

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



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



Mémoire de Magister
en Génie de l'Environnement
Option : Sciences et Techniques de l'Environnement

Présenté par :

DRIF Seif Eddine

Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement de l'ENP

Intitulé

ETUDE DE LA POLLUTION DE L'AIR
PAR LES BTEX A ALGER

Soutenu publiquement le **30 juin 2012**, à **10:30** devant le jury composé de :

Présidente :	Mme. HELLAL Amina	Professeur	ENP
Rapporteur :	Mr. KERBACHI Rabah	Professeur	ENP
Examineurs	Mme. HARIK Djamila	Professeur	ENP
	Mme. ZBOUDJ Saliha	Maître de Conférences A	ENP
Invité :	Mr. BOUGHEDAOUI Menouer	Maître de Conférences A	Université. Blida
	Mr. KERCHICHE Yacine	Maitre Assistant A	Université. Médéa

ENP 2012

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE)
Ecole Nationale Polytechnique (ENP)
10, Avenue des Frères Oudek, BP. 182, 16200 El Harrach, Alger, Algérie
www.enp.edu.dz

ملخص: الدراسة تتمثل في تقييم التلوث الجوي عن طريق BTEX بالجزائر العاصمة في أربع مناطق ذات طابع مختلفة خلال سنة 2010، الدراسة تمت بطريقة المعاينة الحرة، هذا ما سمح لنا بمعرفة مختلف التراكيز لـ BTEX . من خلال هاته الدراسة وجدنا أن البنزين و التوليين هما العنصران الأكثر تواجدا في الهواء مع قيم متوسطة تساوي 7,73 و 29,52 ميكروغ/م³ على التوالي، في المقابل نجد تراكيز أقل لباقي العناصر. في المناطق الجوارية تراكيز كل من البنزين و التوليين تراوحت ما بين 5,25-53,29 ميكروغ/م³ و 15,24-121 ,41 ميكروغ/م³ على التوالي، مع أن في المناطق الحضرية و الشبه ريفية كانت بنسب من 3 إلى 9 أقل منها في الجوارية، كما أن تركيز البنزين كان أعلى من التركيز النظامي في المناطق الأكثر عرضة للتلوث. أثبتت الدراسة أن حركة السير بالطرق هي المصدر الرئيسي لهذا التلوث، كما كانت التراكيز مهمة بعض الشيء مقارنة بباقي المدن العالمية.

الكلمات المفتاحية : التلوث الجوي، BTEX، حركة السير، الجزائر العاصمة

Résumé : l'étude porte sur l'évaluation de la pollution atmosphérique par les BTEX à Alger au niveau de quatre différents types de sites durant l'année 2010. Les campagnes de mesure effectuées par la méthode d'échantillonnage passif, nous ont permis de quantifier les différents composés BTEX. Les résultats montrent que le benzène et le toluène sont les composés majoritaires avec des teneurs moyennes de 7,73 et 29,52 µg/m³ respectivement.

En sites de proximités les teneurs moyennes en benzène et toluène varient respectivement entre 5,25-53,29 µg/m³ et 15,24-121 ,41 µg/m³, tandis qu'aux sites urbain de fond et semi rural les teneurs sont 3 à 9 fois plus faibles. Les valeurs limites réglementant le benzène sont souvent dépassées dans les sites les plus exposés à la pollution.

L'étude a montré que le trafic routier est la source principale d'émission des BTEX, par ailleurs leurs teneurs à Alger sont importantes par rapport à d'autres capitales du monde.

Mots clés : pollution atmosphérique, BTEX, trafic routier, Alger.

Abstract: the study relates to the evaluation of atmospheric pollution by the BTEX in Algiers on the level of four various sites types during the year 2010. The series of measurement carried out by the sampling procedure passive, enabled us to quantify various compounds BTEX. The results show that the benzene and toluene are the majority compounds with average contents of 7,73 and 29,52 µg/m³ respectively.

In sites of proximities the average contents benzene and toluene vary respectively between 5,25-53,29 µg/m³ and 15,24-121, 41 µg/m³, while with the basic urban sites and the semi rural contents are 3 to 9 times weaker. The limiting values regulating benzene are often exceeded in the sites most exposed to pollution.

This study highlights that the traffic road is the main source of BTEX emission but also that these emissions are so important compared to other capital cities.

Keyword: atmospheric pollution, BTEX, traffic road, Algiers.

Remerciements

Ce travail s'est effectué dans le laboratoire de sciences et techniques de l'environnement sous la direction de Monsieur R. KERBACHI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique. Je tiens à lui remercier particulièrement en lui exprimant ici toute ma reconnaissance et qu'il veuille accepter l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude pour son aide, son soutien, ses directives et conseils judicieux et son suivi régulier, ce qui a permis l'accomplissement de ce modeste travail.

Ma reconnaissance va à l'égard du Pr. A. HELLAL, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont à : Mme. Dj. HARIK, Mme. S. ZEBOUDJ et Mr. M. BOUGHEDAOU, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Mr. Y. KERCHICHE qui m'a aidé beaucoup à réaliser ce modeste travail.

Mes sincères remerciements vont aussi à mes amis et camarades de promotion Hamza, Yacine, Karim, Mohamed, Wassila, Soumia et Yasmine pour leur sincère amitié et leur précieux soutien, sans oublier Hichem Khetraoui et Mme Hamida, la secrétaire de notre département.

J'adresse mes plus vifs remerciements à toute l'équipe du laboratoire de génie de l'environnement à l'ENP.

Enfin, tous mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail. Je leurs suis très reconnaissant.

الإهداء

لله الحمد و الشكر أولا و أخرا و أبدا فله الفضل، كل الفضل في توفيقى لاكتساب ما استطعت من العلم و الوصول إلى ما أنا عليه، راجين منه أن ينفعنا بما علمنا و أن يزيدنا علما. إلى من رباني على خلق الإسلام و طاعة الله و رسوله و توفي على ذلك، "أبي الغالي"، رحمه الله و أسكنه فسيح جنانه.

إلى من حملتني وهنا على وهن، و سهرت و ربت و علمت، وكانت ولا تزال بصيرتي للإسلام، "أمي الحبيبة"، حفظها الله و أطال عمرها.

إلى من نشأت و تربيت معهم وكانوا عوناً لي في دين و دنيا، إخوتي الأعمام: خلدون، حنان، سامي، سناء، خولة، مروان، الياس و شعيب، دون أن أنسى الكتاكيت: وجد، أمين، براء و أفنان.

إلى كل أفراد عائلتي: "ظريف" و "خليفة".

ولا أنسى جميع الأصدقاء و الأحبة: فارس، هلال، أمين، عليوة، طارق، عبدالحليم، بومدين، حسام، حسين، رؤوف، صدام، زينو، لطفي، زاكي، أسامة، علي، عبد الوهاب

...

Sifo

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L'AIR PAR LES BTEX

I. 1. GENERALITES SUR L'AIR ET LA POLLUTION DE L'AIR

I. 2. POLLUTION DE L'AIR PAR LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV)

I. 2.1. Définition des COV

I. 2. 2. Propriétés des COV

I. 2.3. Nature et sources émettrices des COV

I. 3. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES (HAM)

I. 4. LES BTEX

I. 4. 1. Le Benzène

I. 4. 2. Le Toluène

I. 4. 3. L'Ethylbenzène

I. 4. 4. Les Xylènes

I. 5. EFFETS DES BTEX SUR LA SANTE ET SUR L'ENVIRONNEMENT

I. 6. NORMES ET DIRECTIVES

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE DES BTEX

II. 1. TECHNIQUES DE PRELEVEMENT DES BTEX

II. 1. 1. Mesure automatique

II. 1. 2. Mesures manuelles

II. 1. 2. 1. Prélèvement d'air complet

II. 1. 2. 2. Prélèvement par adsorption

A. Prélèvement passif (par diffusion)

B. Prélèvement actif

a- Prélèvement sur tube axial

b- Prélèvement sur tube radial

c- les adsorbants

C. Prélèvement par badge (pour caractériser l'exposition professionnelle)

D. Prélèvement par microextraction sur phase solide (SPME)

II. 2. La récupération de l'échantillon

a. Extraction par solvant

b. Désorption thermique

II. 3. METHODES DE SEPARATION ET D'ANALYSE DES BTEX

- II. 3. 1. Chromatographie en phase gazeuse
- II. 3. 2. Détecteur à ionisation de flamme (FID)
- II. 3. 3. Spectromètre de masse (SM)

CHAPITRE III : METHODOLOGIE

III. 1. . Choix et description des sites de prélèvement

- III. 1. 1. Les sites de type station « trafic »
- III. 1. 2. Le site urbain de fond
- III. 1. 3. Le site semi-rural

III. 2. METHODE D'ECHANTILLONNAGE UTILISEE

- III. 2. 1. L'échantillonneur passif (diffusif) radial Radiello
 - a. Principe de fonctionnement de l'échantillonneur passif Radiello
 - b. Composants de l'échantillonneur passif Radiello

III. 3. COMPAGNES DE MESURE

III. 4. DESORPTION ET ANALYSE DES ECHANTILLONS

- III. 4. 1. Analyse par CPG -FID
- III. 4. 1. Analyse par CG -MS

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

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

- IV.1.1. Chromatogramme GC des BTEX :
 - a. Détecteur FID
 - b. Détecteur SM
- IV.1.2. Evolution des BTEX au niveau de la localité d'Alger
- IV.1.3 Niveaux de pollution
 - IV.1.3.1 Sites de proximité D et O(trafic intense)
 - IV.1.3.2 Site urbain (B)
 - IV.1.3.3 Site semi rural de Cherarba (R)

IV.2 Variation saisonnière des BTEX

IV.3. Composition des BTEX dans l'atmosphère d'Alger

IV.3.1. Composition des BTEX dans les sites étudiés

IV.3.2 Corrélations entre le benzène et le toluène, ethylbenzène et les Xylène

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

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

Tableau n°1 : Principaux constituants de l'air pur

Tableau n°2 : Les principaux COV identifiés à Alger

Tableau n°3 : Sources des principales substances émises dans l'atmosphère.

Tableau n°4 : Composition des carburants en benzène et HAM

Tableau n°5 : Comparaison entre les concentrations des BTEX mesurées au Canada et les concentrations toxiques minimales mesurées pour divers organismes à court terme

Tableau n°6 : Teneurs maximales en benzène adoptées par certains pays

Tableau n°7 : Volumes de sécurité et température de désorption

Tableau n°8 : Temps de rétention (T_R) du mélange étalon.

Tableau n°9 : Les différents sites de prélèvement

Tableau n°10 (a) : les concentrations de Benzène trouvées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air

Tableau n°10 (b) : les concentrations de Toluène trouvées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air

Tableau n°10 (c) : les concentrations d'Ethylbenzène trouvées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air

Tableau n°10 (d) : les concentrations de m+p Xylène trouvées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air

Tableau n°10 (e) : les concentrations de o Xylène trouvées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air

Tableau n°10 (f) : les concentrations des BTEX totaux trouvées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air

Tableau n°11 : Teneurs en BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) mesurées dans la localité d'Alger durant les 4 campagnes de mesure.

Tableau n°12 : Teneurs en BTEX et autres polluants associés au trafic routier

Tableau n°13 : teneurs en benzène relevées dans les différentes métropoles en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tableau n°14 : Compositions des BTEX en % mesurées dans les 4 sites étudiés

Tableau n°15 : fractions massiques des différents composés

Tableau N°16 : Teneurs des BTEX mesurées dans certaines villes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

- Figure n°1** : Les différentes couches de l'atmosphère terrestre
- Figure n°2** : Sources d'émission de polluants atmosphériques à l'origine de l'ozone
- Figure n°3** : COV par sources d'émission des Etats Unis en 2002
- Figure n°4** : Schéma d'un appareil CPG
- Figure n°5** : Schéma de principe d'adsorption active
- Figure n°6** : Principe du tube passif axial
- Figure n°7** : Principe du tube passif radial
- Figure n°8** : Vue développée du badge GABIE
- Figure n°9** : Principe de la microextraction sur phase solide
- Figure n°10** : Schéma simplifié d'un chromatographe (CPG)
- Figure n°11** : Schéma simplifié d'un détecteur FID
- Figure n°12** : Poste de prélèvement du site « Bab el oued »
- Figure n°13** : poste de prélèvement du site « Didouche Mourad »
- Figure n°14** : poste de prélèvement du site « Bouzereah »
- Figure n°15** : carte google-earth représente les différents sites de prélèvement
- Figure n°16** : L'échantillonneur diffusif
- Figure n°17** : L'échantillonneur Radiello
- Figure n°18** : Le corps diffusif au microscope électronique
- Figure n°19** : Cartouche adsorbante
- Figure n°20** : Corps diffusif
- Figure n°21** : Plaque support
- Figure n°22** : Le chromatographe CPG utilisé pour l'analyse des échantillons.
- Figure n°23** : Chromatogramme GC d'un échantillon prélevé dans l'air d'Alger (SM).
- Figure n°24** : Chromatogramme GC d'un échantillon prélevé dans l'air d'Alger (FID).
- Figure n°25 (a)** : variation des teneurs atmosphériques en benzène.
- Figure n°25 (b)** : variation des teneurs atmosphériques en toluène
- Figure n°25 (c)** : variation des teneurs atmosphériques en ethylbenzène.
- Figure n°25 (d)** : variation des teneurs atmosphériques en m+p-xylène.
- Figure n°25 (e)** : variation des teneurs atmosphériques en o-xylène.
- Figure n°25 (f)** : variation des teneurs atmosphériques BTEX totaux.
- Figure n°26** : Evolution saisonnière des BTEX à Alger.
- Figure n°27** : Corrélacion entre le toluène et le benzène.
- Figure n°28** : Corrélacion entre l'ethylbenzène et les Xylènes

Liste des abréviations :

BTEX : Benzene, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes

HAM : Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques

COV : Composés Organiques Volatiles

CCME : Conseil Canadien des Ministres en Environnement

PCTF : p-chlorotrifluorure de benzene

CFC : chlorofluorocarbone

HCFC : Hydrochlorofluorocarbones

ECB : European Chemicals Bureau

NOAEL : Dose sans effet toxique observable

US EPA : Agence de la protection de l'environnement des Etats Unis

LOAEL : Lowest Observable Adverse Effect Level

CMEO : Concentration minimale causant un effet observable

CE : Commission Européenne

OMS : Organisation mondiale de la santé

ERU : Excès de Risque Unitaire

GABIE : Gas Adsorbant Badge for Individual Exposure

SPME : Solid phase microextraction

PDMS : Polydiméthylsiloxane

PA : Polyacrylate

PDMS-DVB : Polydiméthylsiloxane-divinylbenzène

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

FID : Détecteur à ionisation de flamme

SM : Spectromètre de masse

LCSQA : Laboratoire Centrale de la Surveillance de la Qualité de l'Air.

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION

La pollution de l'air est responsable d'affections graves (troubles respiratoires, asthme, affections pulmonaires) [1]. Hors mis les problèmes de santé, elle est également néfaste pour l'environnement (pluies acides, effet de serre, pollution photochimique). Cette pollution est engendrée par les sources de poussières, de gaz et de fumée. Elle est surtout le fait d'activités humaines mais peut également résulter de phénomènes naturels (éruption volcanique...).

L'analyse de la qualité de l'air, devient une préoccupation importante des pouvoirs publics.

Classiquement la surveillance de la pollution atmosphérique s'effectue à l'aide d'analyseurs qui mesurent en continu des indicateurs de pollution industrielle (SO_2), automobile (NO_x), ou photochimique (O_3). Cependant, il existe une technique, qui permet de spatialiser les mesures d'un polluant. Cette spatialisation se réalise à l'aide de tubes à diffusion passive, une méthode d'échantillonnage simple assurant le captage des polluants sur une zone étendue. En particulier, les tubes à diffusion de type Radiello sont les plus utilisés pour le piégeage des hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM).

Ces HAM tels que le benzène, toluène, éthylbenzène et les xylènes font partie de la famille des composés organiques volatils. Ces polluants présentent des caractères toxiques, en particulier le benzène qui peut avoir des effets cancérigènes [1]. L'analyse de ces polluants est rendue obligatoire par de nouvelles directives européennes. Le benzène est pour l'instant le seul composé réglementé [2], à posséder une valeur de qualité et une valeur limite.

Ces hydrocarbures aromatiques monocycliques entrent dans la composition des carburants mais également des produits courants (peintures, encres, détachants...). Ils sont émis lors de la combustion des combustibles, de l'évaporation des carburants automobiles, des activités industrielles variées. Ils sont également émis par le milieu naturel et certaines aires cultivées.

Ils participent au processus de formation d'ozone. Les effets sur la santé sont très variables d'un polluant à l'autre. Ils peuvent provoquer des gênes olfactives, des irritations diverses, une diminution de la capacité respiratoire. Certains ont même des effets mutagènes et cancérigènes [1].

