.d	n.d	0,36
S <sub>4</sub> (ENP)	Moy	0,3	0,43	0,01	0,02	0,04	0,1	0,9
	Max	0,32	0,43	0,01	0,02	0,04	0,1	0,92
	Min	0,28	0,43	0,01	0,02	0,04	0,1	0,88
S <sub>5</sub> (BEO)	Moy	2,01	3,20	0,54	1,19	0,45	0,68	8,09
	Max	3,27	4,2	0,75	1,46	0,55	0,97	<b>11,2</b>
	Min	1,15	2,2	0,4	1,03	0,4	0,40	5,58
S <sub>6</sub> (babez)	Moy	0,44	0,8	0,1	0,45	0,01	n.d	1,8
	Max	0,44	0,8	0,1	0,45	0,01	n.d	1,8
	Min	0,44	0,8	0,1	0,45	0,01	n.d	1,8
S <sub>7</sub> (bachdj)	Moy	1,35	2,68	0,21	n.d	0,24	n.d	4,48
	Max	1,99	3,37	0,21	n.d	0,24	n.d	5,81
	Min	0,71	2	0,21	n.d	0,24	n.d	3,16

### VII.1.3.1 Sites de proximité S1, S2 et S5 ( trafic intense ) :

Les mesures des BTEX dans ces sites montrent que les teneurs sont élevées et les concentrations les plus grandes correspondent au benzène et toluène. Ce l'est dû à la présence d'un trafic routier intense dans ces sites.

Les teneurs moyennes des deux composées (benzène, toluène) au cours des 4 campagnes de mesures, s'élèvent respectivement à  $2,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et  $3,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , l'ensemble des BTEX (moyenne des 3 sites pour les 4 campagnes de mesure) est de  $8,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Au cours de ces 4 campagnes d'échantillonnage des valeurs maximales de  $2,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et  $3,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ont été retrouvées pour le benzène et le toluène respectivement. Ces maxima sont un peu plus élevés que les moyennes (de l'ordre de 1,2 fois).

Les teneurs moyennes des autres composés sont :

- ethylbenzène est de  $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- m-xylène est de  $1,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- p-xylène est de  $0,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- o-xylène est de  $0,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Nous constatons que les valeurs de l'ethylbenzène et les isomères du xylène sont faibles par rapport au toluène et benzène.

Globalement les teneurs en BTEX et particulièrement en benzène sont moins importantes que celle relevée dans certaines villes européennes.

Nous résumons sur le tableau n°20 les teneurs en benzène relative mesurées dans différentes villes du monde.

**Tableau n°20** : teneurs en benzène relevées dans les différentes métropoles en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

Villes	Nature du site	Concentration en benzène	Référence bibliographique
Calcutta	Rue avec trafic	2000	[71]
Essen et Düsseldorf	Rue avec trafic	15	[72]
Paris	Rue avec trafic	15	[73]
Lagos	Rue avec trafic	250	[74]
Frankfurt	Rue avec trafic	41,1	[75]
Berlin	Rue avec trafic	49,0	[75]
Stockholm	Rue avec trafic modéré	84,0	[75]
	Rue avec trafic intense	460	[75]
Helsinki	Rue avec trafic	100	[75]
Zurich	Rue avec trafic	188	[75]
Médéa	Rue avec trafic modéré	1,068	
N W Spain	Rue avec trafic modéré	2,17	[75]

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

Donc la situation pour l'instant Alger est moins critique que celle de la plupart des villes européennes ou encore 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.

Nous présentons à titre d'exemple les teneurs en HAM retrouvées à Paris dans des environnements différemment exposé au trafic routier n°21 [20].

Tableau n°21 : Teneurs en BTEX et autres polluants associés au trafic routier.

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	135	58
m-xylène	7	27	58	177
p-xylène	7	27	58	177
o-xylène	3	9	21	59
1, 2,4 triméthylbenzène	4	11	25	55

Parmi les composés organiques volatils l'exposition au benzène est la plus redoutable, l'impact sur la santé qui se traduit par le risque de contracter un cancer (leucémie) est défini par l'Union de la Santé et Protection de l'Environnement (USEPA) [30] comme :

$$\text{Risk} = \text{Conc} * \text{Unit Risk}$$

- **Conc** : concentration du benzène dans l'air ambiant  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- **Unit Risk** : Facteur de risque unité, calculé pour une vie entière (74 ans) d'un individu exposé continuellement à une concentration de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respirant à  $20 \text{ m}^3/\text{jour}$ , et d'un poids égale à 70 kg.

Si on considère le facteur «Unit Risk » donné par l'USEPA qui s'élève à  $8,3 \times 10^{-6}$ , et en tenant compte de la concentration moyenne de benzène dans la localité d'Alger ( $1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), le risque de contracter un cancer aux environs d'Alger serait de  $14 \times 10^{-6}$ , soit un risque de 14 cancer pour un million d'habitants et ce indépendamment des effets d'autres polluant.

### VII.1.3.2 Site de proximité S7 ( trafic modéré ) :

On constate que le niveau de pollution dans ce site est moins important que les sites  $S_1, S_2$  et  $S_5$ . ces différences s'expliquent par le niveau du trafic routier et la densité des habitants qui sont nettement inférieurs pour le site  $S_7$ .

Sur les 2 campagnes effectuées a Bachdjarreh ( S<sub>7</sub> ) on trouve les teneurs moyennes du benzène et du toluène de l'ordre de 1,35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le benzène et 2,68  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le toluène, avec des valeurs maximales de 1,99  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le benzène et 3,37  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le toluène.

Les teneurs moyennes des autres composés sont :

- ethylbenzène est de 0,21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- M.xylène est non detectable.
- P.xylène est de 0,24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- O.xylène est non detectable.

On remarque que les teneurs en ethylbenzène et P.xylène sont très faibles par rapport au benzène et toluène. Parcontre le M.xylène est O.xylène sont non detectables à cause de leurs concentrations inferieurs au seuil de detection de la technique analytique.