L'objectif de notre travail a été d'étudier la répartition de ces hydrocarbures aromatiques monocycliques sur la wilaya d'Alger. Quatre campagnes de mesure, durant une période de dix jours environ pour chaque campagne, ont été effectuées sur le terrain par des tubes à diffusion passive.

Les concentrations enregistrées dans la ville d'Alger sur les différents sites de mesure ont permis d'évaluer les niveaux de pollution par les BTEX. Les secteurs les plus pollués ont ainsi pu être mis en évidence. De plus les conditions météorologiques observées sur chaque période d'échantillonnage ont permis l'analyse de la pollution diffuse sur cette ville.

CHAPITRE I :
Généralités sur la pollution
de l'air par les BTEX

I. 1. GENERALITES SUR L'AIR ET L'ATMOSPHERE:

L'atmosphère est la couche d'air qui entoure la terre. Elle est composée de quatre couches (figure n°01) :

- **La troposphère** : on trouve cette première couche jusqu'à une altitude de 10 km de la surface. Elle est caractérisée par la décroissance de la température avec l'altitude de 6 à 7°C en moyenne par kilomètre et représente 80 à 85 % de la masse de l'atmosphère.
- **La stratosphère** : elle s'étend jusqu'à 50 km. Contrairement à la troposphère, la température augmente avec l'altitude, en raison de l'interception du rayonnement solaire par les molécules d'ozone
- **La mésosphère** : elle se trouve entre 50 et 85 km d'altitude
- **La thermosphère** : c'est la dernière couche qui se trouve à une altitude au dessus de 85 km.

Au-delà, la force d'attraction de la terre est négligeable et dans l'exosphère (au delà de 400 à 500 km), l'hydrogène atomique peut s'échapper vers l'espace [3].

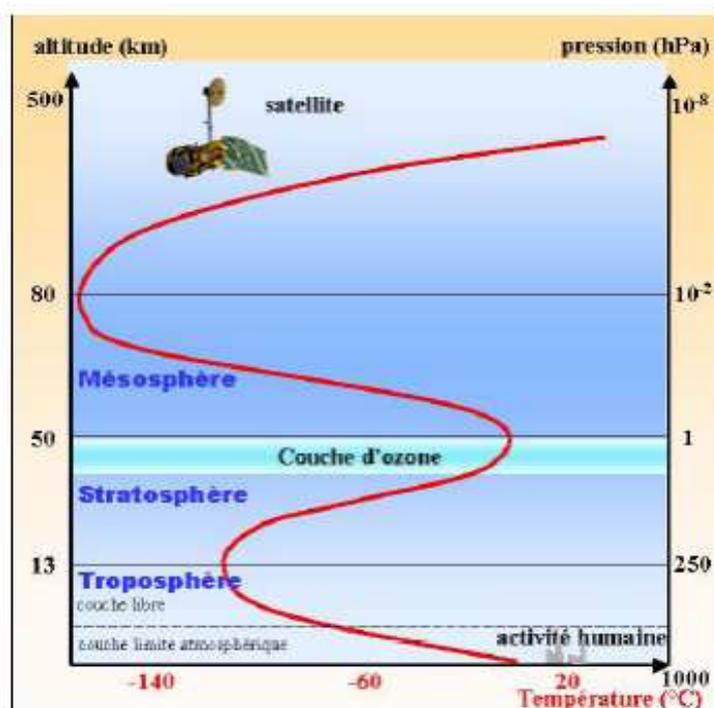


Figure n°01 : Les différentes couches de l'atmosphère terrestre

La plupart des polluants sont émis dans la troposphère où ils subissent de nombreuses réactions et où ils interagissent entre eux [4].

L'air est pur lorsqu'il ne contient pas d'autres substances que celles qui entrent dans sa composition naturelle et dans les proportions indiquées dans le tableau n° 1 [3], ceci en fraction molaire, au niveau de la mer, à une température de 15°C et à une pression de 101325 Pa.

Tableau n°1 : Principaux constituants de l'air pur [3]

Espèces	Symboles	Fraction molaire
Azote	N ₂	780000 ppmv*
Oxygène	O ₂	210000 ppmv
Argon	Ar	9300 ppmv
Dioxyde de carbone	CO ₂	365 ppmv
Ozone	O ₃	1 ppbv** - 10 ppmv
Méthane	CH ₄	1.8 ppmv
Protoxyde d'Azote	N ₂ O	314 ppbv

*ppmv : parties par million en volume **ppbv : parties par billion (milliard)

I. 2. POLLUTION DE L'AIR PAR LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV) :

La pollution de l'atmosphère est l'introduction de toute substance dans l'air ou l'atmosphère provoquée par l'émanation de gaz, de vapeurs, de fumées ou de particules liquides ou solides susceptibles de porter préjudice ou de créer des risques au cadre de vie, santé ou la sécurité publique ou à nuire aux végétaux, à la production agricole et aux produits agroalimentaires, à la conservation des constructions et monuments ou au caractère des sites [5].

I. 2.1. Définition des COV :

Les composés organiques volatils (COV) sont généralement des substances formées d'au moins un atome de carbone et un d'hydrogène que l'on trouve dans l'air à l'état gazeux. Ils comprennent un très grand nombre de substances, dont plusieurs sont considérées comme toxiques et contribuent à augmenter les risques pour la santé et l'environnement [6].

Ces composés sont des hydrocarbures dont la pression de vapeur saturante est au moins égale à 0,01 kPa à une température de 293,15 K et à la pression atmosphérique (101,325 kPa) : c'est-à-dire pouvant facilement se trouver sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Ils peuvent être d'origine anthropique (raffinage, évaporations de solvants, imbrûlés...) ou naturelle (émissions par les plantes) [6].

Selon le Conseil Canadien des Ministres en Environnement (CCME), les composés suivants seraient exclus de la liste des COV dus à leur réactivité photochimique négligeable : acétone, méthane, éthane, trichlorométhane, chlorure de méthyle, PCTF (p-chlorotrifluorure de benzène), les CFC (chlorofluorocarbones), les fluorocarbones et les HCFC (hydrochlorofluorocarbones) [7]. Cependant, en France, les chlorures de méthyle sont compris dans la liste 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.

Outre leur nocivité pour l'homme, les COV sont des précurseurs d'ozone dans la basse atmosphère, de plus, ils ont un rôle dans l'appauvrissement de la couche d'ozone (stratosphère) et dans l'effet de serre [8].

I.2.2. Propriétés des COV :

Les COV se caractérisent par [9] :

- 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 [3].

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: $T_{\text{ébl.}} > 500^{\circ}\text{C}$.

Nous illustrons dans le tableau n°2, à titre d'exemple, les principaux COV identifiés en milieu urbain à Alger [8].

Tableau n°02 : Les principaux COV identifiés à Alger [8]

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
α -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. 2.3. Nature et sources émettrices des COV :

Les sources de COV peuvent être d'origine anthropique ou biogénique. Il existe plusieurs sources anthropiques d'émission de COV dans l'atmosphère; les sources biogéniques de COV proviennent de la végétation. Les COV mesurés dans le cadre du présent rapport sont essentiellement associés aux émissions d'origine anthropique, puisque nous avons mesuré peu de produits qui étaient spécifiquement émis par la végétation.

Les émissions d'origine anthropique sont regroupées en quatre catégories : l'industrie, le transport, la combustion non industrielle et les autres activités non industrielles.

- **L'industrie :**

Les émissions d'origine industrielle sont surtout produites par les raffineries de pétrole, les imprimeries, les industries pétrochimiques et les produits de plastique, les scieries ainsi que les usines de panneaux et de pâtes et papiers.

Ce secteur comprend des industries telles que l'industrie minière, les industries de la fonte et de l'affinage, l'industrie manufacturière, la foresterie et l'industrie pétrolière et gazière. Parmi elles, l'industrie pétrolière et gazière est celle qui émet le plus de COV.

- **La combustion non industrielle**

Les émissions de la catégorie de la combustion non industrielle proviennent principalement du chauffage résidentiel au bois, auquel les émissions provenant du chauffage commercial et institutionnel sont ajoutées.

- **Les autres activités non industrielles :**

Les autres activités non industrielles, incluent les émissions de la commercialisation de l'essence et du diesel, des incinérateurs, de l'utilisation de solvants à des fins non industrielles, du nettoyage à sec ainsi que toutes les autres émissions de sources diffuses qui ne sont pas incluses dans les trois autres catégories [10].

- **Le transport (sources mobiles) :**

La catégorie du transport comporte, quant à elle, toutes les émissions provenant du transport routier et hors route ainsi que les émissions aériennes et navales.

Le trafic routier est avant tout un phénomène urbain. Son ampleur varie avec le degré de motorisation des pays et pour un même pays avec l'intensité de la circulation suivant les régions. La présence des COV dans les effluents des véhicules automobiles est due à la combustion du carburant avec oxydation incomplète [11].

Les émissions varient en fonction de plusieurs paramètres tels que le régime du moteur et sa température, l'entretien du véhicule, l'existence éventuelle d'un catalyseur à bord du véhicule... etc.

On estime qu'environ 50 à 60% des hydrocarbures émis dans l'atmosphère des grandes villes sont imputables au trafic routier [12].

Les deux figures n° 02 et 03 ci-dessous représentent les émissions de COV par secteur d'activité de deux pays des plus industrialisés au monde qui sont les Etats-Unis et le Canada.

Dans les deux cas, nous remarquons que les sources d'émissions de COV les plus importantes sont bien le secteur des transports, l'industrie pétrolière et l'utilisation de solvants.

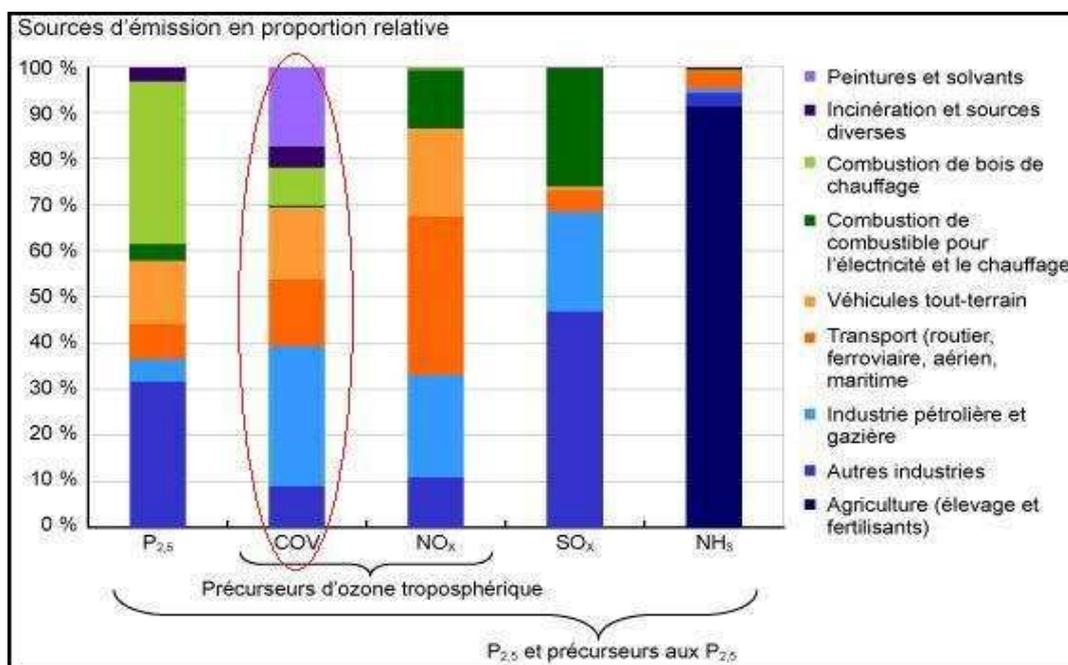


Figure n°02 : Sources d'émission de polluants atmosphériques à l'origine de l'ozone troposphérique et des particules fines au Canada, 2006 [12].

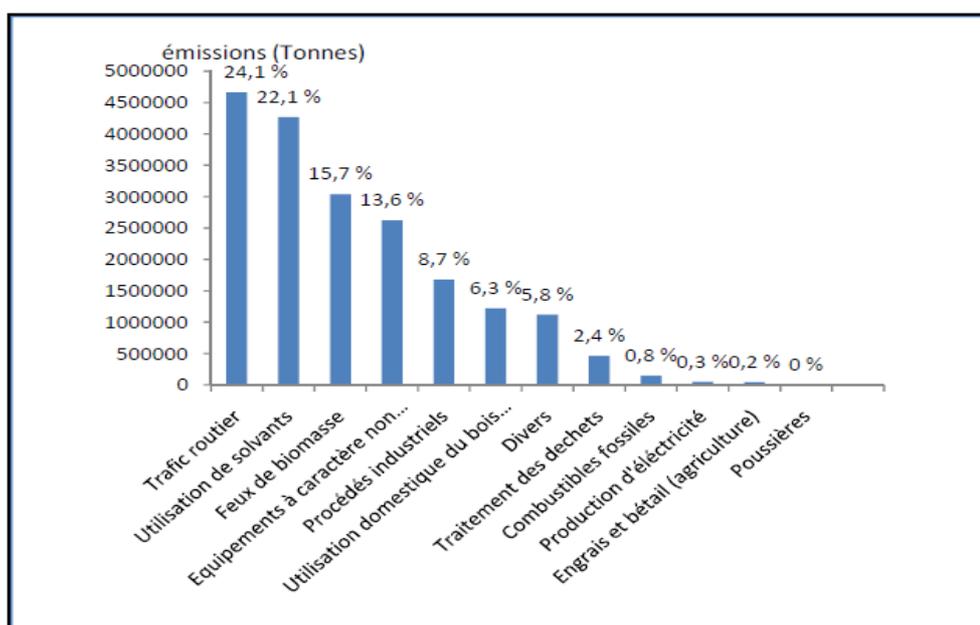


Figure n°03 : COV par sources d'émission des Etats Unis en 2002 [9].

On peut résumer les différentes émissions dans les tableaux n°03

Tableau n°03 : Sources des principales substances émises dans l'atmosphère [6].

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

I. 3. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES :

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques sont des hydrocarbures contenant un noyau benzénique.

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) représentent une fraction significative des COV émis par le trafic routier en milieu urbain [8]. L'utilisation de carburant sans plomb, riche en HAM, a fortement augmenté dans le monde et il est devenu important de surveiller les taux d'émission en HAM dans les zones urbaines.

Une étude effectuée sur 14 carburants distribués en France montre les teneurs en HAM des carburants sans plomb et des carburants plombés. Les résultats résumés dans le tableau n°04 montrent bien que les carburants sans plomb contiennent plus de HAM que les carburants plombés.

Tableau n°04 : Composition des carburants en benzène et HAM [12]

Type de carburant	Moyenne		Minimum		Maximum		Rapport Aromatique / Benzène
	Benzène	Aromatique	Benzène	Aromatique	Benzène	Aromatique	
Carburant avec plomb	1.5%	32.3%	0.4%	25.8%	2.7%	38.3%	25.5
Carburants sans plomb	2.3%	43.2%	0.4%	29.9%	5%	56.6%	18.8

I. 4. LES BTEX :

Les BTEX (benzène, toluène, ethylbenzène et xylène) font partie de la famille des COV. Ce sont des HAM constitués d'un cycle aromatique (Benzène) qui est substitué par un groupement méthyle (CH₃) dans le cas du toluène, par un groupement éthyle (CH₂-CH₃) dans le cas de l'éthylbenzène et par deux groupements méthyle (CH₃) dans le cas des xylènes.

La pollution de l'air par les BTEX résulte principalement des activités anthropiques suivantes :

- Les industries pétrolières.
- Les industries chimiques et l'utilisation de solvants.
- Le secteur des transports.

I. 4. 1. Le Benzène : C₆H₆

a- Définition et propriétés :

Le benzène est un liquide incolore d'odeur aromatique, perceptible à l'odorat à partir de concentrations de l'ordre de 5 ppm. Il est pratiquement insoluble dans l'eau (0,180g pour 100g à 25°C) mais il est miscible à la plupart des solvants organiques et il constitue un excellent solvant pour un grand nombre de substances naturelles ou de synthèse (composés organiques non ou peu polaires) [13].

A température ordinaire, le benzène reste un produit stable mais très inflammable.

Une fois émis dans l'atmosphère, le benzène a une demi-vie de moins d'un jour : il peut être lavé par les pluies ou être absorbé et dégradé par la végétation [14], mais sa voie de dégradation la plus importante reste la réaction avec les radicaux hydroxyles (OH.) [5].

b- Origine :

C'est un des composants des mélanges complexes issus du craquage ou du reformage catalytique d'hydrocarbures pétroliers. Le benzène est produit principalement par l'industrie pétrochimique [15,16]. Il est obtenu :

- Par reformage catalytique.
- A partir de l'essence de pyrolyse.
- Par hydrodésalkylation du toluène.

Au cours du reformage catalytique, les cycloparaffines telles que le cyclohexane, le méthylcyclohexane et le diméthylcyclohexane sont converties en benzène par isomérisation, déshydrogénation et désalkylation.