On présente dans la figure n°16 la comparaison des teneurs en BTEX dans les differens sites étudiés :

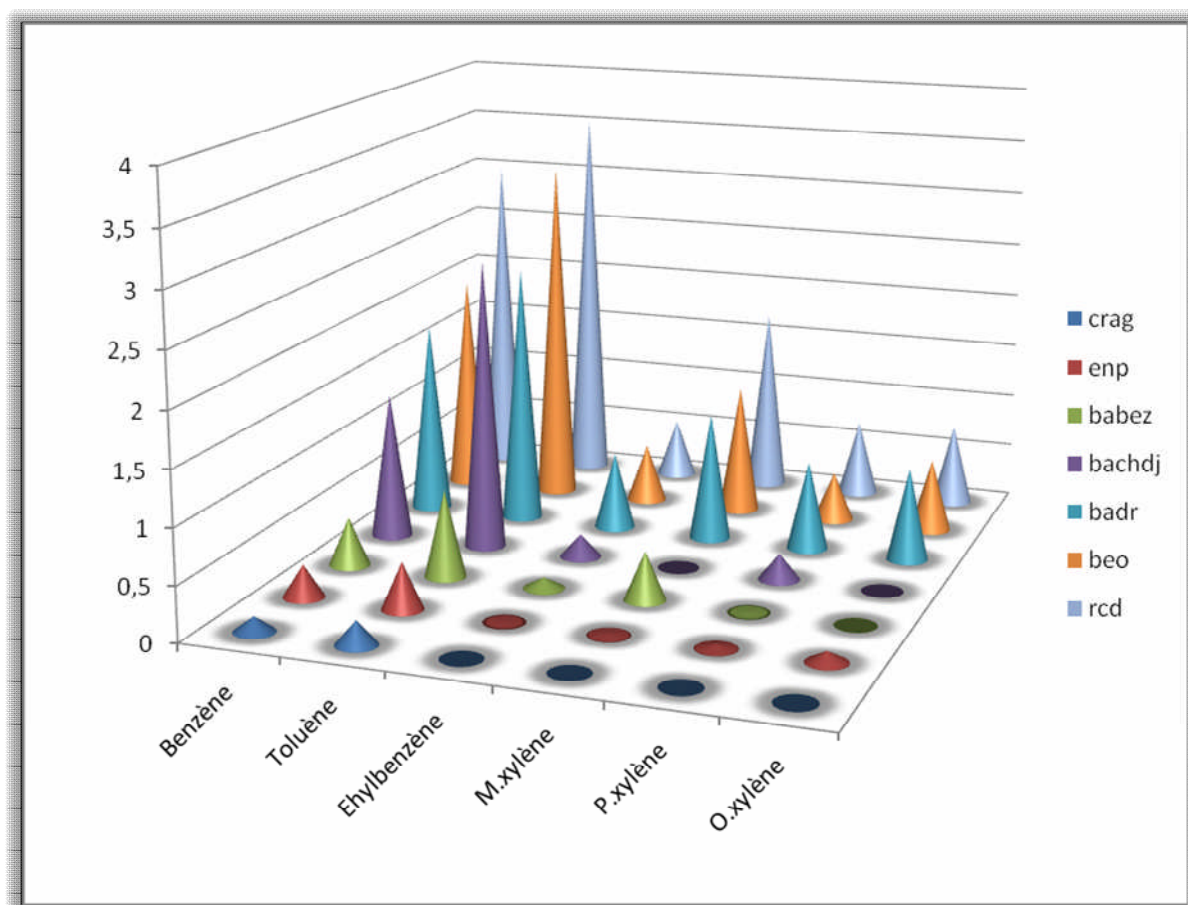


Figure n°16 : Comparaison intersites des teneurs en BTEX.



### VII.1.3.3 Sites urbain S<sub>6</sub> et semi-urbain S<sub>4</sub> :

Contrairement à ce qui a été observé au sites de proximités S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>5</sub> (trafic intense) et S<sub>7</sub> (trafic modéré), à Bab-Ezzouar et polytechnique les niveau de pollution des BTEX sont nettement plus faibles, et parfois inférieurs au seuil de detection de la méthode analytique pour quelques composés.

Dans ces 2 sites l'absence d'un trafic routier dense se répercute clairement sur les niveau de pollution, ce qui explique les teneurs faibles en BTEX trouvées dans les sites S<sub>3</sub> et S<sub>6</sub> (Polytechnique et Bab-Ezzouar respectivement).

Les teneurs en benzène varient entre 0,28 et 0,44  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour les deux sites et les teneurs moyennes sont de l'ordre de 0,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour S<sub>4</sub> (polytechnique) et 0,44  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour S<sub>6</sub> (Bab-Ezzouar). Ces valeurs sont 5 à 10 fois moins importantes qu'aux valeurs enregistrées dans les sites de proximités S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>5</sub> et S<sub>7</sub>.

Les teneurs en toluène quand à elles se situent entre 0,43 et 0,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  avec des moyennes de 0,43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour polytechnique et 0,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour Bab-Ezzouar. Ces valeurs sont 3 à 7 fois moins importantes qu'aux valeurs enregistrées dans les sites de proximités S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>5</sub> et S<sub>7</sub>.

Pour les autres composés, les taux de pollution sont très faibles:

- ethylbenzène comprise entre 0,01 et 0,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- M.xylène comprise entre 0,02 et 0,45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- P.xylène comprise entre 0,01 et 0,04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- O.xylène comprise entre 0 et 0,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### VII.1.3.4 Site semi urbain de Bouzaréah (CRAG) :

Comme le montre la figure n°16 le site de bouzareah exprime les niveaux de concentrations en BTEX les plus bas.

Les teneurs en benzène et Tlouène sont respectivement de 0,14  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et 0,22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Par ailleurs les autres composés (ethylbenzène et les xylène) ne sont détectés à cause de leur faible concentration.

La seule compage réalisée pour ce site a été effectuée en été, ce qui explique probablement les niveaux très faibles de cocentrations ou la quasi inexistance de certains composés.

Ainsi les résultats obtenus dans les 4 campagnes, nous constatons que les teneurs en BTEX ne sont pas très élevées pour l'éthylbenzène et les xylènes et un peu élevées pour le benzène et le toluène.

## VII.2 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 printemps et en été.

Malheureusement, de ces deux périodes les conditions climatiques étaient généralement identiques et caractérisées par des insulations presque permanentes. Généralement, dans les pays de l'hémisphère nord, les teneurs hivernales sont légèrement plus élevées.

Comme le montre la figure n°17 où nous illustrons l'évolution saisonnière des BTEX, l'étude conduite au centre d'Alger ne révèle pas une différence importante entre les deux périodes pour certains composés.

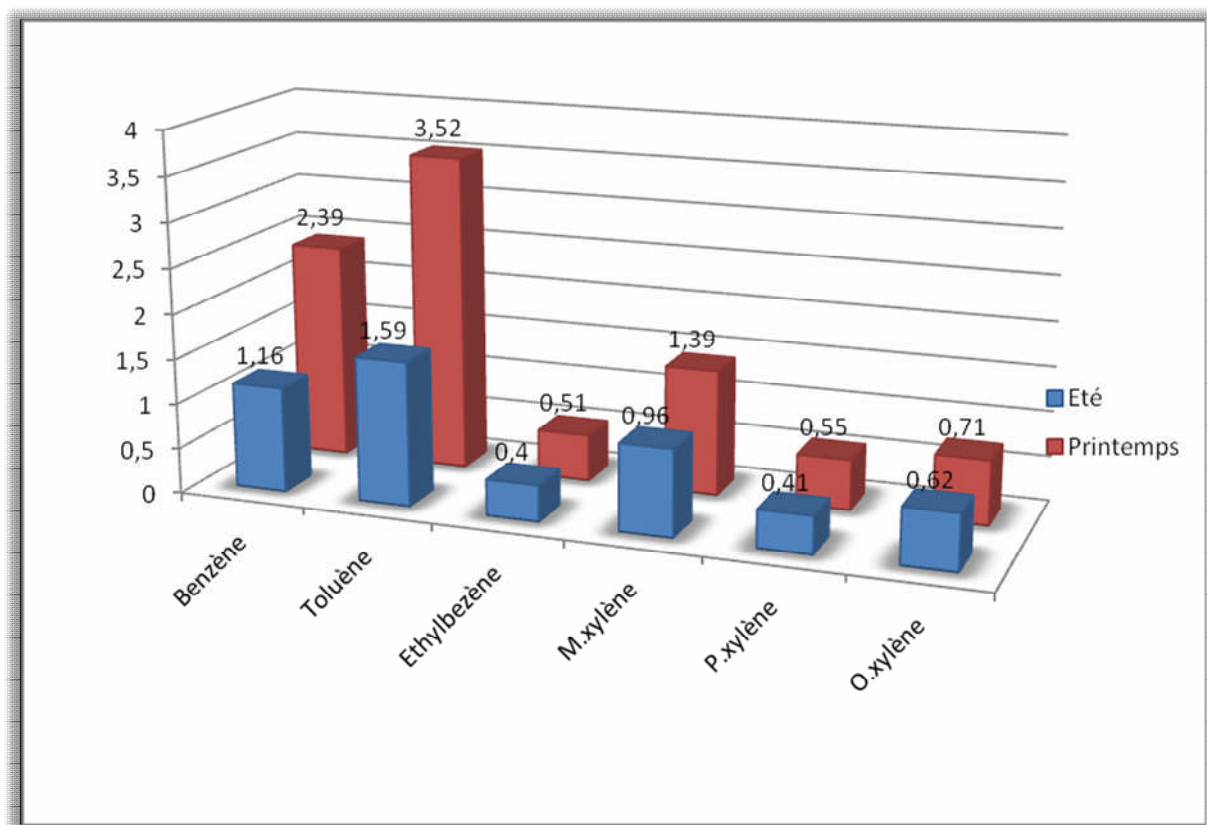


Figure n°17 : Evolution saisonnière des BTEX à Alger.

### VII.3 Composition des BTEX dans l'atmosphère d'Alger :

#### VII.3.1 Composition des BTEX dans les sites étudiés :

Les taux de répartition des BTEX par composé exprimés en pourcentage sont résumés pour chaque site dans le tableau n°22.

**Tableau n°22** : Compositions des BTEX en % mesurées dans les 7 sites étudiés.

Sites	benzène	toluène	ethylbenzène	M.xylène	P.xylène	O.xylène
S <sub>1</sub>	23 %	31 %	9,2 %	15,2 %	10,6	11
S <sub>2</sub>	29,1 %	34,8 %	5,3 %	16,6 %	6,9 %	7,3 %
S <sub>3</sub>	39 %	61 %	0 %	0 %	0 %	0 %
S <sub>4</sub>	33,4 %	47,9 %	1,1%	2,2 %	4,4 %	11 %
S <sub>5</sub>	24,9 %	39,6 %	6,7 %	14,7 %	5,6 %	8,5 %
S <sub>6</sub>	24,5 %	44,5 %	5,5 %	25 %	0,5 %	0 %
S <sub>7</sub>	30,1 %	59,9 %	4,7 %	0 %	5,3 %	0 %

Les résultats montrent une certaine variabilité spatiale. Le benzène contribue avec une moyenne de 29 %, un maxima de 39 % pour le site S<sub>3</sub> et un minima de 23 % pour le site S<sub>1</sub>. Le toluène contribue quand a lui avec une moyenne de 45 %, un maxima de 61 % pour le site S<sub>3</sub> et un minima de 31 % pour le site S<sub>1</sub>.

L'ethylbenzène contribue avec environ 5 %, avec un maxima de 9,2 % et un minima de 1,1 %. les xylènes contribuent avec une moyenne de 21 %, avec un maxima de 36,8 % et un minima de 5,3 %.

La distribution des composés (moyenne des sites) est proche à celles observées dans différentes études menées en zone urbaine.

Les données américaine relatives à la présence des BTEX dans 12 villes des USA [30] 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 ;1,2,4MB ;1,2,3 TMB) est de[30]:

benzène	toluène	Autres composés
12,6 %	35,4 %	42 %

En plus de la détermination de la distribution des BTEX, il est intéressant de calculer les corrélations entre les composés BTEX.