L'essence de pyrolyse obtenue par craquage de paraffines légères ou d'hydrocarbures lourds contient des hydrocarbures aliphatiques non saturés et des aromatiques à partir desquels divers procédés de traitement (hydrogénation, désulfuration, hydroalkylation, distillation) permettent d'obtenir le benzène [15].

La distillation de ces mélanges permet d'obtenir des composants pratiquement purs et en particulier le benzène.

c- Utilisation :

La vente et l'emploi du benzène sont strictement réglementés (le benzène et les préparations en renfermant plus de 0,1% en poids ne doivent pas être mis à la disposition du public). Les carburants échappent à ces limitations ; toutefois, la teneur en benzène que peuvent contenir l'essence sans plomb et le gazole (diesel) a été réduite à 1% en volume en 2000 [13].

En Algérie, les carburants essences contiennent 2 à 3% de benzène (taux variable selon la raffinerie considérée, Alger, Arzew, Skikda). Ainsi les quelques deux millions de tonnes de carburant essence produits annuellement contiennent environ 50000 Tonnes de benzène.

Le benzène est largement utilisé dans l'industrie comme intermédiaire de synthèse [13]:

- Principalement éthylbenzène, cumène, cyclohexane.
- Egaleme nt nitrobenzène, chlorobenzène, alkylbenzènes, anhydride maléique, qui sont des produits de base de nombreuses fabrications comme celle du styrène, du phénol, des élastomères, résines, colorants, pesticides, produits pharmaceutiques, détergents... etc.

d- Sources d'émission :

Les sources d'émission naturelles du benzène sont principalement les feux de forêts et les activités volcaniques mais les sources anthropiques d'émissions sont de loin les plus importantes. Le trafic routier est le premier responsable de la pollution de l'air par le benzène.

C'est ainsi qu'on estime qu'en milieu urbain plus de 90% du benzène provient du trafic routier [17].

Des mesures effectuées en France, par journée interdite à la circulation (le 22 septembre de chaque année) ont montré une réduction de 70% du benzène atmosphérique [18]. Ce qui montre l'impact du trafic routier.

Le benzène est rejeté dans l'atmosphère par évaporation pendant le transport et les ravitaillements en carburant, mais surtout du fait des processus de combustion incomplète des véhicules à moteur. Dans ce contexte, il faut souligner que le benzène est aussi produit lors de la combustion de l'essence dans le moteur, ce qui fait que même si l'essence ne contenait pas du tout de benzène, les imbrûlés des gaz de combustion, eux, en contiendraient [19].

Le benzène est aussi émis lors de la synthèse chimique d'hydrocarbures aromatiques substitués (éthylbenzène, phénol, cyclohexane...) et aussi par les fours de cokerie [13].

I. 4. 2. Le Toluène : $C_6H_5-CH_3$

a- Définition et propriétés :

Le toluène est un liquide incolore, non corrosif et volatil avec une odeur aromatique, il est pratiquement insoluble dans l'eau (0.535 g/L à 25°C), miscible à de nombreux solvants organiques (acétone, oxyde de diéthyle, chloroforme, éthanol...), soluble dans l'acide acétique glacial [20].

C'est un excellent solvant pour un grand nombre de substances naturelles ou de synthèse (huiles, graisses,...).

Le toluène est un produit stable dans les conditions normales d'utilisation mais il peut réagir violemment avec certaines substances telles que l'acide nitrique concentré, le tétranitrométhane et les oxydants forts.

Dans la troposphère, le toluène est éliminé par réaction avec les radicaux hydroxyles et son temps de vie dépend largement de leur concentration dans l'air et donc de l'activité photochimique. Ainsi, en hiver, le temps de vie peut s'élever jusqu'à quelques mois, contre quelques jours seulement en été. Le toluène contribue donc à la formation de SMOG photochimique, d'ozone et de formaldéhyde [14].

b- Origine :

Le toluène est issu de la transformation de matières premières fossiles (pétrole, gaz et charbon).

Il est produit en mélange avec d'autres substances (benzène, xylènes...) à la suite de différents procédés pétrochimiques tels que le reformage catalytique, le vapocraquage et la désalkylation. Une partie de ce mélange va entrer dans la composition des essences automobiles. En moyenne, les essences contiennent 8,6% de toluène. A la suite des opérations pétrochimiques, les fractions de mélange les plus riches en toluène vont être distillées et purifiées pour obtenir du toluène commercial pur à 99% [21].

c- Utilisation :

Le toluène a une multitude d'utilisations dans l'industrie : il peut servir d'intermédiaire de synthèse pour la fabrication de nombreux produits comme le phénol, le benzène, les xylènes, le nitrotoluène et le trinitrotoluène (TNT), le diisocyanate de toluène (TDI), le chlorure de benzyle, le benzaldéhyde, l'acide p-toluènesulfonique, le vinyltoluène, ... etc.

Le toluène peut être utilisé comme solvant pour les peintures, les vernis, les encres d'imprimerie, les colles, les cires... etc. Il peut aussi être utilisé comme solvant d'extraction dans l'industrie cosmétique et l'industrie pharmaceutique.

Par ailleurs, le toluène est utilisé, non isolé, en mélange avec le benzène et les xylènes comme additif de carburants pour en améliorer l'indice d'octane [20].

d- Sources d'émission :

Bien que le toluène puisse être présent de façon naturelle dans l'environnement (feux de forêt, pétrole brut...), les rejets sont essentiellement d'origine anthropique.

La principale source est due à la forte présence de toluène dans les essences. Dans ce cas, le toluène est émis soit directement lors de la vaporisation des essences (station essence, transport et stockage des carburants...), soit dans les gaz d'échappements des véhicules à essences (imbrûlés, volatilisation...). Les autres émissions proviennent des vapeurs de toluène utilisé comme solvant, des rejets de production et des rejets d'incinération [21].

Selon l'ECB (2003) et diverses entreprises pétrolières (ECB, 2000), les émissions se répartissent selon les pourcentages suivants [22, 23]:

- trafic routier : 65%.
- solvant : 34%.
- rejets de production et de transformation : 2%.

I. 4. 3. L'Éthylbenzène:

a- Définition et propriétés :

L'éthylbenzène, α -méthyltoluène ou phényléthane est un hydrocarbure aromatique monocyclique de formule $C_6H_5-CH_2-CH_3$.

L'éthylbenzène est un liquide incolore, d'odeur aromatique caractéristique, volatil, dont le seuil de détection olfactive varie de 1 à 2,3 ppm. Il est pratiquement insoluble dans l'eau (150 mg/l à 20°C environ) mais il est soluble en toutes proportions dans l'éthanol, l'oxyde de diéthyle et dans les solvants organiques usuels mis à part le chloroforme. Les vapeurs d'éthylbenzène sont plus lourdes que l'air [24]. L'éthylbenzène présent dans l'atmosphère l'est uniquement sous forme de vapeur. Il est dégradé par réactions photochimiques avec les radicaux hydroxyles et on considère que sa durée de vie dans l'air est inférieure à 3 jours.

b- Origine :

L'éthylbenzène est présent dans les essences de reformage catalytique. Toutefois, l'extraction de l'éthylbenzène n'est pas toujours rentable et on préfère, en général, le synthétiser à partir du benzène et de l'éthylène [25].

Il existe trois procédés principaux d'alkylation du benzène avec l'éthylène qui diffèrent par le catalyseur employé [26] :

- Le procédé au chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) qui est le plus ancien et le plus utilisé. Il a lieu en phase gazeuse et a un rendement de 40 à 45%.
- Le procédé au trifluorure de bore qui n'est plus utilisé aujourd'hui.
- Les procédés utilisant des Zéolithes. Ils se déroulent généralement en phase gazeuse, mais pour améliorer la durée de vie des zéolithes on développe actuellement des procédés en phase liquide. La production européenne d'éthylbenzène s'élevait à 5 700 kt/an en 2002 [27], alors qu'elle était de 3 000 kt/an en 1983 [28].

c- Utilisation :

L'éthylbenzène est utilisé :

- Principalement pour la fabrication du styrène (cela concerne plus de 95 % de la production d'éthylbenzène) qui sert, entre autre, à fabriquer le polystyrène.
- Comme intermédiaire de synthèse de produits organiques, notamment diéthylbenzène, acétophénone, acétate de cellulose et oxyde de propylène.
- Comme solvant dans l'industrie des peintures et des revêtements.
- Dans les carburants : ainsi, l'essence sans plomb peut renfermer de 1,8 à 4,7 % d'éthylbenzène, il est utilisé pour son pouvoir antidétonant.
- En tant que dérivé pétrolier, on peut retrouver de l'éthylbenzène dans l'asphalte et le naphta utilisés pour les routes.

d- Sources d'émission :

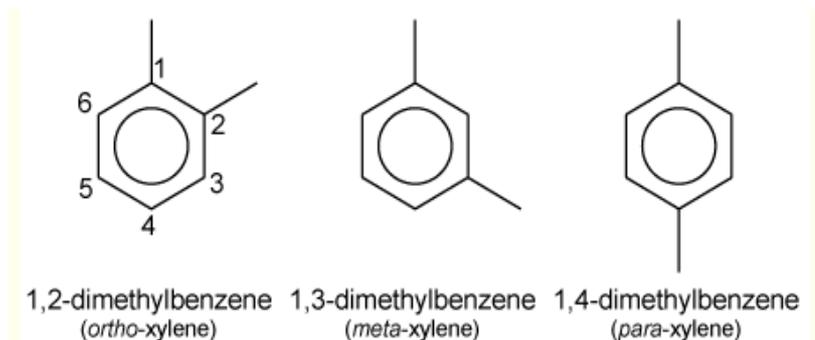
L'éthylbenzène est présent dans les huiles brutes, dans les produits pétroliers raffinés et dans les produits de combustion. Sa principale source de rejet est liée au trafic routier.

A la différence du toluène et du xylène, l'éthylbenzène est avant tout utilisé comme intermédiaire réactionnel. Les rejets d'origine industrielle représentent donc une proportion importante des rejets d'éthylbenzène [28].

L'utilisation d'éthylbenzène comme solvant peut également constituer une source de rejet indirect, mais cette consommation est assez limitée, et ce flux d'émission doit être beaucoup moins important que les autres. On peut trouver aussi des émissions liées à la préparation et au transport d'asphalte chaud destiné aux revêtements routiers et aux rejets des incinérateurs.

I. 4. 4. Les Xylènes :**a- Définition et propriétés :**

Les xylènes sont des composés aromatiques monocycliques constitués de deux groupes méthyles liés à un cycle benzénique (formule : $C_6H_4(CH_3)_2$). On en connaît trois isomères : l'ortho ou *o*-xylène (1,2-diméthylbenzène), le méta -ou *m*- xylène (1,3-diméthylbenzène) et le para- ou *p*-xylène (1,4-diméthylbenzène).



Les xylènes sont des liquides incolores, d'odeur caractéristique agréable, perceptibles à l'odorat à des concentrations de l'ordre de 1 ppm. Ils sont pratiquement insolubles dans l'eau (0,02 % en poids à 20°C) mais miscibles à la plupart des solvants organiques. En outre, ce sont de très bons solvants des graisses, cires, résines...etc [29].

Les isomères du xylène sont facilement dégradés dans l'atmosphère, la photooxydation étant le processus le plus important. L'oxydation atmosphérique des xylènes est rapide, elle a lieu par réaction avec les radicaux libres et principalement les radicaux hydroxyyles. En se basant sur des données de concentration de radicaux hydroxyyles dans l'air, Brice et Derwent (1978) ont calculé des demi-vies atmosphériques de 2,6 h, 1,5 h et 2,4 h respectivement pour le *o*, *m* et *p*-xylène [30].

b- Origine :

Les xylènes sont produits à partir de matières premières brutes issues du pétrole par reformage catalytique ou par craquage pyrolytique. La teneur en xylènes dépend de la composition du naphta employé et des conditions de reformage.

Le choix des huiles brutes naphthéniques permet d'obtenir des fractions de naphta bien adaptées pour le reformage et la production d'aromatiques. De petites quantités sont obtenues à partir des huiles légères de cokéfaction du charbon [33].

Des distillations successives permettent de séparer les isomères du xylène, l'éthylbenzène et les autres composés aromatiques. La séparation par cristallisation est également utilisée pour extraire le *p*-xylène. Le xylène technique contient des pourcentages variables d'isomères et d'éthylbenzène. Le *m*-xylène est toujours majoritaire (40 à 70 %).

c- Utilisation :

Le xylène technique est un solvant très utilisé dans l'industrie :

- Fabrication de peinture, vernis, colle et encre d'imprimerie.
- Préparation d'insecticides et de matières colorantes.
- Industrie du caoutchouc.
- Industrie des produits pharmaceutiques.

Les isomères sont employés en synthèse organique pour la fabrication de l'acide phtalique (*o*-xylène), de l'acide isophtalique (*m*-xylène), de l'acide téréphtalique servant à fabriquer des résines et fibres polyester (*p*-xylène).

Par ailleurs, les xylènes sont utilisés comme antidétonants dans les carburants [15, 29].

d- Sources d'émission :

Le pétrole et les feux de forêts constituent les sources naturelles d'exposition environnementale de xylène.

L'exposition, essentiellement atmosphérique, résulte principalement du trafic automobile, des stations-services, des raffineries et des industries utilisant le xylène comme solvant ou comme intermédiaire chimique. Les isomères méta et para du xylène représentent de 1,3 à 5,6 % des hydrocarbures rejetés dans les fumées d'échappement des moteurs à essence [32].

Les pulvérisations agricoles (insecticides, herbicides), les aérosols domestiques, spécialement les peintures et antirouilles contenant du xylène, la combustion du bois (poêles et cheminées domestiques), la fumée de tabac sont également à l'origine de la présence de xylène dans l'atmosphère [34].

I. 5. EFFETS DES BTEX SUR LA SANTE ET SUR L'ENVIRONNEMENT:

I. 5. 1. Sur la santé :

A- Benzène :

Quel que soit l'organisme scientifique, le benzène est évalué comme étant un cancérigène certain pour l'homme. Les cancers décrits sont les leucémies myéloblastiques et myélomonocytaires aiguës. Les études ont porté sur des populations professionnelles : une augmentation de l'incidence des leucémies est observée pour des teneurs comprises entre 0.3 et 35 ppm soit 1 à 114 mg/m³. Les durées d'exposition des travailleurs qui ont développé ces pathologies vont de 3 mois à 17 ans. Il est classé depuis 1987 dans le groupe 1 (cancérigène prouvé chez l'homme) par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) de Lyon [1].

Par ailleurs, il peut aboutir à une anémie aplasique (la moelle osseuse ne peut plus produire les précurseurs des cellules sanguines en nombre suffisant). Comme beaucoup de substances génotoxiques, le benzène semble diminuer les défenses immunitaires, ce qui est néfaste pour le long terme [33, 34].

L'ensemble des études montre que le système hématopoïétique apparaît comme l'organe cible lors de l'exposition au benzène. Une pancytopenie est observée pour des expositions à des concentrations comprises entre 210 et 640 ppm pour des périodes comprises entre 4 mois et 15 ans [35].

Des effets plus divers comprenant un pré leucémie ou une leucémie aigue sont également observés lors d'expositions professionnelles à des teneurs comprises entre 210 et 650 ppm pour une période comprise entre 1 et 15 ans. A des teneurs plus faibles, les effets hématologiques reportés sont moindres et correspondant à des leucopénies et des anémies.

Des expositions chroniques au benzène par inhalation induisent aussi des effets neurologiques. Ils correspondent à une atrophie globale des extrémités hautes. Ces effets sont observés chez des sujets présentant des atteintes du système hématopoïétique (anémie aplasique, pré leucémie) [36].

Pour évaluer le risque cancérigène pour une exposition donnée, il existe des indicateurs sanitaires.

Ces indicateurs sont exprimés sous forme d'excès de risque de développer un cancer dû à une exposition vie entière à une unité de dose de benzène ; on les appelle excès de risque unitaire (ERU) ou risque unitaire (RU). Ces valeurs de risque unitaire sont le résultat d'extrapolation des hautes doses vers les faibles doses issues d'études toxicologiques reconnues [37].

B- Toluène :

Les effets survenant immédiatement après une exposition au toluène ne sont pas spécifiques de ce composé : ce sont des maux de têtes, des vertiges, des irritations et des somnolences. Ces symptômes, réversibles, surviennent fréquemment au-delà d'une concentration atmosphérique de 150 mg/m^3 .

L'exposition se fait principalement par voie respiratoire. Lorsqu'elle est répétée quotidiennement, les atteintes décrites sont neurologiques (tremblements, ataxie, troubles de la mémoire, diminution de la réponse aux tests psycho-moteurs...) et hépatiques, bien que ces dernières soient controversées. Les concentrations d'exposition, pour lesquelles ces effets ont été observés, varient de 190 à 304 mg/m^3 lorsque la durée d'exposition est de 12 ans et de 43 à 157 mg/m^3 pour des durées d'environ 29 ans.