### VII.3.2 Corrélations entre le benzène et le toluène, ethylbenzène et les Xylène :

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

#### ➤ Corrélation T/B :

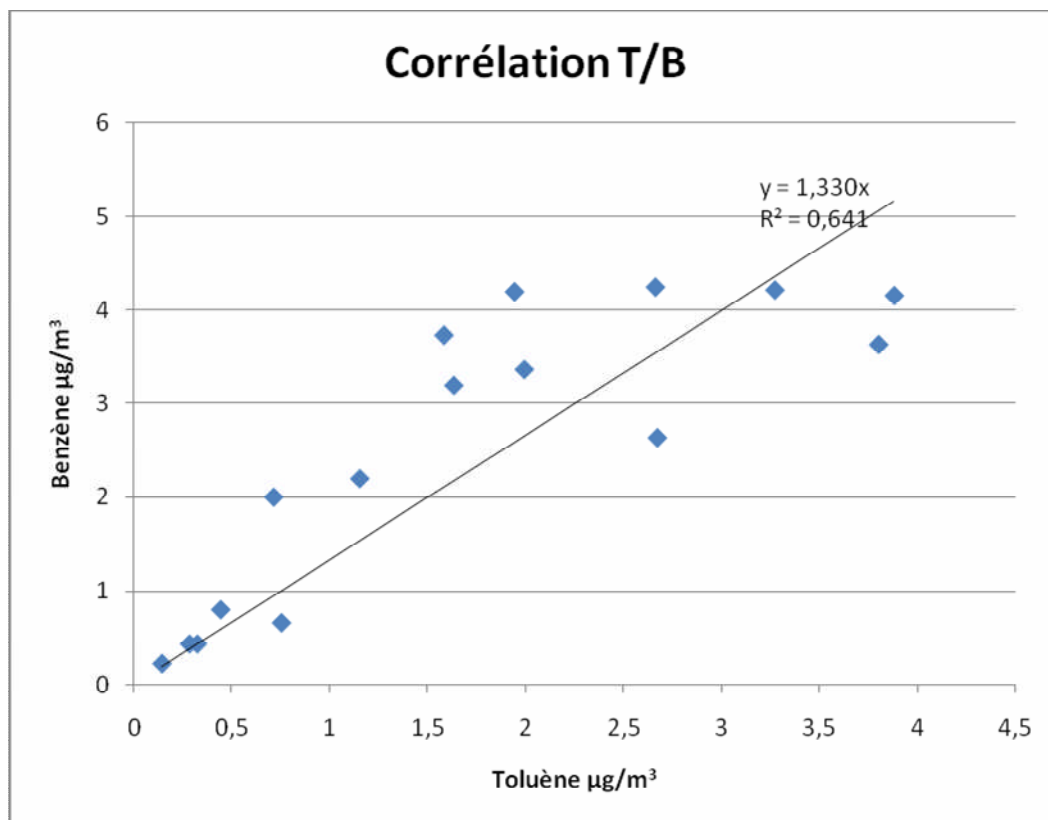
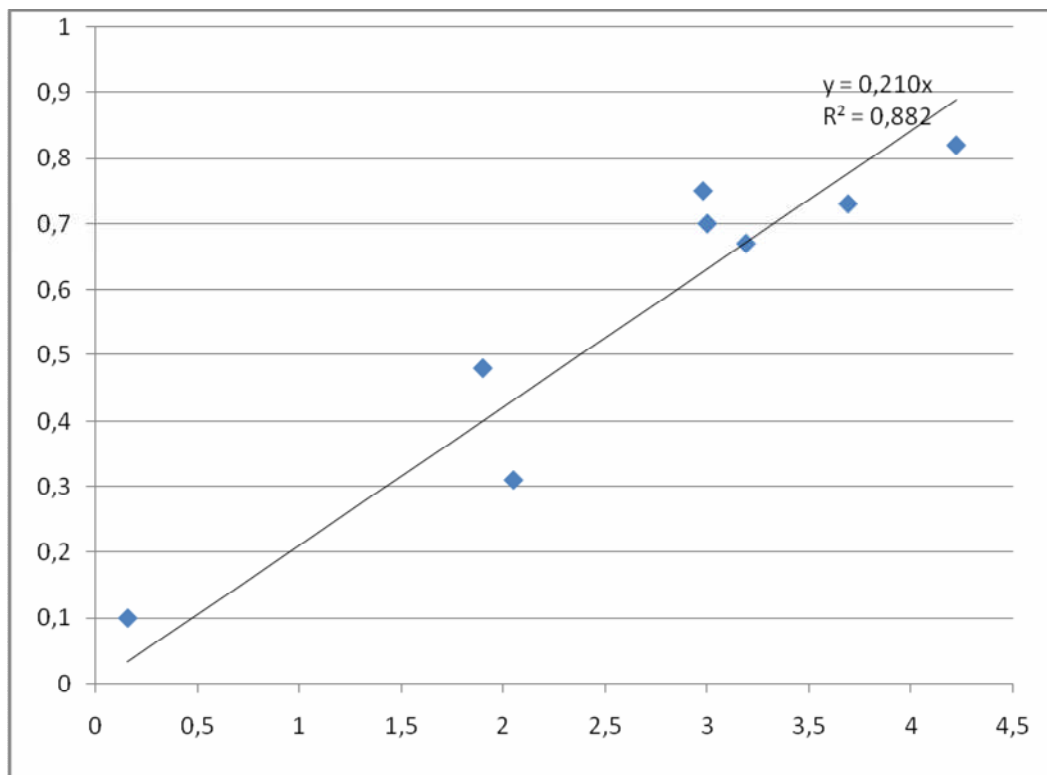


Figure n°18 : Corrélation entre le toluène et le benzène.

Le coefficient de corrélation entre le benzène et le toluène de la droite donnée par la figure n°18 s'élève à  $R^2 = 0,64$ , un bon coefficient de corrélation indique généralement que les deux polluants ont une même source. Dans notre cas, la diversité du type de sites étudiés fait peut être que cette corrélation est moins bonne.

➤ **Corrélation ethylbenzène/Xylènes :**

Le coefficient de corrélation entre l'ethylbenzène et les Xylènes de la droite donnée par la figure n°19 s'élève à  $R^2 = 0,882$ . Le bon coefficient de corrélation trouvé indique que l'ethylbenzène et les Xylènes ont la même source d'émission qui est le trafic routier.



**Figure n°19 : Corrélation entre l'ethylbenzène et les Xylènes.**

## **CONCLUSION GENERALE**

**Conclusion :**

L'analyse de l'air ambiant du grand Alger pendant les quatre campagnes de mesures sur sept sites différents (proximité, urbain de fond et semi urbain) nous a permis, d'identifier et de quantifier les BTEX présents dans l'air ambiant d'Alger, ainsi que l'importante influence du trafic routier sur les niveaux de pollution.

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

- Le benzène et le toluène sont majoritaires dans tous les prélèvements analysés.
- La comparaison intersites montre que le trafic routier est la principale source de la pollution de l'air à Alger par les BTEX et les COV en générale.
- Les teneurs moyennes du benzène et toluène enregistrées dans les sites de proximités S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>5</sub> et S<sub>7</sub> sont respectivement de l'ordre de 1,78-2,98 µg/m<sup>3</sup> et 2,39-3,54 µg/m<sup>3</sup>.
- Les concentrations enregistrées dans les sites urbains de fond et semi urbain sont moins importantes. Elles sont 5 à 8 fois moins faibles que celle trouvées au niveau des sites de proximité.
- On relève une très bonne corrélation entre l'ethylbenzène et les xylènes, une moins bonne corrélation lie le toluène au benzène. Ces résultats suggèrent généralement que BTEX sont issus du trafic routier.
- Globalement, cette étude de courte durée montre que les teneurs en BTEX n'atteignent pas des niveaux très importants. Les niveaux sont légèrement inférieurs aux normes internationales.

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

- Réduction de l'âge du parc automobile.
- l'intégration du pot catalytique dans tous les véhicules.
- L'utilisation des énergies propre comme le gaz naturel et le GPL comme carburant.

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

# **BIBLIOGRAPHIE**



- [1] Pierre MASCLET, Pollution atmosphérique: Causes, conséquences, solutions, perspectives. Ellipses, 2005.
- [2] Stern A.C, Air pollutants, their transformation and transport. Vol.1, academic press, London, 1976.
- [3] Stern A.C «Fundamentals of air pollution» Vol. VII, Academic press London, 1984.
- [4] Detrie J.P «la pollution atmosphérique» Dunod, 1969.
- [5] Festy B, Coviaux F, le Moulec Y, Mouilleseaux A « Aperçu des différents aspect des pollution atmosphériques» T.S.M l'eau. 6, 1988, pp. 330-335.
- [6] BronwynL, Duffy and peter F, Nelson «Non-methane exhaust composition in the Sidney Harbour Tunnel; a focus on benzene and 1, 3-butadiene» Atmos. Envir., 30(15), 1996, pp. 2753-2768.
- [7] <http://www.airparif.asso.fr>
- [8] <http://www.atmo-france.org>
- [9] Conseil des communautés Economiques Européennes (1992).Directive 92/72/CEE.Journal officiel des Communautés Européennes N° L297.
- [10] Législation communautaire en matière d'environnement, volume 2, Air CEE, Direction Générale XI, Bruxelles 1994.
- [11] Kerbachi R., and al., Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in algiers. Atmospheric Environment 40 (2006) 3995-4003.
- [12] Bertolina JM, Person A, Thomas D.(1995), Comparaison de mesures des hydrocarbures aromatiques monocycliques par prélèvement journalier et par une méthode d'analyse en continu. Pollut.atmos., Juillet-Septembre 58-68.
- [13] Ramade F., and al., Eléments d'écologie ; écologie appliquée, Paris, 1982.
- [14] Muths R «Pertes d'hydrocarbures par évaporation» Poll.Atmos, Janvier-mars 1989, pp.57-63.
- [15] Feron V J, Arts JHE, Van Bladeren PJ«Volatile Organic Compounds in Indoor Air: Toxicology and Strategy for Further Research » Pollution Atmosphérique, 2, 1992.
- [16] Rainer Friedrich., Stefan Reis., Emissions of Air Pollutants : Measurements, Calculations and Uncertainties. Springer., 2004.
- [17] Derwent, R.G, Jenken, M.E. (1991), Atmos .Envir.,25A,1661-1678.

- [18] René R., Donati J., Veillard H., la pollution automobile à Paris. Poll.Atmos., Janvier-Mars, 1994, pp. 55-65.
- [19] Joumard R., Pollution et transport, Conférence ENP, 1992.
- [20] Donati J., Teneurs en Hydrocarbures aromatiques monocyclique dan l'air ambiant à Paris. Poll.Atmos., Janvier-Mars, 1995, pp. 43-51.
- [21] Wang Z., Fingas M., Landriolt M., Sigouin L., and Xu N., Identification of alkylbenzenes and direct determination of BTEX and (BTEX + C<sub>3</sub>-Benzenes) in oils by GC / MS. Analytical chemistry, 67 (19), October, 1995, pp. 3491-3499.
- [22] Alary R., Donati J., Veillard H., La pollution automobile à Paris. Poll.Atmos., Janvier-Mars, 1994, pp. 55-64.
- [23] Colls J., Air pollution, FN Spon, London, 1997, pp. 52-59.
- [24] WHO., Air quality guidelines for Europe, Who regional publications, Copenhagen, 1999.
- [25] Toxic Air Pollution ; Volatile Organic Compounds at urbain sites in New Jersey. Lewis Publishers INC, 1987, pp. 69-90.
- [27] AUBIERM M, pollution atmosphérique. Colloque «véhicules, automobiles et qualité de l'air », Maison de la chimie, Paris, 27,1997.
- [28] CITEPA., journée technique du 03.11.1988, Paris.
- [29] CEE Directive 79/831(1979), annexe V partie B-Méthodes pour la détermination de la toxicité.
- [30] Keddam. Malika « Contribution à l'étude de la pollution de l'air par les hydrocarbures aromatiques monocycliques à Alger» Mémoire de magistère, ENP, 2002
- [31] 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.
- [32] Afify E.M« the effect of air charge temperature on performance, ignition delay and exhaust emission of diesel engines using W/O emulsions as fuel» SAE, paper. 870555, pp.13-19.
- [33] Degobert P «Influence des propriétés des carburants sur les émission» Poll .Atmos. Janvier Mars1989, pp.43-65.
- [34]Gruden D., Aromaten im Abgas von Automotoren, Verlag tun Rheinland, Cologne, 1988, pp.126-131.
- [35] Stebar R.F« Gasoline vapor pressure reudetion. An option for cleaner air» SAF paper 852132,1988, pp.5-11.

- [36] Laupêtre J.M «Gaz d'aujourd'hui» 9,1996, pp. 339-353.
- [37] Académie des sciences «Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère» Rapport N°30, Tec et Doc, Lavoisier, 1993.
- [38] L'air des 2 Savoie« Etude de la localisation des polluants photochimiques sur les agglomérations d'Annecy et Annemasse» rapport technique, Chambéry,]1997.
- [39]Office fédérale de l'environnement, des forêts et du paysage «L'ozone troposphérique» cahier de l'environnement., Berne, 1996.
- [40] Buchard Vincent, Helfer Pascal, Mattle Philipp, Muller Clive « Etude de la Pollution Atmosphérique Transfrontalière» (EPAT 2000), Lausanne, 2000.
- [41] Brocco D« Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome» Atmos. Envir. 31 (4), 1997, pp. 557-566.
- [42] Charbon T. D «Benzene and toluene io New Zealand air» Atmos .envir., 30(4)1996. pp.569-577.
- [43] Stern «Air pollution academic press Ioc» London Vol VI,1986.
- [44] A.C. Stem, R.W. Boubel, D. B.Turner, D.L.Fox « Fondamental of air pollution» 2ème Edition , Academic Press, 1984.
- [45] Holloway JW, Beghe B, Holgate ST «The genetic basis of atopic asthma. Clin Exp Allergy» 29(8):1023-1032, 1999.
- [46] Smith RK « Health, Safety, and Environmental Legislation in the UK and Europe» J. Coatings T echnol, 62, 9, 788,1990.
- [47] Lauwerys R« Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles» 3i:meEdition, Masson, Paris,1992.
- [48] Heinold DW., Quantifying Potentiel off-site Impacts of SARA Title III Air Realises. J.Hazardous Materials , 31,297-309, 1992.
- [49] Molhave. L «Design Considerations for Experiments at Exposure Levels Below TLVS» Applied Psychology: an international Review, 41,3,229-238.1992
- [50] Foo SC «Benzene pollution from Gasoline Usage» The Sci. Total Environ, 1991.
- [51] Armstrong B, Tremblay C, Baris D, Theriault G «Lung Cancer Mortality and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons : a Case-cohort Study of Aluminium Production Workers in Arvida» Quebec, Canada. Am.J Epidem,139,3.1994.