Le toluène est rapidement et efficacement absorbé à travers les poumons (environ 50 à 80 %) et une grande partie du toluène inhalé peut atteindre le cerveau avant d'être détoxiqué par le foie, siège principal du métabolisme du toluène [38].

Initialement, le toluène se répartit dans les tissus hautement vascularisés et riches en lipides comme le cerveau, les reins et le foie, mais il s'accumule principalement dans les tissus adipeux [39]. Environ 20% de la dose absorbée est expirée telle quelle par les poumons.

Le reste est métabolisé principalement par oxydation en alcool benzylique, lequel est oxydé par la suite en benzaldéhyde et en acide benzoïque. La majeure partie de l'acide benzoïque est conjuguée avec de la glycine pour former de l'acide hippurique avant son élimination dans l'urine [40].

Les données relatives aux effets de l'exposition des humains au toluène proviennent d'études portant sur les effets de son utilisation abusive comme solvant ainsi que d'études épidémiologiques de travailleurs exposés [41].

Toutefois, on signale une diminution de la fonction neurologique, une augmentation de symptômes neurologiques et une irritation des voies respiratoires chez des volontaires exposés à 375 mg/m^3 , 6 heures par jour, pendant 4 jours [36]. Ces effets empirent et persistent si la concentration augmente ou si l'exposition dure.

On a aussi signalé dans plusieurs études, moins fiables en raison des limites sur le plan de la conception de l'étude, des effets néfastes à des doses de toluène inférieures à 375 mg/m^3 [42,43].

En plus des effets neurologiques, on rapporte que les travailleurs de sexe féminin exposés à des teneurs de 332 mg/m^3 encourent le risque d'avortement spontané [44].

En vertu de ces études, l'OMS conclue qu'à l'inverse du benzène, le toluène n'exerce pas d'effet hématologique, ne provoque pas de leucémie et n'est pas génotoxique. Ses principaux effets aigus et chroniques sont d'ordre neurologique.

La concentration limite à partir de laquelle des effets apparaissent est approximativement de 332 mg/m^3 [37].

C- Ethylbenzène :

Le principal effet des vapeurs d'éthylbenzène est l'irritation des yeux, du nez et des muqueuses à des concentrations d'environ 200 ppm. Les concentrations les plus élevées peuvent entraîner une dépression du système nerveux central et des atteintes transitoires hépatiques et rénales [45].

Aucune sur-mortalité n'a été observée lors d'expérimentations animales à des concentrations allant jusqu'à 5200 mg/m^3 pendant 6 mois.

Les effets non cancérogènes décrits sont des manifestations d'irritation pulmonaire et oculaire et des altérations hématologiques. Les limites des études publiées sont liées à un manque important de description des conditions et des niveaux d'exposition. Les expérimentations animales décrivent également des atteintes hépatiques et rénales. Dans le cadre de ces expositions chroniques, les NOAEL sont compris entre 1000 et 3250 mg/m^3 .

Ce composé est considéré comme inclassable pour la cancérogénicité par l'US EPA. Les autres agences ne se sont pas prononcées.

D- Xylène :

Les xylènes classiquement quantifiés sont au nombre de trois : méta, ortho et para xylène. Ils sont différenciés en raison de la place des deux groupements méthyle sur le noyau benzénique. Leur toxicité est similaire et ils seront traités comme une seule entité dans cette partie. Ils sont à l'origine de nombreux symptômes non cancérogènes chez l'homme. En revanche, tous les organismes classent les xylènes comme invraisemblablement cancérogènes pour l'espèce humaine.

L'inhalation est considérée comme la voie la plus importante d'exposition aux xylènes pour la population en général. Dans le cas des xylènes, l'exposition à l'intérieur des locaux joue un rôle important (émanation des peintures, colles, solvants de nettoyage etc.) [46].

Dans plusieurs études épidémiologiques signalées, on rapporte que des travailleurs ont été exposés à des diluants et à des solvants qui renfermaient également de forts pourcentages de benzène ou de toluène ainsi que d'autres composés aromatiques. Il n'est donc pas possible, la plupart du temps, d'attribuer les effets observés aux xylènes seulement [47].

I. 5. 2. Sur l'environnement :

Une substance qui est toxique à de basses concentrations chimiques peut être dangereuse mais cela ne suffit pas pour dire qu'elle présente un danger écotoxicologique [48].

Afin d'estimer le danger écotoxicologique d'une substance, il importe de comparer sa concentration chimique maximale observée dans l'environnement et sa concentration toxique minimale mesurée dans des bioessais [48]. Lorsque la concentration maximale dans l'environnement est supérieure à la concentration toxique minimale, il y a présence d'un danger écotoxicologique. Trois types de dangers doivent être envisagés : les dangers létaux, sublétaux et insidieux qui sont regroupés en deux catégories, les dangers à court terme et les dangers à long terme.

1. Dangers à court terme

Un danger est léthal lorsque la concentration chimique maximale d'un composé dans l'environnement dépasse sa concentration létale aiguë minimale pour des organismes aquatiques ou terrestres, soit sa CL_{50} en 24 à 96 heures ou sa DL_{50} lorsqu'il est question de danger pour l'humain [48].

Un danger subléta est présent lorsque les concentrations environnementales maximales d'une substance sont supérieures à ses concentrations sublétales minimales [48]. Ce danger n'entraîne pas la mort mais a un effet néfaste sur l'organisme exposé. Il peut s'agir d'une inhibition (ralentissement ou blocage d'un processus chimique ou physiologique) ou de tout autre effet.

Le tableau n°05 présente la comparaison entre les concentrations maximales de BTEX mesurées dans l'environnement au Canada et les concentrations toxiques minimales mesurées pour divers organismes.

Tableau n°05 : Comparaison entre les concentrations des BTEX mesurées au Canada et les concentrations toxiques minimales mesurées pour divers organismes à court terme [48]

Substances	Concentrations moyennes maximales des BTEX au Canada	Concentrations toxiques minimales mesurées pour divers organismes
Benzène	41.9 µg/m ³ dans l'air urbain (Gouvernement du Canada, 1993)	LOAEL = 32 mg/m ³ (Gouvernement du Canada, 1993)
	Concentration dans l'eau de surface < 0.001 mg/L (Gouvernement du Canada, 1993)	CMA = 0.005 mg/L (CSST, 2007)
	Concentration maximales dans des effluents non traités = 0.0653 mg/L	
Toluène	44.2 µg/m ³ dans l'air urbain (Gouvernement du Canada, 1992)	CME0 = 375 mg/m ³ (Gouvernement du Canada, 1992)
	Concentration dans l'eau de surface < 0.0009 mg/L (Gouvernement du Canada, 1992)	DL ₅₀ = 5600-7500 mg/kg (CSST, 2003)
	Concentration maximales dans des effluents non traités = 0.032 mg/L (Gouvernement du Canada, 1992)	
Ethylbenzène	Concentration dans l'eau de surface < 0.001 mg/L (Santé Canada, 2007)	DL ₅₀ = 3500 mg/kg p.c. (Santé Canada, 2007)
Xylènes	25.9 µg/m ³ dans l'air urbain (Gouvernement du Canada, 1993)	CME0 = 250 mg/m ³ (Santé Canada, 2007)
	Concentration dans l'eau de surface < 0.002 mg/L	DL ₅₀ = 8640 mg/kg (CSST, 2004)

Le tableau précédant montre que les valeurs de toxicités minimales mesurées par des bioessais sont plus élevées que les concentrations maximales de BTEX constatées dans l'environnement au Canada. Ces dernières ne représentent donc pas de dangers à court terme selon l'approche d'évaluation écotoxicologique adoptée.

2. Dangers à long terme

Un danger à long terme est un danger chronique ou insidieux qui peut se développer lorsqu'une substance chimique s'avère être persistante et peut être bioaccumulée et (ou) lorsque cette substance induit des effets cumulatifs tels que la génotoxicité ou la cancérogénicité [48]. Ce danger est présent lorsque le «toxique dure» ou lorsque «l'effet toxique dure» [48].

Dans le premier cas, il n'y a pas de bioaccumulation des quatre substances considérées car, bien qu'elles puissent être rapidement absorbées, elles sont vite biotransformées et éliminées. Des dangers toxicologiques marginaux peuvent devenir des risques lorsqu'il y a de longues ou fréquentes expositions [48].

I.6. NORMES ET DIRECTIVES :

A- Benzène :

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, fixé pour le benzène un seuil de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (moyenne annuelle à ne pas dépasser) [49]. Les normes en vigueur dans certains pays sont résumées dans le tableau n°06.

Pour les effets hématologiques cancérogènes du benzène, un excès de risque unitaire (ERU) de $6 \cdot 10^{-6} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ est proposé par l'OMS, correspondant à la probabilité supplémentaire pour un individu donné exposé pendant sa vie entière à un $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzène, de développer une leucémie par rapport à un individu non exposé [50].

Tableau n°06 : Teneurs maximales en benzène adoptées par certains pays

Pays	Valeur limite	Objectif de qualité	Observation	Réf
France	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Moyenne annuelle jusqu'à 2005 Puis dégressif de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ par an jusqu'à 2010	[75]
	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Moyenne annuelle à partir de 2010	[75]
		2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Moyenne annuelle	[76]
Allemagne	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Moyenne annuelle	[77]
Pays-Bas	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Moyenne annuelle à partir de 1998	[78]
Union Européenne	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Moyenne annuelle	[79]
Angleterre	5 ppb (16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1 ppb (3.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Moyenne annuelle	[11]
Australie	5ppb (16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Moyenne annuelle	[80]
OMS et USA	Pas de seuil limite mais des indicateurs des risques unitaires			

B- Toluène :

Sur la base de la concentration limite à partir de laquelle des effets nocifs apparaissent, l'OMS recommande une valeur guide de 0,26 mg/m^3 (1 ppm) comme moyenne hebdomadaire. La valeur guide sur courte durée, moyenne et semi horaire est de 1 mg/m^3 [37].

C- Ethylbenzène :

L'ethylbenzène est considéré en France comme un produit nocif et facilement inflammable. En revanche, il n'est pas classé comme dangereux pour l'environnement [27].

D- Xylène :

L'effet des xylènes n'étant pas prouvé, même à des concentrations très élevées, l'OMS ne présente aucun rapport sur les xylènes dans ses ouvrages classiques dédiés aux nuisances des polluants organiques et inorganiques de l'atmosphère. En vertu de ces données, les xylènes ne sont pas des polluants réglementés et l'OMS ne préconise aucune valeur guide [37].

CHAPITRE II :
Techniques de prélèvement
et d'analyse des BTEX

II. TECHNIQUES DE PRÉLEVEMENT ET D'ANALYSE DES BTEX :

II. 1. Techniques de prélèvement des BTEX :

Pendant très longtemps, les mesures des Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (HAM) en général et des BTEX en particulier, se faisaient uniquement par voie manuelle et de manière discontinue (une fois par semaine par exemple). Après prélèvement sur site, l'analyse se fait alors à posteriori au laboratoire. Ce n'est que récemment vers la fin des années 90 que sont apparus sur le marché des analyseurs automatiques de BTEX travaillant en continu. Ces derniers sont alors installés avec les autres analyseurs des polluants classiques dans les stations de mesure [47].

Nous présentons dans ce qui suit les différentes méthodes de prélèvement et leurs principes d'analyses.

II. 1. 1. Mesure automatique :

Ce type de prélèvement se fait grâce à des appareils qui ne sont en fait que des chromatographes couplés à des détecteurs et à des échantillonneurs (pompes) ; il en existe deux types :

➤ Des chromatographes de taille réduite, qui ne mesurent que les BTX, parfois également le 1,3-butadiène, et qui tiennent dans des racks 19 pouces. Ils intègrent un dispositif d'aspiration et de préconcentration des COV, une colonne chromatographique, et un ou deux détecteurs (FID et/ou PID : photo ionisation), par exemple le VOC71M Environnement SA, ou le Syntech de Synspec Spectra [59].

➤ Des appareils de laboratoire automatisés et installés dans des locaux climatisés. Là aussi, il y a un dispositif de prélèvement, qui envoie les COV directement sur le piège froid du préconcentrateur. Le chromatographe peut être muni de deux colonnes chromatographiques montées en série, la deuxième colonne du type PLOT-alumine permettant la séparation des composés légers. Les appareils à 2 colonnes sont munis de deux détecteurs similaires, des FID en général [53].

Ces appareils en « continu » donnent en réalité, à cause de la durée de prélèvement et d'analyse, des mesures espacées d'un quart d'heure à une heure (cas des appareils à 2 colonnes).

La figure N°04, illustre le schéma d'un appareil de CPG, muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

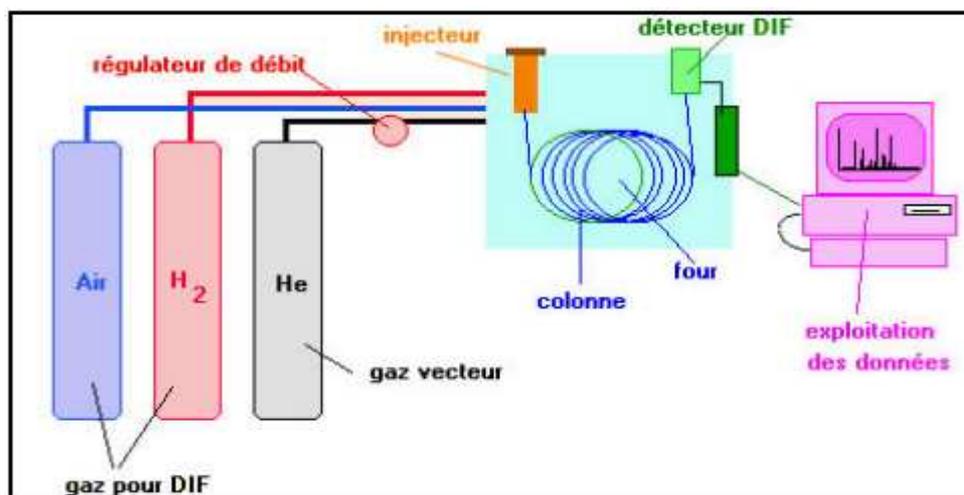


Figure n°04 : Schéma d'un appareil CPG [56]

II. 1. 2. Mesures manuelles :

II. 1. 2. 1. Prélèvement d'air complet

Cette technique très répandue aux USA est utilisée lorsqu'on s'intéresse au prélèvement et à l'analyse de l'ensemble des COV de faibles poids moléculaires (C₂-C₈). Cette méthode américaine (EPA-TO-14-VOCs in ambient air by canister) utilise pour le prélèvement des récipients sous forme de bonbonnes métalliques (canister de type SUMMA) en acier inoxydable d'environ 6 L de volume [51].

Le débit d'admission d'air à la bonbonne est de l'ordre de 10 à 15 mL/mn. Après une pré concentration cryogénique à -150°C suivie d'un réchauffement rapide, les gaz sont acheminés par l'intermédiaire d'un gaz vecteur vers l'appareil CPG-MS où aura lieu la séparation et l'analyse des COV et des BTEX [56,57].

II. 1. 2. 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 préconisés pour l'échantillonnage des BTEX [58].

A- Adsorption active

C'est une méthode qui est largement utilisée dans l'étude des BTEX. Elle consiste à aspirer à l'aide d'une pompe à débit constant, l'air à analyser à travers un tube garni de charbon actif. Il y a concentration du polluant sur l'adsorbant.

La teneur dépend du débit d'aspiration et de la durée de prélèvement. Dans les milieux urbains plus ou moins fortement pollués, le débit est de l'ordre de 0.2 L/mn et la durée de prélèvement est de l'ordre de 4 heures. Des débits et durée plus élevées peuvent conduire au point de perçage (saturation du tube) [59].

Le schéma de principe d'adsorption active est illustré dans la figure N°05

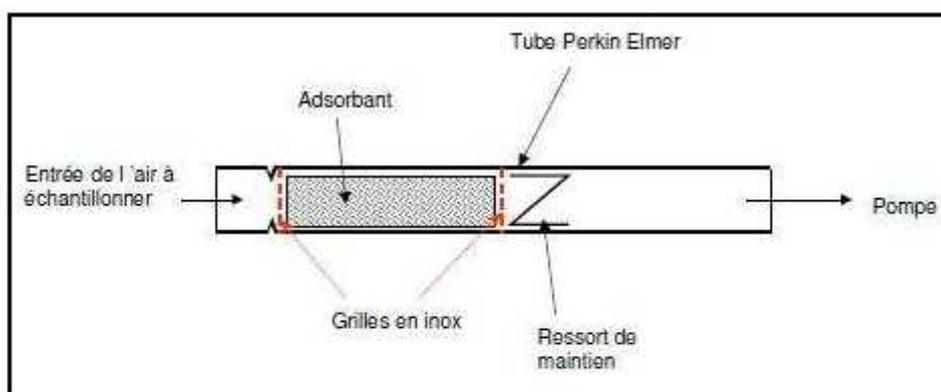


Figure n°05 : Schéma de principe d'adsorption active [54]

Les débits recommandés sont compris entre 10 et 200 mL/min. Les volumes recommandés vont de 1 à 10 l maximum. La combinaison de ces deux paramètres permet des échantillonnages allant de 10 min à plus de 2h. Il ne faut pas dépasser cette durée sous peine d'atteindre le volume de rupture. Le tableau ci-dessous donne les volumes de sécurité pour quelques adsorbants (Safe sampling volumes) :

Tableau n°07 : Volumes de sécurité et température de désorption [54]

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

Au laboratoire, les BTEX sont désorbés thermiquement [60], ou par extraction à l'aide d'un solvant [61] puis analysés par CPG. Lors de la désorption thermique, la totalité des composés adsorbés est injectée dans le chromatographe, ceci après une seconde préconcentration [62]. Lors d'une désorption chimique une partie de la solution BTEX+solvant est injectée dans le chromatographe, ce qui relève les limites de détection des composés. De plus, la désorption chimique nécessite l'utilisation de solvants souvent toxiques (CS₂) [62].