- [52] Hansen AM, Poulsen DM, Christensen JM «Correlation of levels of Volatile Versus Carcinogenic Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air Samples From Smokehouses » International Arch. Occupational Environ. Health, 63,247-252, 1991
- [53] <http://www.radiello.it.fr>
- [54] R.R Brown , P.C. COX, C J purnell ,N.G. W et M D Wright in L.H Keith « Identification and Analysis of organic pollutant in Air Butterworth» Boston 1984, pp.37\_90
- [55] Person A., Laurent AM. « Exposition des citadins à la pollution atmosphérique en région Parisienne »Poll Atmos, 120,1988, pp401- 410.
- [56] Ligocki MP, Pankow J.F« Assessment of adsorption / solvent extraction with polyurethane foam and adsorption/thermal desorption with tenax-GC for the collection and analysis of ambient organic Vapors» Anal. Chem., 57, 1138\_ 1144, 1985.
- [57] Lodge J.P (Methods of air sampling and analysis Lewis publishers» New-york 3<sup>eme</sup> Edition, 1989.
- [58] LodgeJ.P., Muller K P, Koppmann R., Anal. Chim. Acta, 236,1990.pp. 197-211.
- [59] Stem A.C «Air pollution ;Measuring and Surveillance of Air pollution» Vol. III, Academic Press, London 1976.
- [60] Perret R «Etude des différentes techniques utilisables pour la surveillance en continu des rejets atmosphériques des COV» INERIS. Avril 1992.
- [61] Keith L.H« Environmental sampling and analysis, a practical guide» ed.Lewis publishers, New-york 1991.
- [62] Exposition par inhalation au benzène, toluène, ethylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air Sources, mesures et concentrations., Rapport d'étude N°INERIS-DRC-04-56770-AIRE-n°1056-IZd., 21.12.2004.
- [63] Grob R.L «Chromatographie analyses of the environment» Ed. Maree! Dekker,1983.

- [64] Cornes P, Gonzalez N, Grimeh J, Gamez 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.
- [65] You F, Bidelman T.F « Influence of volatility on the collection of polycyclic aromatic Hydrocarbons » *Environ. Sei. Technol*, 18(5).1984, pp. 330-333.
- [66] Davy E, Cailleux A, et Allain P « Détection et mesure » *PoIL Atrnos.*, Janvier-Mars 1995. Pp33-35.
- [67] Wathne B.M « Measurements of benzene, Toluene and xylenes in urban air » *atmos.Environ*, 17(9), 1983. pp.1713-1722.
- [68] Lighty J, Choroszky-Marshall M, Cosmos M; Innovative site remediation technology vol.6: Thermal desorption. William C. Anderson Ed. American Academy of Environmental Engineers, Annapolis, Maryland, USA, 1993,
- [69] Metravalkar A.I, Mahan Rao A.M « *Chromatographia* » 22, 1986, pp. 183-193.
- [70] Lighty J.(1983), chromatographic analysis of the environment, second Edition, M Dekker Inc., New York, 724p
- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] Courismault A., Donati J., Viellard H., la pollution automobile due aux hydrocarbures aromatiques monocycliques à Paris. *Science of total environment*, 169, 1995, pp. 17-23.
- [74] Baumbach G., Vogt U., Hein K. R. G., Oluwole A. F., Ogunsula O. J., Olaniji 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.
- [75] Singh H.B., Salas I.J., Cautrell B.K., and Redmond R.M., Distribution of aromatiques hydrocarbons in the ambient air. *Atmos.Envir.*, 19(11), 1985, pp. 1911-1919.

# **Annexe**

**Annexe :****I. Dosage des BTEX :**

Afin d'évaluer les teneurs du Benzène, Toluène, Ethylbenzène et les Xylènes dans l'atmosphère d'Alger, cinq gammes d'étalonnage ont été préparées, les concentrations retenues pour chaque composé sont :

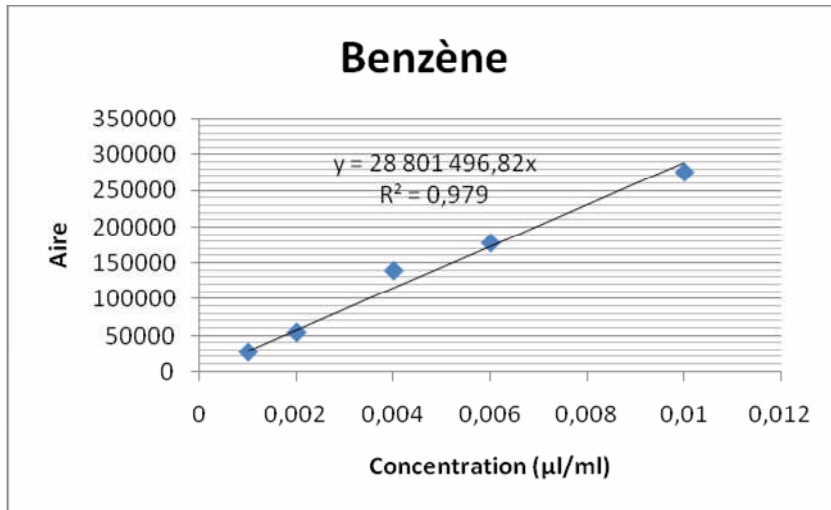
0,001, 0,002, 0,004, 0,006 et 0,01  $\mu\text{l/ml}$  de  $\text{CS}_2$ . la préparation de ces gammes a nécessité l'utilisation d'étalons purs en BTEX et 'autres réactifs dont nous présentons si-dessous les caractéristiques :

Produit	Fournisseur	Grade	Densité
$\text{CS}_2$	Merck	99,6	0,867
Benzène	Merck	98	0,879
Toluène	Merck	95	0,866
Ethylbenzène	Merck	99	0,867
M.xylène	Merck	98	0,864
P.xylène	Merck	98	0,861
O.xylène	Merck	98	0 ;880

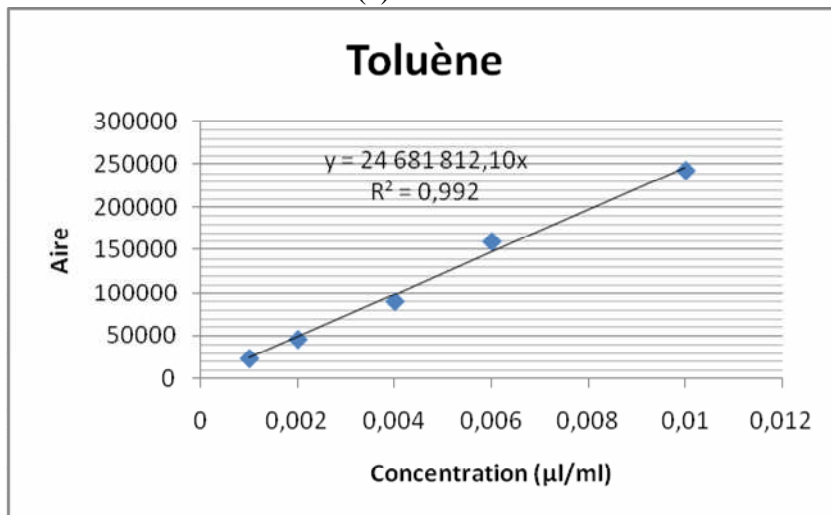
- L'injection de 5 $\mu\text{l}$  de chaque solution témoin est répétée 3 fois pour évaluer la reproductivité de la réponse en surface des pics chromatographiques du détecteur FID.
- Nous présentons sur le tableau n°01 les surfaces  $A_i$  des pics des différents BTEX à différentes concentrations.