B- Adsorption passive

Ce genre de prélèvement est similaire au prélèvement par échantillonnage actif. La différence réside dans le fait que l'air à analyser n'est pas aspiré à l'aide d'une pompe. Les polluants diffusent de manière passive à travers une colonne d'air ou une membrane poreuse, puis ils sont piégés par un adsorbant. Il existe toujours deux types de désorptions pour ce type de prélèvement : thermique ou chimique. Les durées d'exposition des échantillonneurs passifs sont plus longues que celles des échantillonneurs actifs : de 8 h à 4 semaines. Leur utilisation ne nécessite pas de dispositif électrique de pompage et leur mise en œuvre est très facile.

Ce type de prélèvement peut être utilisé pour deux applications :

- soit en individuel pour caractériser l'exposition des personnes.
- soit à poste fixe pour obtenir une mesure d'ambiance (en air intérieur comme à l'extérieur).

Les adsorbants sont les mêmes que pour les tubes actifs.

Le paramètre principal du tube à diffusion est sa vitesse (ou débit) de prélèvement, qui représente la quantité de matière adsorbée en fonction du temps.

Ce débit de prélèvement varie avec :

- le composé et l'adsorbant (sous forme d'affinité).
- la concentration et le temps d'échantillonnage.
- la température ambiante lors du prélèvement.

Deux sortes de tubes sont utilisées :

a- Tube axial

Les tubes axial sont principalement de type Perkin Elmer, ils sont munis d'une tête de diffusion qui a pour effet de couper l'effet de vent. 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 [63].

Nous présentons dans la figure N°06 le principe du tube passif axial

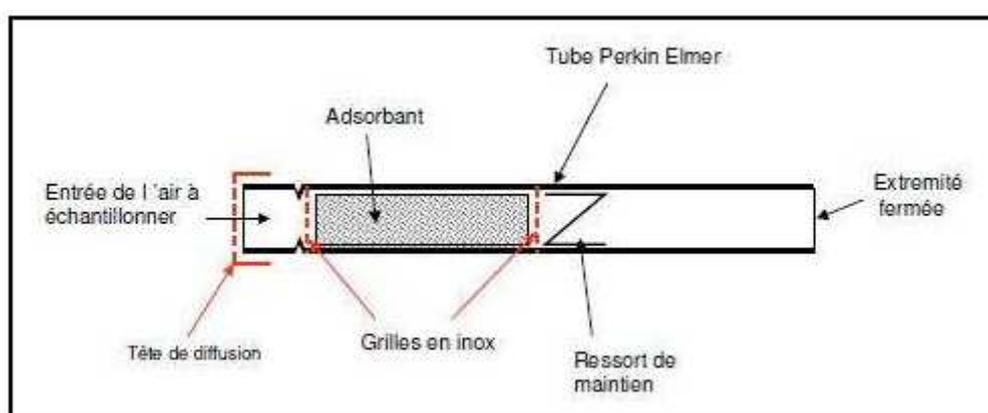


Figure n°06 : Principe du tube passif axial [63]

b- Tube radial

Ces tubes 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 [63].

L'échantillonneur diffusif radial est constitué de deux tubes concentriques :

- un tube externe en polyéthylène microporeux au travers duquel diffusent les composés gazeux
- un tube interne en tamis cylindrique en acier inoxydable rempli de l'adsorbant.

La durée de prélèvement est intermédiaire entre les tubes actifs et les tubes passifs axiaux puisqu'elle va typiquement de 24 h à 7 jours. Contrairement aux tubes axiaux, les tubes radiaux sont bien adaptés pour des prélèvements de courtes durées car leur vitesse de prélèvement est plus élevée. Au-delà de 7 jours, selon l'adsorbant, le débit de prélèvement du benzène par exemple peut chuter de 30 % [64].

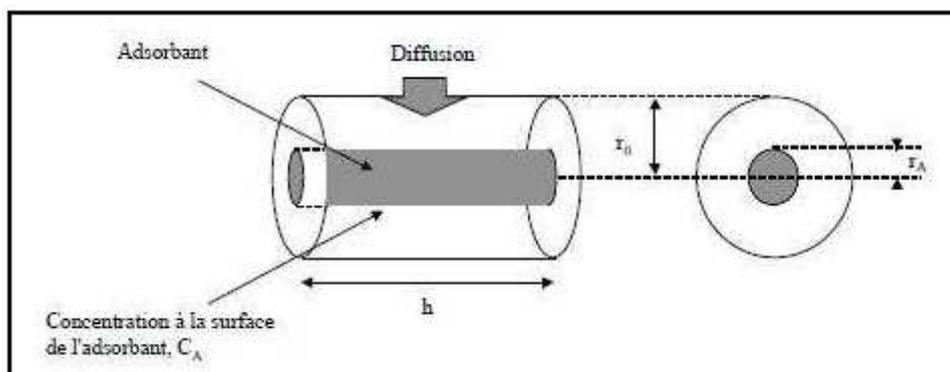


Figure n°07 : Principe du tube passif radial [63]

c- Les adsorbants

Les adsorbants sont classés en trois catégories :

- Les adsorbants organiques (polymères poreux).
- Les adsorbants inorganiques.
- Le charbon actif.

1. Les adsorbants organiques

Appelés aussi carbone graphitisé, sont des adsorbants faibles désorbables par voie thermique. Ils comprennent: le tenax (oxyde de 2,4 diphényle-p-phényle), et le XAD (copolymère de styrène divinyl benzène).

En raison de son caractère hydrophobe et de sa grande stabilité thermique (jusqu'à 370°C), 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. Le tenax est aussi préconisé pour le prélèvement de courte durée < à 3 heures, 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 [65].

2. Les adsorbants inorganiques

Ils comprennent: le silica gel, l'alumine, et l'alumino-silicate de magnésium (Florisil). Ils ont une affinité pour les composés organiques polaires. Leur affinité pour l'eau qui désactive rapidement l'adsorbant limite leur utilisation dans l'adsorption des composés organiques volatils et par conséquent les BTEX [66].

3. Le charbon actif

Les charbons actifs d'origine végétale sont des adsorbants forts, ils sont largement utilisés pour la concentration et le stockage des composés organiques volatils et sont généralement désorbables par solvant, ils sont apolaires et présentent une faible affinité pour l'eau, le charbon actif est de plus bien adapté aux échantillonnages de moyenne et de longue durée [67].

C- Prélèvement par badge :

Ce type d'échantillonneurs à été développé pour mesurer l'exposition individuelle aux COV dans les ambiances de travail, puis leur utilisation a été élargie aux mesures dans l'air ambiant et dans les lieux intérieurs. Leur surface d'échantillonnage est grande, la quantité de composés adsorbés est donc plus grande que sur les tubes axiaux. La durée de prélèvement est donc restreinte : de quelques minutes à 8 h.

Citons à titre d'exemple le badge GABIE (Gas Adsorbant Badge for Individual Exposure) illustré ci-dessous par la figure n° 08.

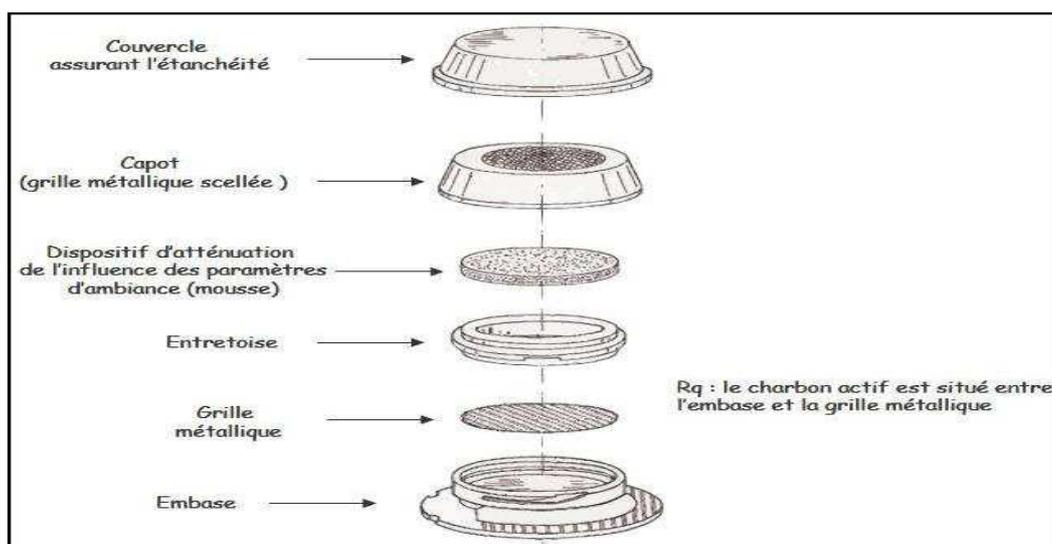


Figure n°08 : Vue développée du badge GABIE [62]

D- Prélèvement par microextraction sur phase solide (SPME) :

La microextraction sur phase solide (SPME, Solid phase microextraction) est une technique d'extraction proposée au début des années 1990 par Janusz Pawliszyn à l'université de Waterloo. Elle permet de réaliser une extraction et une concentration de composés qui se trouvent à l'état de traces dans un liquide ou dans un gaz. Elle consiste à exposer à un mélange de polluants une fibre (placée à l'intérieur d'une aiguille creuse amovible) constituée d'un barreau de silice fondue sur lequel est greffée une phase stationnaire de manière à ce que les polluants viennent s'adsorber dessus.

La fibre est plongée dans la solution à analyser (on parle d'immersion de la fibre) ou dans l'espace de tête au dessus de la solution (on parle d'extraction headspace). Les analytes vont être progressivement absorbés par la phase stationnaire. Après un temps suffisant appelé temps d'équilibration, il s'établit un équilibre de partage entre la phase solide constituée par la fibre et la phase gazeuse ou liquide. La fibre est ensuite rétractée dans l'aiguille, retirée de l'échantillon.

Les phases disponibles sont :

- le polydiméthylsiloxane (PDMS).
- le polyacrylate (PA), plus polaire.
- le polydiméthylsiloxane-divinylbenzène (PDMS-DVB).

Les phénomènes mis en jeu lors de l'extraction par SPME sont soit l'absorption pour le PDMS [65], soit l'adsorption.

La fibre est ensuite introduite, à l'aide d'une seringue, dans l'injecteur d'un chromatographe où les COV sont désorbés thermiquement puis analysés.

La figure n°09 illustre le principe de fonctionnement de la SPME.

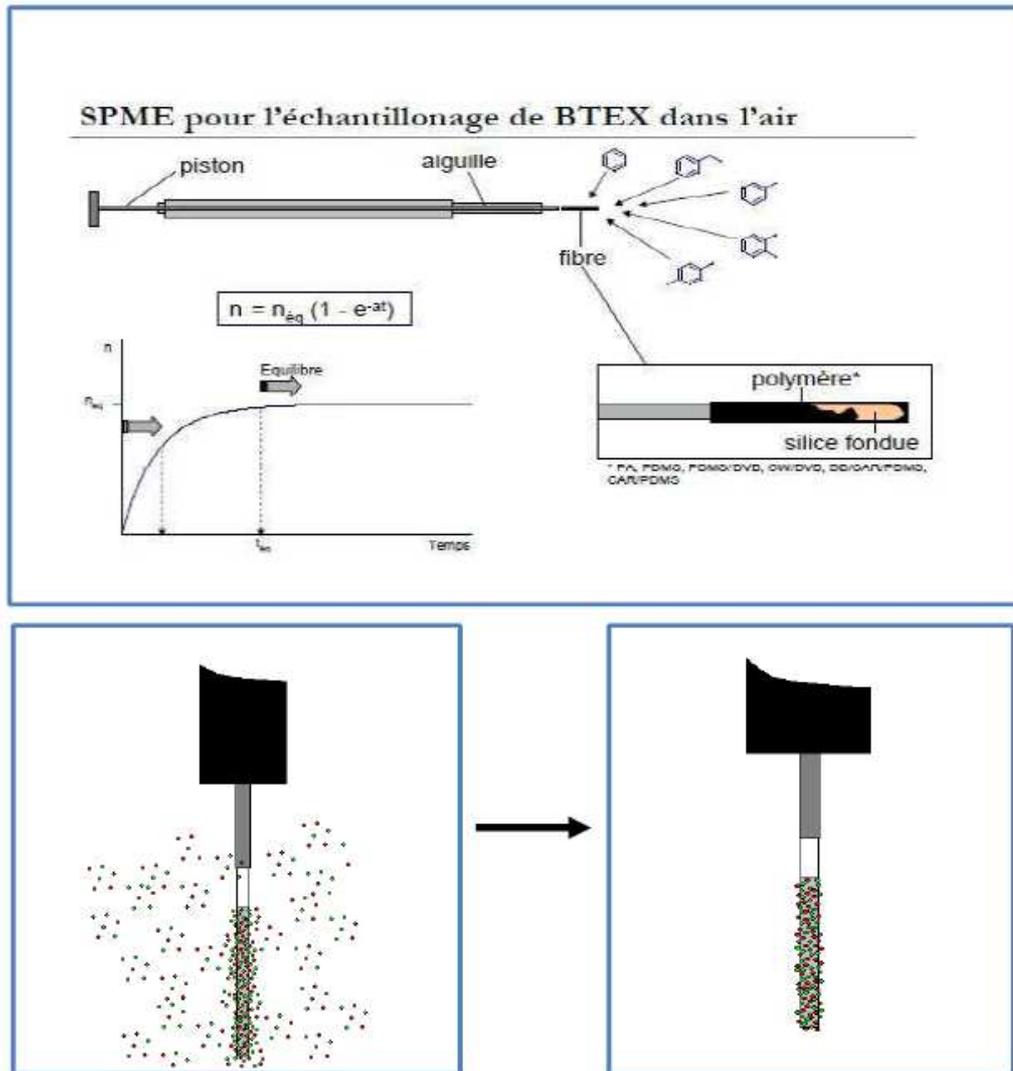


Figure n°09 : Principe de la microextraction sur phase solide [66]

II. 2. La récupération de l'échantillon

Les principales techniques de récupération de l'échantillon sont :

- L'extraction par solvant.
- 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 [69].

a- Extraction par solvant

Le solvant le plus généralement utilisé est le sulfure de carbone CS₂. 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.

b- 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. 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 [70].

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.
- L'élimination du pic du solvant qui risque de masquer les composants les plus légers a des faibles temps de rétention [71].

II. 3. Méthodes de séparation et d'analyse des BTEX :

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

La détection est réalisée soit par un détecteur à ionisation de flamme (FID), soit par spectromètre de masse (MS). Le FID a l'avantage d'être très stable dans le temps et linéaire sur une grande gamme de concentrations, l'identification des produits se faisant par le temps de rétention sur la colonne. Le spectromètre de masse, plus délicat à gérer en termes d'étalonnage, permet l'identification de produits inconnus.

II. 3. 1. Chromatographie en phase gazeuse :

La chromatographie est une technique de séparation des substances chimiques qui repose sur des différences de comportement de séparation entre une phase mobile courante et une phase stationnaire pour séparer les composants d'un mélange.

L'échantillon est transporté par un courant de gaz mobile au travers d'une colonne remplie d'un solide finement morcelé (colonne remplie), ou enduite d'une fine pellicule (colonne capillaire). Grâce à sa simplicité, sa sensibilité et son efficacité dans la séparation des composants de mélanges, la chromatographie en phase gazeuse représente l'un des instruments les plus importants dans le domaine de la chimie analytique.

La méthode consiste, tout d'abord, à présenter le mélange ou l'échantillon test au courant d'un gaz inerte, l'azote par exemple, qui agit comme gaz porteur. Les échantillons liquides sont vaporisés dans le gaz porteur avant injection. Le flux gazeux passe dans la colonne, à travers laquelle les composants de l'échantillon se déplacent à des vitesses influencées par le degré d'interaction de chaque constituant avec la phase non-volatile stationnaire.

Les échantillons gazeux et liquides peuvent être injectés avec une seringue. Sous la forme la plus simple l'échantillon est d'abord injecté dans une chambre chauffée, où il est vaporisé avant d'être transféré vers la colonne. Lorsque des colonnes remplies sont utilisées, la première partie de la colonne sert souvent de chambre d'injection, chauffée séparément à la bonne température. Dans le cas des colonnes capillaires, une chambre d'injection séparée est utilisée.

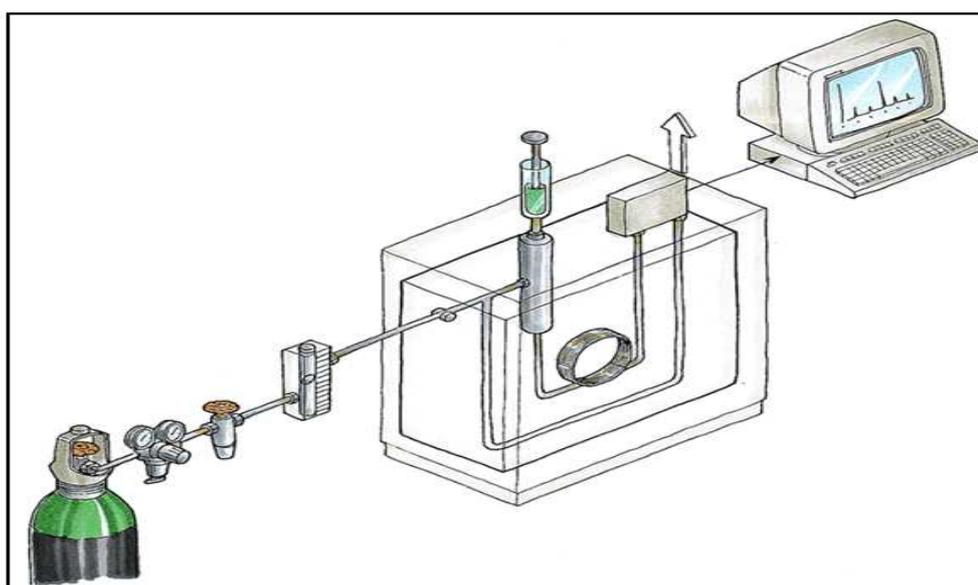


Figure n°10 : Schéma simplifié d'un chromatographe (CPG) [68]

Les composés séparés (l'éluât) sortent un par un du chromatographe, selon leur temps de rétention dans la colonne, ils sont ensuite dirigés vers un détecteur afin de les identifier et de les quantifier. Pour les BTEX, il existe deux types de détecteurs : détecteur à ionisation de flamme et spectromètre de masse [72].

II. 3. 2. Détecteur à ionisation de flamme (FID) :

C'est le plus usuel des détecteurs en analyse organique. L'éluât pénètre dans une flamme obtenue par combustion d'hydrogène et d'air. Les composés organiques forment alors des ions collectés par deux électrodes, entre lesquelles on applique une différence de potentiel. Il en résulte un courant électrique qui est proportionnel au taux de formation d'ions, qui dépend de la concentration en hydrocarbures des gaz. Ce courant est recueilli par un électromètre qui le transforme en courant que l'on peut enregistrer. Le FID offre une lecture rapide, précise (jusqu'au ppb) et continue de la concentration totale en hydrocarbures.

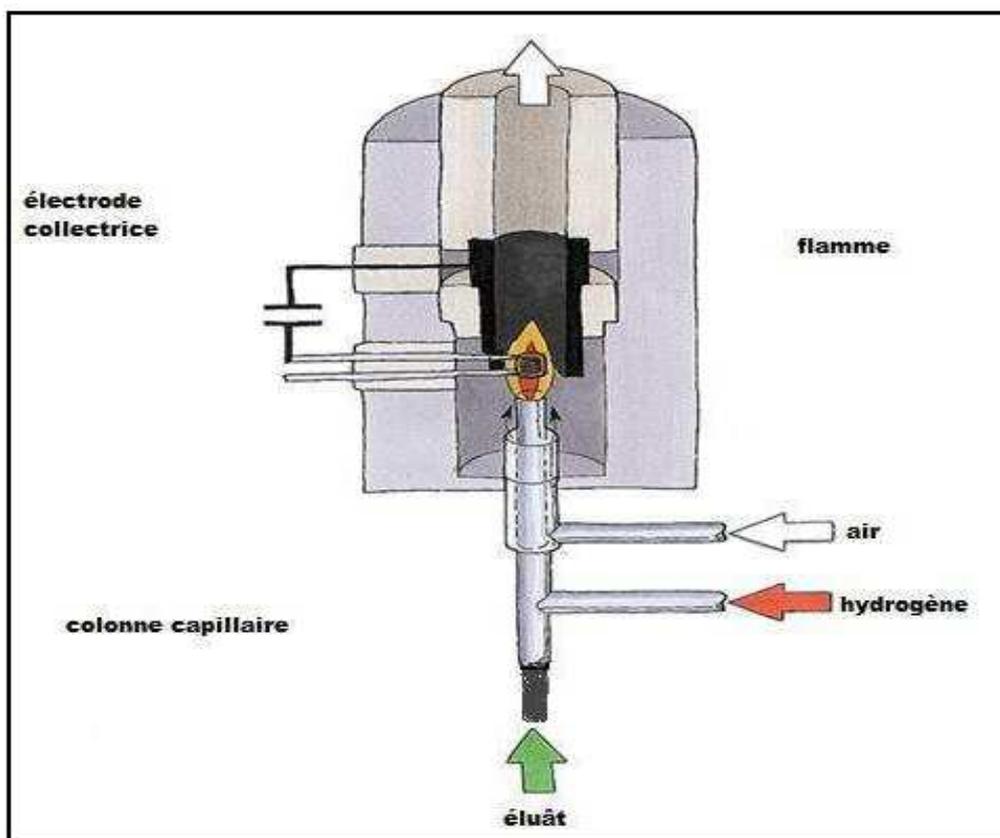


Figure n°11 : Schéma simplifié d'un détecteur FID [68]

II. 3. 3. Spectromètre de masse :

La spectrométrie de masse est une technique analytique qui permet d'identifier et de doser une substance ou un élément chimique. Elle apporte également des informations sur la composition, la structure et la masse moléculaire de l'échantillon. Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée. L'analyse par spectrométrie de masse nécessite par conséquent la formation initiale d'ions, à l'état gazeux, à partir de l'échantillon [73]. Les techniques d'ionisation ont longtemps limité l'usage de la spectrométrie de masse aux composés gazeux ou volatils sans décomposition thermique (ionisation par bombardement électronique ou par ionisation chimique) et aux composés solides susceptibles d'être ionisés par bombardement ionique, par étincelle ou par thermo-ionisation. Il existe désormais un large éventail de méthodes qui permettent d'ioniser des échantillons minéraux, organiques ou bio-organiques, quel que soit leur état physique : gazeux, liquide ou solide. Bien souvent, l'ionisation de l'échantillon est précédée d'une étape de séparation réalisée au moyen d'une technique chromatographique ou électrophorétique [51].

Enfin, le spectromètre de masse est un outil permettant d'étudier la chimie des ions en phase gazeuse sous ses divers aspects (cinétiques, énergétiques et mécanistiques) [73].

CHAPITRE III :

Méthodologie

expérimentale

III. METHODOLOGIE :

Dans ce chapitre, nous allons décrire la méthodologie suivie pour échantillonner les BTEX dans les différents sites de prélèvement choisis et leur mode de traitement d'analyse.

III. 1. Choix et description des sites de prélèvement :

Dans toute stratégie d'étude de la qualité de l'air, il faut en fonction de l'objectif fixé, information de la population, réduction des risques pour l'homme, protection de la végétation, etc., choisir le site le plus adéquat. C'est ainsi qu'après enquête sur le terrain, étude des travaux antérieurs sur le thème et en fonction des moyens disponibles, nous avons orienté notre travail sur l'étude de la pollution au niveau de trois types de sites :

- Sites de proximité automobile (appelé aussi site « station trafic »). Ces sites permettent de fournir des informations sur les concentrations mesurées dans des zones représentatives du niveau maximum d'exposition auquel la population située en proximité d'une infrastructure routière est susceptible d'être exposée.
- Sites urbains de fond qui donnent le suivi de l'exposition moyenne de la population aux phénomènes de pollution atmosphérique dits de « fond » dans les centres urbains.
- Site semi-rural qui permet de suivre la pollution photochimique notamment l'ozone et ses précurseurs et éventuellement les polluants primaires.

Ces classes de sites sont utilisées en Europe pour l'implantation des stations de mesure des réseaux de surveillance [74]. Une telle classification simplifie l'exploitation et la comparaison des résultats des données à l'échelle nationale et internationale

En ces différents sites et afin d'obtenir un échantillon représentatif, nous avons respecté les critères classiques concernant l'emplacement des échantillonneurs :

- Ne pas empêcher la diffusion des polluants par des obstacles qui peuvent créer des turbulences autour du tube.
- Les tubes doivent être installés à environ 3 m de hauteur pour éviter d'éventuels actes de vandalisme.

- L'implantation des tubes se fait sur des supports fixes comme des poteaux électriques, téléphoniques, des lampadaires.. etc.
- Le lieu d'implantation des échantillonneurs en site « trafic » est à une distance de moins de 5 m d'une infrastructure routière.
- En site urbain, il se situe à une distance de moins de 50 m de toute importante source de pollution.
- Le site semi-rural se situe à une zone très loin des axes de trafic routier.

C'est ainsi que nous avons retenu quatre sites de prélèvement, que nous désignons ci-après par CHR, BOZ, BEO et DID et qui sont situés dans le centre, l'est et l'ouest d'Alger.

Dans ce qui suit, nous présentons une description des quatre sites.

III. 1. 1. Les sites de type station « trafic ».

Ils sont au nombre de deux (BEO et DID) :

a. site BEO : Site implanté à la rue de Colonel Lotfi à Bab el Oued (BEO) au niveau du balcon d'un bureau d'affaires « ELRAHMA » situé au premier étage. Le poste de prélèvement est situé à environ 4 m de haut et à 2 m de la voie de circulation (figure n° 12). Ce site se caractérise par une forte densité de population et par d'intenses activités commerciales.



Figure n°12 : Poste de prélèvement du site « Bab el oued »

b. site DID : Site implanté au balcon, 1^{er} étage de l'hôtel SAMIR, au 69 rue Didouche Mourad. Le poste de prélèvement est à environ 4 m de haut et est distant d'environ 2 m de la voie de circulation automobile qui fait l'objet d'un trafic intense avec encombrement surtout à certaines heures de pointe (figure n° 13).



Figure n°13 : poste de prélèvement du site « Didouche Mourad »

III. 2. 2. Le site urbain de fond Bouzereah (BOZ) : Ce site se trouve dans une zone urbaine dans le chemin Chevalet-Bouzereah (parc miremont), les échantillonneurs sont implanté au niveau de balcon d'un appartement (figure n° 14).



Figure n°14 : poste de prélèvement du site « Bouzereah »

III. 2. 3. Le site semi-rural de Cherarba (CHR) : Ce site se trouve dans une zone de type rural à environ 5 Km du premier axe routier dans la région.

Nous pouvons donc, localiser les différents sites de prélèvement sur une carte google-earth (figure n°15).

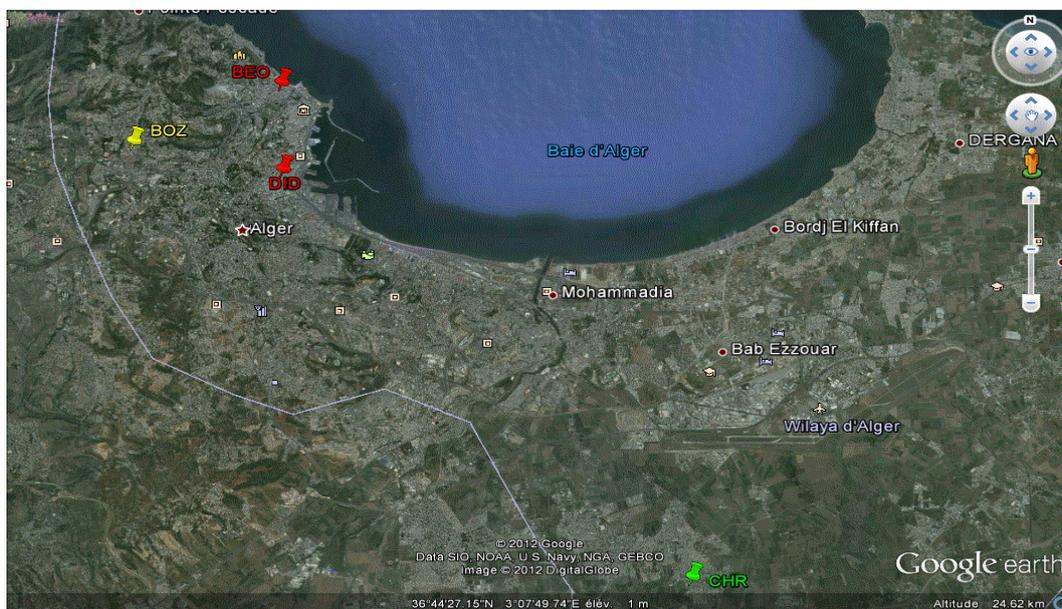


Figure n°15 : carte google-earth représente les différents sites de prélèvement

III. 2. METHODE D'ECHANTILLONNAGE UTILISEE :

Parmi les techniques disponibles pour le prélèvement des BTEX dans l'air, nous avons choisi la technique de l'échantillonnage passif des BTEX avec adsorption sur charbon actif à l'aide des tubes radiaux de type Radiello.

III. 2. 1. L'échantillonneur passif (diffusif) radial Radiello :

a. Principe de fonctionnement de l'échantillonneur passif Radiello:

L'échantillonneur passif Radiello est basé sur le principe de la diffusion passive de molécules de gaz jusqu'à une cartouche adsorbante placée dans un corps diffusif à géométrie radiale [75]. L'air est transporté dans l'échantillonneur par diffusion moléculaire (selon la loi de Fick) jusqu'à l'adsorbant.

En général, l'échantillonneur diffusif est une boîte fermée, d'habitude cylindrique, à deux surfaces planes. L'une des deux surfaces planes est "transparente" aux molécules gazeuses alors

que l'autre les adsorbe. On appelle diffusive la première surface et adsorbante la deuxième (respectivement **S** et **A** sur la figure n°16).

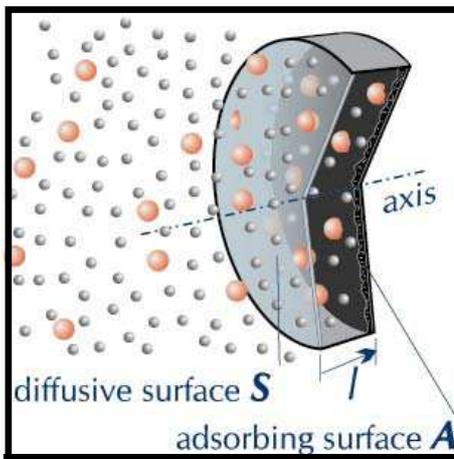


Figure n°16 : L'échantillonneur diffusif [63]

Sous le gradient de concentration dC/dl , les molécules gazeuses traversent **S** en diffusant vers **A**, le long du parcours diffusif, et sont ensuite piégées suivant la loi de la diffusion :

$$dm/dt = D.S.(dC/dl) \dots\dots\dots(1) \quad (\text{Loi de Fick})$$

✚ **dm** est la masse piégée pendant le temps **dt** et **D** est le coefficient de diffusion.

Si **C** est la concentration au niveau de la surface diffusive **S** et **C₀** est la concentration au niveau la surface adsorbante **A**, l'intégrale de (1) s'écrit :

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

Si la concentration au niveau de la surface adsorbante est négligeable, l'équation (2) peut être approximée à :

$$m/(C.t) = D.(S/l) = Q \text{ et puis } \boxed{C = m/t.Q} \dots\dots\dots (3)$$

✚ **Q** est le débit de piégeage dont les dimensions sont celles d'un flux (en exprimant **m** en μg , **t** en minutes et **C** en $\mu\text{g/l}$, les dimensions de **Q** sont en l/min). Donc, si **Q** est constant et connu, on peut connaître la concentration environnementale en BTEX simplement par la mesure de la masse piégée et du temps d'exposition.

Afin d'améliorer la sensibilité analytique il faudrait augmenter **m** : cela peut se faire en augmentant **Q**. **D** étant une constante, on ne peut atteindre ce but qu'en agissant auprès du rapport **S/l**, qui est la **constante géométrique** de l'échantillonneur.

Les surfaces diffusive et adsorbante de Radiello sont cylindriques et coaxiales : une grande surface diffusive fait face, à distance constante, à une petite cartouche concentrique.