C $\mu\text{l/ml}$ de $\text{CS}_2$	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	M.xylène	P.xylène	O.xylène
0,001	27478	23324,5	19251,5	20495,5	20508,5	20495,5
0,002	54774,5	45846	38996	40041,5	38077,5	40041,5
0,004	139788,5	90320,5	77914,5	79022	77394,5	79022
0,006	178224	160061	138983	142829	137795,5	142829
0,01	275631	243838	210937,5	216259,5	210316,5	216259,5

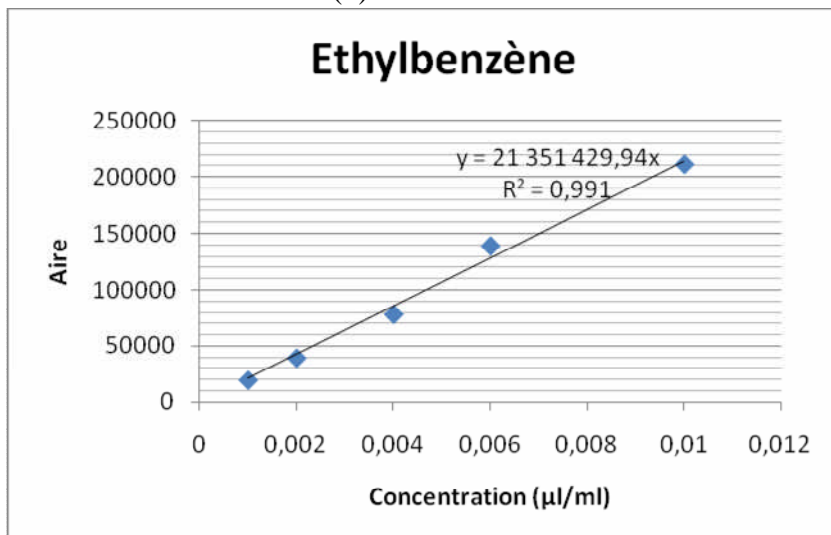
A l'aide de ce tableau on trace les courbes d'étalonnages pour les composés BTEX afin de pouvoir calculer les concentrations des BTEX dans l'air ambiant d'Alger, les figures n°01 (a, b, c, d, e et f) illustrent ces dernières :



(a)

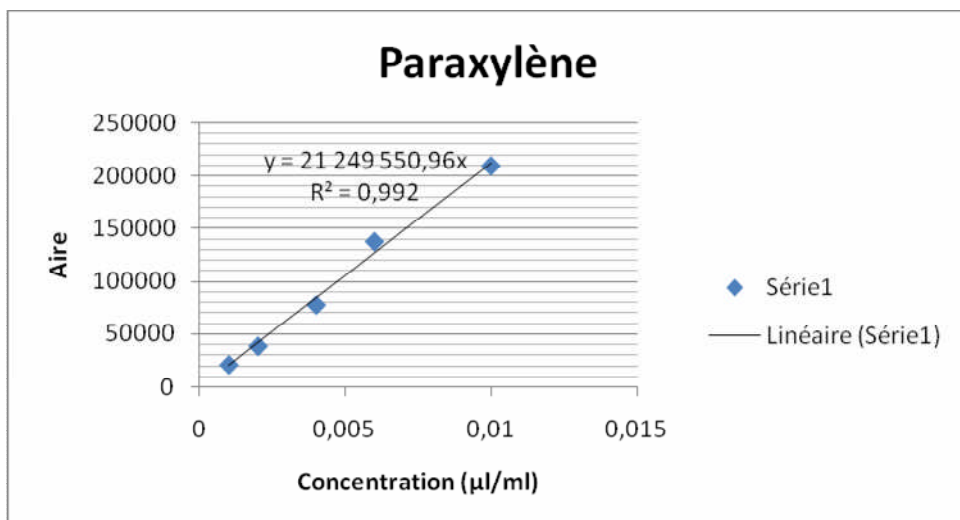


(b)

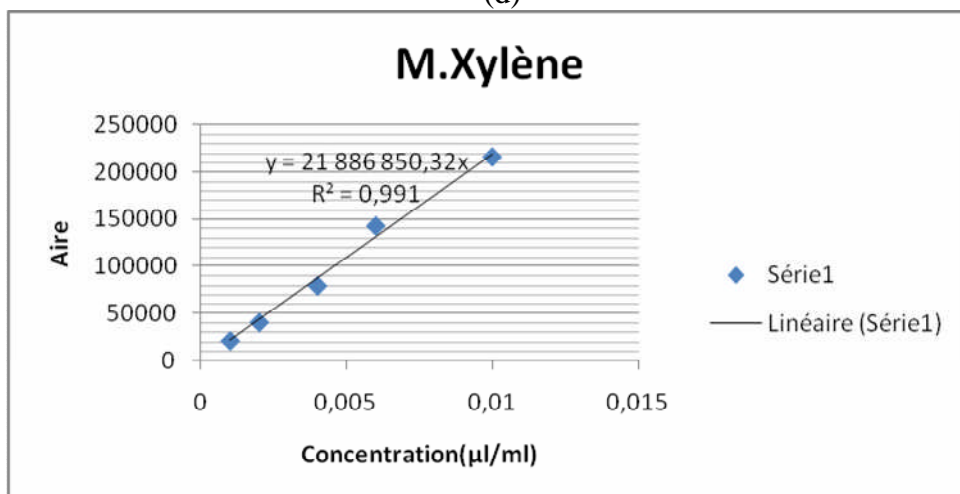


(c)