Étant donné que $S=2.\pi.r.h$ (h est la hauteur du cylindre) et que le parcours diffusif est le rayon r , (1) s'écrit sous la forme:

$$dm/dt = D.2.\pi.h.r.(dC/dr)..... (4)$$

En intégrant cette dernière équation de r_a (rayon de la surface diffusive) à r_d (rayon de la surface adsorbante) on obtient :

$$m/t.C = D. (2.\pi.h)/(\ln (r_d/r_a)) = Q (5)$$

✚ $(2.\pi.h)/(\ln (r_d/r_a))$ est la constante géométrique de Radiello.

Tandis que r_a est facilement mesurable, r_d ne peut qu'être estimé expérimentalement.

En fait, la membrane diffusive a été conçue sous la forme d'une couche microporeuse en polyéthylène de forme tubulaire.

La longueur réelle du parcours diffusif n'est pas la différence entre les rayons ($r_d - r_a$) et ceci à cause de la tortuosité du parcours ; un corps diffusif de 8 mm de rayon extérieur, 1,7 mm d'épaisseur et 25 μm de porosité, couplé avec une cartouche adsorbante de 2,9 mm de rayon, ne forme pas un parcours diffusif de $8 - 2,9 = 5,1$ mm mais bien de 18 mm car la longueur du parcours tortueux est plus importante que l'épaisseur du corps diffusif.

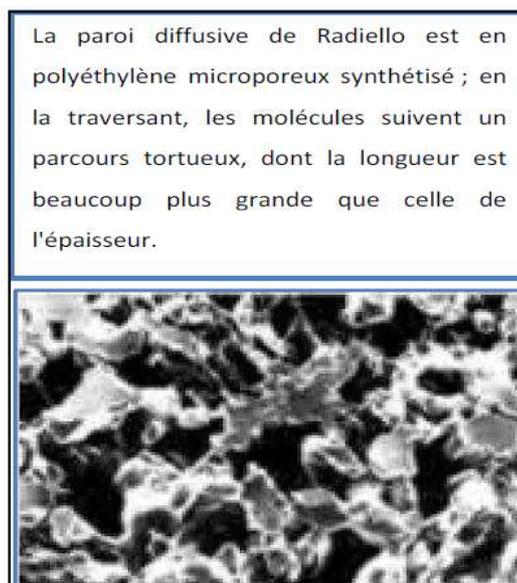
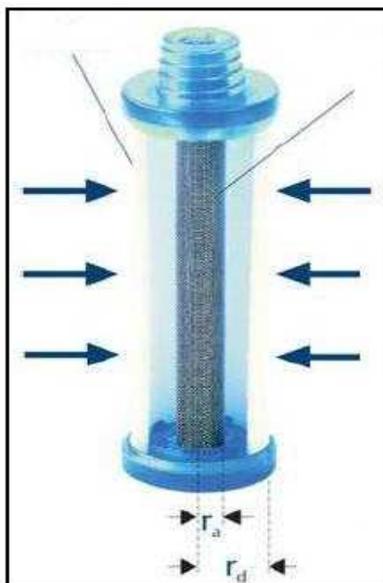


Figure n°17 : L'échantillonneur Radiello **Figure n°18 :** Le corps diffusif au microscope électronique

b. Composants de l'échantillonneur passif Radiello:

Les composants fondamentaux de Radiello sont la cartouche adsorbante, le corps diffusif et la plaque support. Tous les composants, sauf la cartouche, sont réutilisables des dizaines de fois [70].

➤ **La cartouche adsorbante :**

Pour les BTEX, on recommande une cartouche adsorbante en charbon actif (code 130), d'une longueur de 60 mm et d'un diamètre de 5.8 mm. Cette dernière est garnie de 530 ± 30 mg de charbon actif d'origine végétale à base de noix de coco, de granulométrie 35 - 50 mesh [70].



Figure n°19 : Cartouche adsorbante

➤ **Le corps diffusif :**

Pour les BTEX, il est recommandé d'utiliser le corps diffusif blanc, code 120 (figure n° 20). Ce corps blanc, en polyéthylène microporeux est d'emploi général ; l'épaisseur de sa paroi est de 1,7 mm et la porosité de 25 ± 5 μm . La longueur du parcours diffusif est de 18 mm.



Figure n°20 : Corps diffusif

➤ **La plaque support :**

La plaque de support, code 121, est en polycarbonate et marche soit à bouchon soit à soutien du corps diffusif. Elle a un filetage qui sert à y visser le corps diffusif, un clip pour son accrochage et une poche adhésive transparente à y introduire une étiquette.



Figure 21 : Plaque support

- Il faut introduire la cartouche adsorbante dans le corps diffusif, puis visser ce dernier à la plaque support (comme sur l'illustration ci-dessous) avant d'accrocher la plaque grâce au clip.
- Un abri peut être ajouté afin de protéger l'échantillonneur des intempéries.
- La dernière étape se fait au laboratoire (l'étape de l'analyse).



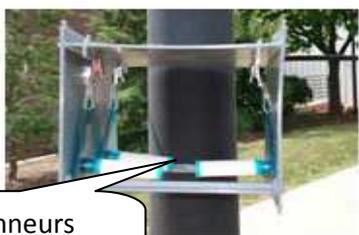
1



2



3



Echantillonneurs placés dans un abri

4



5



6

III. 3. Campagnes de mesure

Nous avons effectué les prélèvements 7 mois « de avril à novembre 2010 ». Puis une campagne au mois de juillet 2011

Au total nous avons réalisé 8 campagnes de mesure, en moyenne une campagne par mois. Pour chaque prélèvement, la durée d'échantillonnage est de 10 jours :

- Campagne n°1 : Du 10/04/2010 au 20/04/2010.
- Campagne n°2 : Du 15/05/2010 au 25/05/2010.
- Campagne n°3 : Du 15/06/2010 au 25/06/2010.
- Campagne n°4 : Du 10/07/2010 au 20/07/2010.
- Campagne n°5 : Du 05/08/2010 au 15/08/2010.
- Campagne n°6 : Du 10/10/2010 au 20/10/2010.
- Campagne n°7 : Du 10/11/2010 au 20/11/2010.
- Campagne n°8 : Du 01/07/2011 au 10/07/2011

Les températures moyennes et les vitesses de vent moyennes au cours des différents échantillonnages ont été prises en compte pour le calcul des débits de piégeage.

III. 4. Désorption et analyse des échantillons

Pour la récupération des échantillons de BTEX piégés par les cartouches adsorbantes, nous avons opté pour la désorption chimique par solvant. Le solvant utilisé est le disulfure de carbone CS₂ haute pureté de marque Sigma-Aldrich référence 34227 (à très faible teneur en benzène : < 1 ppm).

En pratique, des pipettes ou des doseurs volumétriques étalonnés en classe A sont utilisés : Sans enlever la cartouche de son tube de verre, on y introduit 2 ml de CS₂ haute pureté puis on procède à une agitation de manière intermittente pendant 30 min environ, ceci pour une désorption optimale des BTEX. Ensuite, on passe à l'étape de l'analyse.

III. 4. 1. Analyse par CPG -FID :

Le chromatographe en phase gazeuse utilisé pour l'analyse de nos échantillons est de marque SHIMADZU, série 17 A ; il est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). (figure n°22). L'analyse a été effectuée au sein de laboratoire sciences et techniques de l'environnement de l'école nationale polytechnique.

A l'aide d'une seringue, des injections de 5 μ l de la solution de désorption par le CS₂ sont faites dans le chromatographe CPG.

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

- Colonne capillaire BENTONE 34/DNP SCOT ;
- Longueur de la colonne : 50 ft (15,24 m), Diamètre intérieur: 0.02 in ;
- Quantité injectée : 5 μ l ;
- Gaz vecteur (Azote, N₂) : 0.4 bar ;
- Gaz de flamme (H₂+O₂) : 0.7 et 1.15 bar respectivement ;
- Température de l'injecteur : 220°C ;
- Température du four : isotherme 200°C ;
- Température du détecteur : 220°C ;
- Split : 25/100 (25%).

On procède, pour chaque échantillon, une deuxième analyse pour confirmé les résultats obtenus. La procédure expérimentale et les courbes d'étalonnage sont données en Annexe.



Figure n°22 : Le chromatographe CPG utilisé pour l'analyse des échantillons.

Pour l'analyse qualitative et la détermination des temps de rétention des BTEX, des injections d'étalons purs (BTEX de Sigma-Aldrich) ont été effectués.

Par la technique CPG-FID, nous avons ensuite analysés 14 prélèvements.

III. 4. 2. Analyse par CG-MS :

Le chromatographe utilisé est de marque AGILENT Série 5973 N, il est équipé d'un détecteur à spectrométrie de masse (MS). En GC-MS une colonne capillaire HP-5MS a été utilisée. Nous avons analysé 16 échantillons par cette technique analytique.

Les conditions opératoires d'analyse sont représentées ci-dessous :

- Longueur de la colonne : 30m de longueur x 0.32mm diamètre intérieur, 0.25 μm épaisseur du film;
- Injection : Splitless (1 μl) ;
- Gaz vecteur Hélium (He), Débit: 0.5 ml/min;
- Programmation du four : 40 °C pendant 8 min, puis programmation à raison de 2 °C/min jusqu'à 200 °C pendant 10 min;
- Détecteur MSD;
- Température de l'injecteur: 250°C ;
- Mode: SIM.

L'injection dans cette technique d'analyse est automatique, et les résultats sont traités directement sur ordinateur.

On procède, pour chaque échantillon, une deuxième analyse pour confirmé les résultats obtenus. La procédure expérimentale et les courbes d'étalonnage sont données en Annexe.

Les analyses par GC-MS ont été effectuées au sein d'un laboratoire au Belgique par Mr.Kerchich au cours d'un stage pratique.

REMARQUES :

✓ Pour la réutilisation des corps diffusifs, nous devons leur faire subir un entretien spécifique qui consiste à les laver dans de l'eau savonneuse (savon de Marseille ou détergent vaisselle) pendant 20 min ; puis à les laver, d'abord à l'eau courante, ensuite à l'eau distillée avant de les laisser sécher à l'air ambiant.

✓ La conservation des échantillons se fait au réfrigérateur à une température de +4° C pour éviter toute désorption prématurée (les cartouches étant dans leurs tubes hermétiquement rebouchés).

CHAPITRE IV :
Résultats et discussions

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

IV.1.1 Chromatogramme GC des BTEX :

Pour l'identification des composés étudiés (BTEX) et leurs temps de rétention par CPG-Fid, 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°08.

Tableau n°08 : Temps de rétention (T_R) du mélange étalon.

Composé	CS2	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	P.xylène	M.xylène	O.xylène
T_R (min)	2,66	3,83	6,90	10,85	11,77	12,91	14,87

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 l'agglomération d'Alger.

Les isomères m-xylène et p-xylène sont souvent difficiles à séparés par CPG-Fid, mais dans notre cas, la colonne utilisée est spécifique aux BTEX et permet de séparer les trois isomères du xylène.

Avec le détecteur MS, l'utilisation de la colonne HP-5MS n'a pas permis de séparer les isomères m-xylène et p-xylène. .

Nous présentons dans les figures n°23 et n°24 deux exemples de chromatogrammes d'un échantillon prélevé dans l'air ambiant d'Alger, mais avec deux les détecteurs SM et FID. A signaler que le chromatogramme GC -MS détecte dizaines de composés COV, dont nous avons fait ressortir les BTEX.

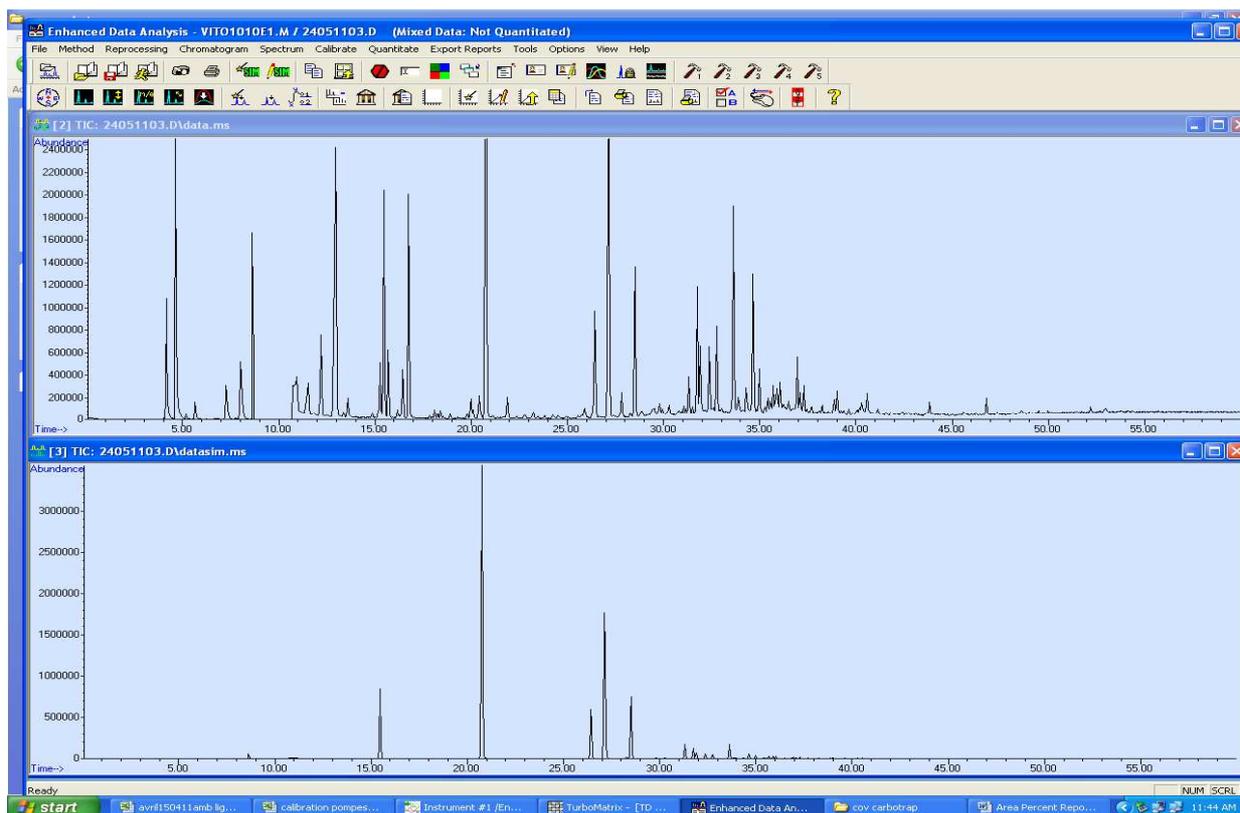


Figure n°23 : Chromatogramme GC d'un échantillon prélevé dans l'air d'Alger (SM).

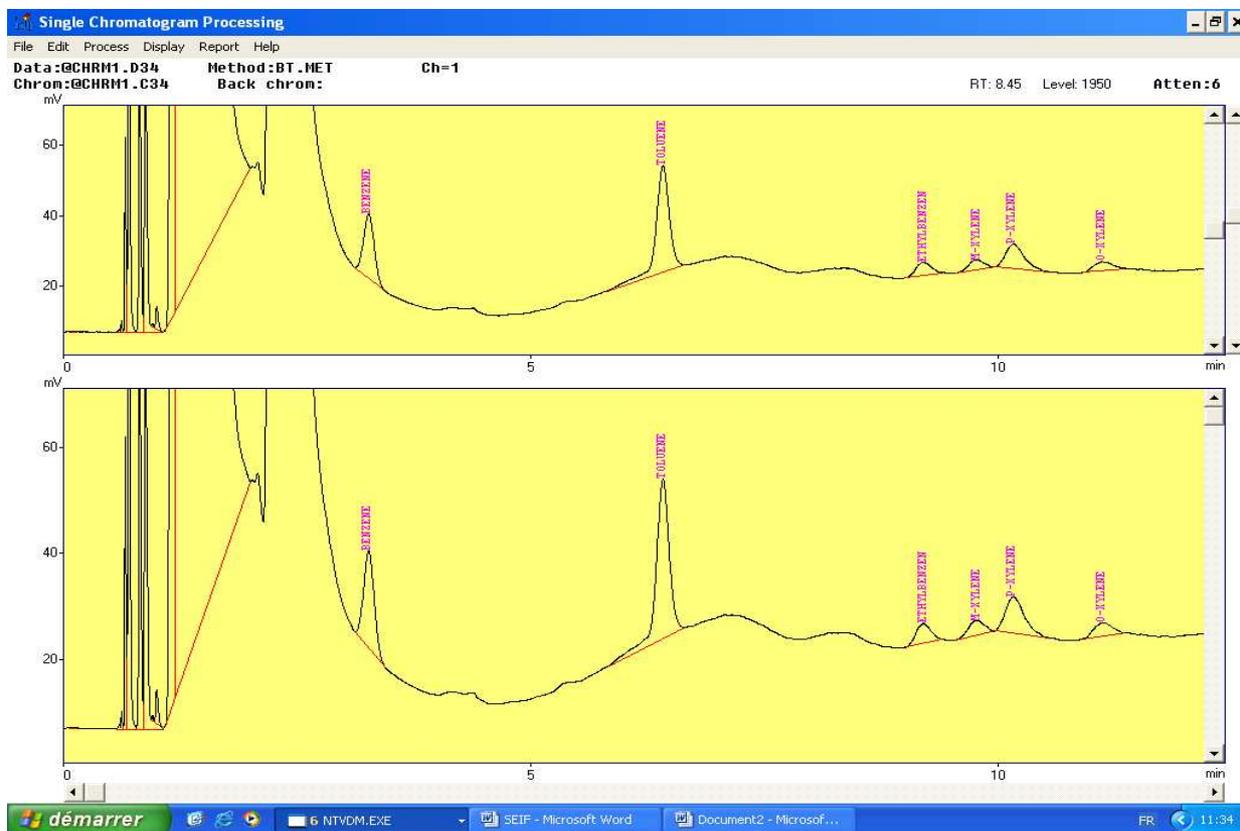


Figure n°24 : Chromatogramme GC d'un échantillon prélevé dans l'air d'Alger (FID).