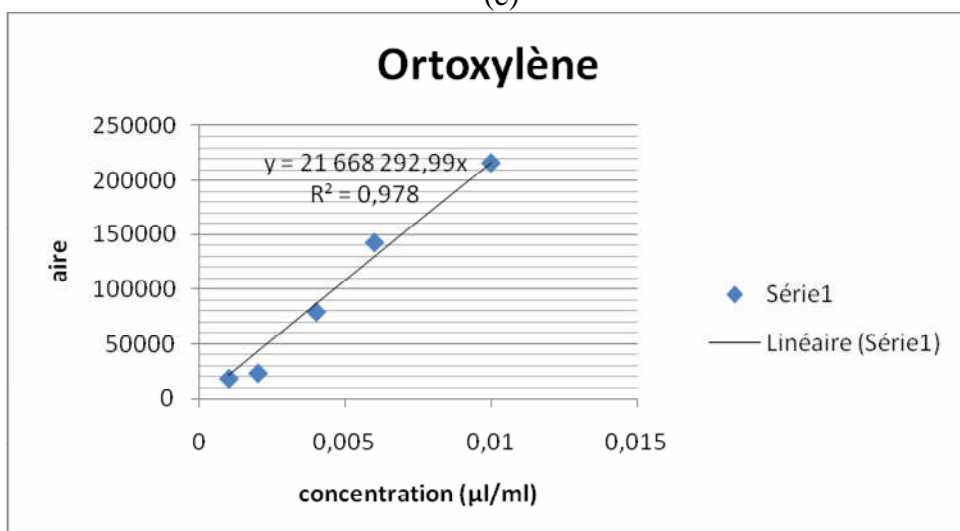




(d)



(e)



(f)

## II. exploitation des tubes de prélèvements :

Une fois les échantillons au labo, on doit les analyser sur le plus vite possible et pour cela on doit faire une extraction à l'aide du  $CS_2$ .

### Mode opératoire :

L'extraction ou la désorption se fait à l'aide de CS<sub>2</sub> haute pureté, et pour une durée de 30 min environ avec des agitations de temps à autre. On met 1,9 ml de CS<sub>2</sub> dans chaque tubes de prélèvement et on agite pour avoir une meilleure désorption et donc des très bons résultats.

Puis à l'aide d'une seringue de 5 µl on fait les injections dans l'appareil GC. Enfin le système d'exploitation de la machine va nous donner les pics pour chaque composé.

Sur les sept sites de prélèvement et 4 compagne d'études, les résultats qu'on trouvés sont portés sur les tableaux n°02 (a, b, c et d) : **l'ordre est de S1 à S7 :**

(a) Compagne de mesure n° 01 avec T<sub>C</sub> = 22 °C

Benzène	Toluène	Ethylbenzène	M.xylène	P.xylène	O.xylène
52049,3519	66910,9689	9596,26946	23267,6671	12762,8029	11117,9355
75921,6111	65494,0307	4863,8626	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
63985,4815	66438,6561	9859,18095	19192,5389	7019,54161	11722,1711
0	0	0	0	0	0
13892,8721	31487,5148	2760,57067	0	3063,0727	0

(a) Compagne de mesure n°02 avec T<sub>C</sub> = 25 °C

Benzène	Toluène	Ethylbenzène	M.xylène	P.xylène	O.xylène
38541,3384	67135,0089	9342,62649	20820,7105	8422,68953	9729,73208
53044,0069	42199,1485	4217,52853	14280,8719	6362,37009	6024,33601
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
32382,6709	51118,5139	6499,79871	14681,2702	5286,85743	5005,96556
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0

(a) Compagne de mesure n°03 avec T<sub>C</sub> = 28 °C

Benzène	Toluène	Ethylbenzène	M.xylène	P.xylène	O.xylène
15125,5673	10709,4963	0	2845,21827	0	0
76636,2077	59064,4945	11109,8999	30890,9412	11970,2763	12891,2013
2823,43923	3569,83209	0	0	0	0
6453,57538	6977,39908	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0

(a) Compagne de mesure n°04 avec  $T_C = 30\text{ }^\circ\text{C}$ 

Benzène	Toluène	Ethylbenzène	M.xylène	P.xylène	O.xylène
0	7702,59681	0	0	0	0
32182,6421	61293,0044	9168,22569	24083,6973	9432,68499	9057,32054
0	0	0	0	0	0
5703,25303	7047,05665	136,839189	273,678379	531,418872	1257,96119
23424,0749	36054,7085	5473,56758	14094,4365	5314,18872	0
8962,25476	13110,8031	1368,39189	6157,76353	132,854718	0
40533,834	55229,2579	0	0	0	0

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

## II. Méthode de calcul et exemples :

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

- **La formule :**

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

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

Où :

C = concentration massique dans l'air en mg/m<sup>3</sup>,

m = masse de produit analysée en µg.

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

T = temps d'exposition en minutes.

• **Correction de température :**

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

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

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

Où :

U<sub>25</sub> = débit de prélèvement de la littérature, à 25 °C

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

Donc on besoin aussi de connaître les valeurs des débits de piégeage à 25 °C, qui sont donné par le tableau n°03 :

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

**Exemple de calcul :**

Prenons par exemple les valeurs trouvées pour le site S<sub>1</sub> pour la première campagne :

- Calcul pour le benzène :

L'aire du pic trouvé est de  $A=52050$ , en comparant avec la courbe d'étalonnage du benzène on trouve  $C_{\text{benzène}}=0,0018 \mu\text{l/ml}$ .

Puis on doit trouver la masse du benzène dans  $5 \mu\text{l}$  :

$1000 \mu\text{l de CS}_2 \rightarrow 0,0018 \mu\text{l de Benzène.}$

Dans  $5 \mu\text{l}$  injectée  $\rightarrow V_t ?$

$$V_t = 9 \cdot 10^{-6} \mu\text{l}$$

La densité du benzène est de  $d_t=0,879 \text{ mg}/\mu\text{l}$

Donc  $m_t = d_t \cdot V_t = 0,879 \cdot 9 \cdot 10^{-6} \cdot 1000 = 7,9 \mu 10^{-3} \mu\text{g.}$

Mais cette masse se trouve dans  $5 \mu\text{l}$  de la solution, et nous nous avons utiliser  $1,9 \text{ ml}$  de  $\text{CS}_2$  pour la désorption. Donc la vraie masse est :

$$M_r = 1900 \cdot 7,9 \mu 10^{-3} / 5 = 3 \mu\text{g.}$$

Avant de procéder au calcul on doit faire une correction de la température, parce que la température de campagne est de  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  donc après calcul on trouve :

$$C_B = 2,66 \mu\text{g}/\text{m}^3.$$

Ainsi pour les autres composés et avec la même méthode de calcul sauf les paramètres qui changent, on peut calculer toutes les concentrations de composés BTEX pour toute les campagnes.