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

L'étude des BTEX a été effectuée sur quatre (4) sites d'Alger (tableau n°09) :

Tableau n°09 : les différents sites de prélèvement.

Nom	Site	Nombre d'échantillons
CHERARBA	Rural	7
DIDOUCHE	Proximité	8
BABOUED	Proximité	7
BOUZEREAH	Urbain de fond	8

L'étude quantitative montre que pour les 4 sites étudiés, les teneurs atmosphériques varient d'un site à un autre et pour le même site d'une campagne à une autre. Les fluctuations temporelles sont dues certainement à l'influence des facteurs météorologiques et à aux variations dans l'intensité des émissions (trafic routier).

Les tableaux N° 10(a) à 10(f) résument les teneurs des différents composés étudiés

Tableau n°10 (a) : Concentrations de Benzène trouvées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air

	1	2	3	4	5	6	7	8
DID	16,07	19,55	9,10	7,81	13,66	15,14	6,55	51,96
BOE	6,74	32,23	28,11	9,49	16,20	35,69	53,10	
BOZ	12,03	9,39	9,57	5,08	4,82	9,99	N.D	10,99
CHR	N.D	N.D	8,17	N.D	8,16	1,58	3,28	

Tableau n°10 (b) : Concentrations de Toluène trouvées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air

	1	2	3	4	5	6	7	8
DID	47,87	69,87	23,67	23,05	36,99	39,23	21,44	121,42
BOE	24,63	98,09	78,75	28,16	44,94	58,01	168,78	
BOZ	58,68	32,32	43,20	21,51	18,29	22,40	N.D	39,69
CHR	5,94	N.D	18,79	0,25	18,79	10,60	13,39	

Tableau n°10 (c) : Concentrations d'Ethylbenzène trouvées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air

	1	2	3	4	5	6	7	8
DID	10,32	16,83	8,63	3,18	5,57	8,42	1,99	32,74
BOE	2,80	19,58	15,39	3,30	7,27	14,36	27,17	
BOZ	18,02	4,43	4,28	2,37	2,08	5,42	N.D	4,48
CHR	N.D	N.D	12,31	N.D	12,31	0,33	1,06	

Tableau n°10 (d) : Concentrations de m+p Xylène trouvées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air

	1	2	3	4	5	6	7	8
DID	34,56	47,82	14,39	16,34	23,98	35,03	12,72	100,88
BOE	14,45	59,80	46,87	16,47	29,94	45,59	101,75	
BOZ	29,93	16,41	21,03	13,31	10,84	17,74	N.D	14,79
CHR	N.D	N.D	13,52	N.D	13,51	6,10	8,74	

Tableau n°10 (e) : Concentrations de o Xylène trouvées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air

	1	2	3	4	5	6	7	8
DID	16,08	21,14	6,71	4,66	8,18	11,20	4,19	50,89
BOE	4,72	25,04	27,39	5,26	10,54	30,20	39,18	
BOZ	12,01	8,89	8,54	3,67	3,09	5,51	N.D	7,17
CHR	N.D	N.D	4,94	N.D	4,94	1,30	2,11	

Tableau n°10 (f) : Concentrations des BTEX totaux trouvées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air

	1	2	3	4	5	6	7	8
DID	124,91	175,22	62,51	55,06	88,40	109,03	46,91	357,90
BOE	53,34	234,76	196,52	62,70	108,91	183,89	389,98	
BOZ	130,66	71,44	86,63	45,95	39,13	61,08	N.D	77,14
CHR	5,94	N.D	57,72	0,25	57,72	19,926	28,60	

Les figures n°25 (a, b, c, d, e et f) présentent les variations des teneurs atmosphériques en BTEX dans les différents sites étudiés et ce pour les toutes campagnes d'échantillonnage :

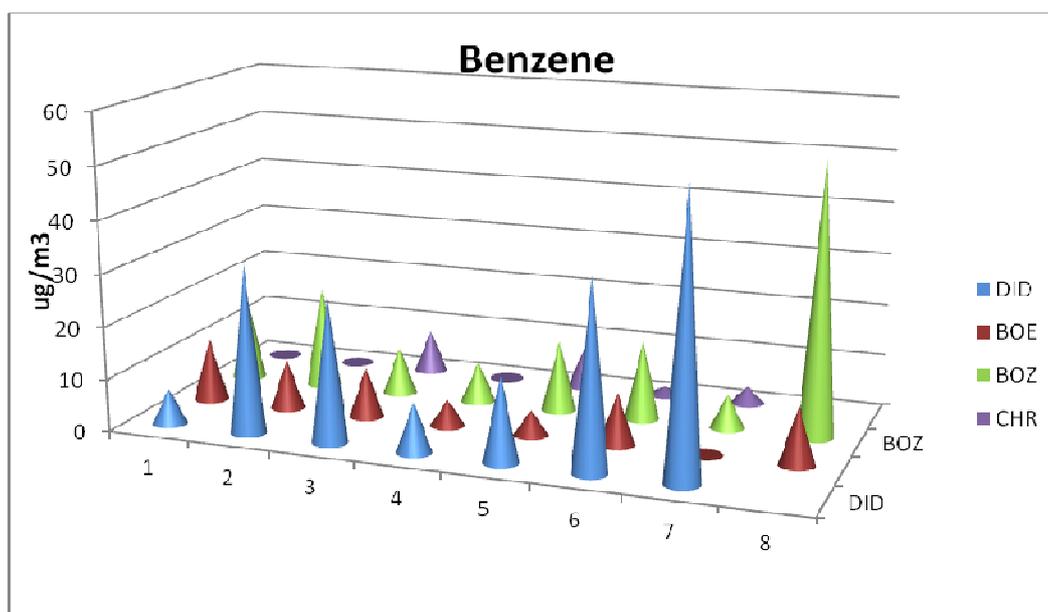


Figure n°25 (a) : Variation des teneurs atmosphériques en benzène.

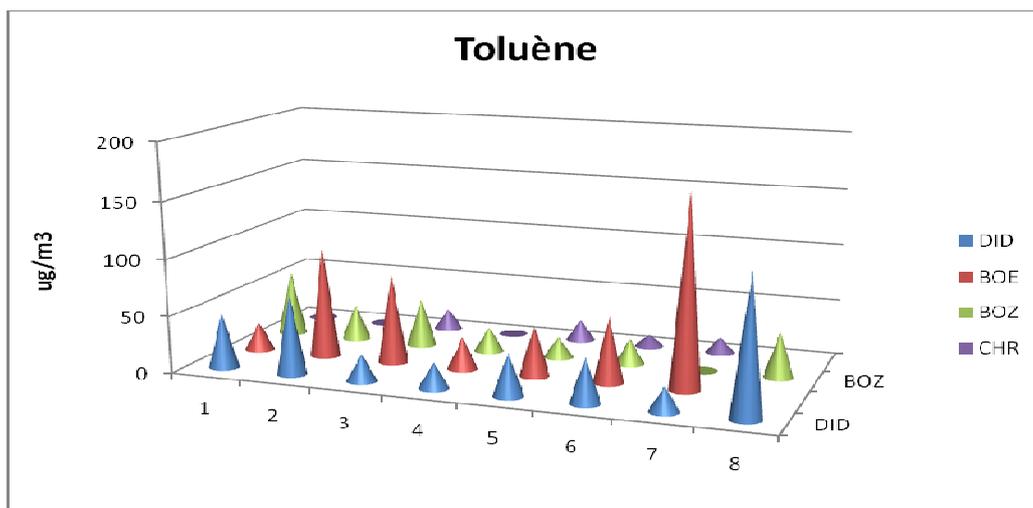


Figure n°25 (b) : Variation des teneurs atmosphériques en toluène.

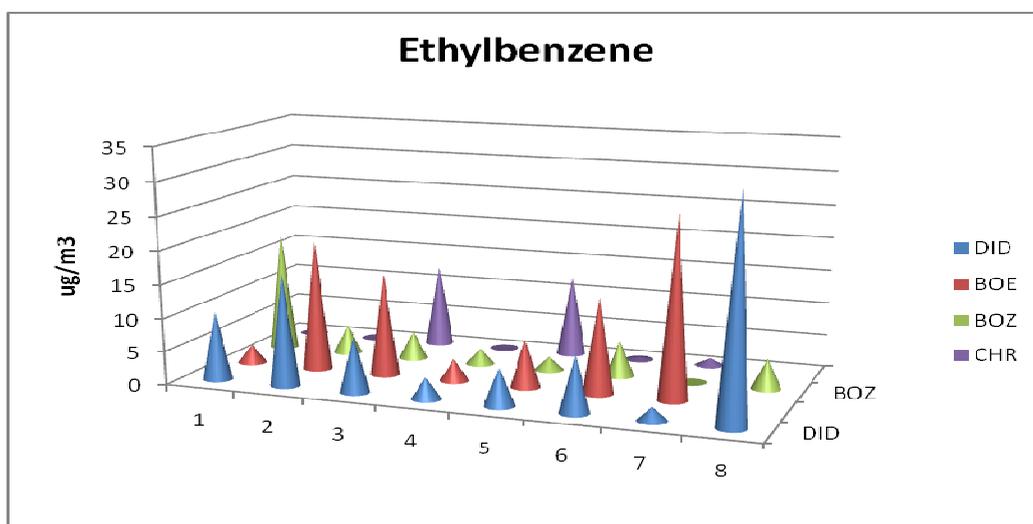


Figure n°25 (c) : Variation des teneurs atmosphériques en ethylbenzène.

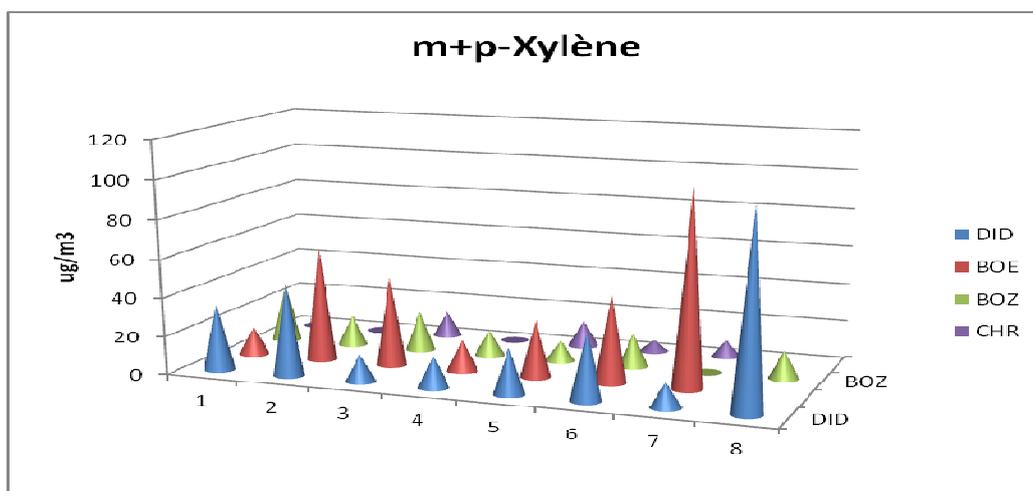


Figure n°25 (d) : Variation des teneurs atmosphériques en m+p-xylène.

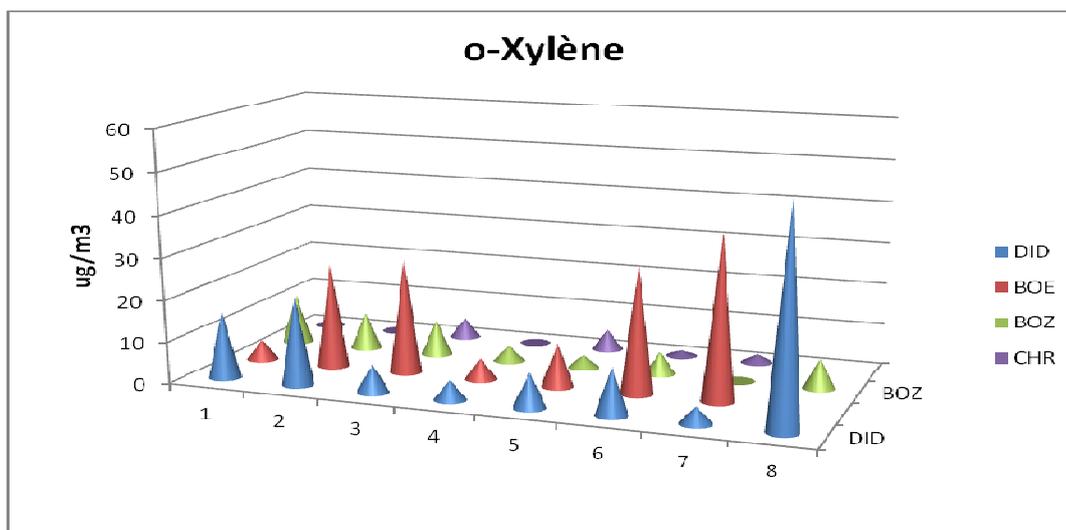


Figure n°25 (é) : Variation des teneurs atmosphériques en o-xylène.

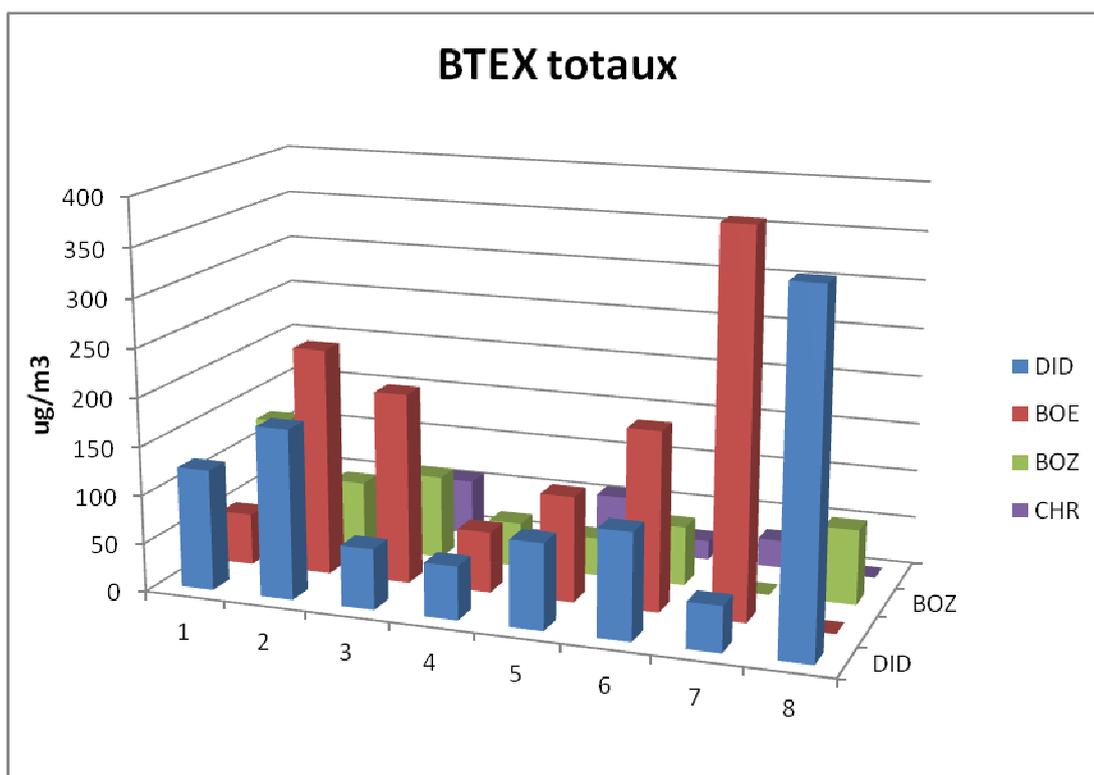


Figure n°25 (f) : Variation des teneurs atmosphériques BTEX totaux.

Les figures (a, b, c, d, e, f et g) montrent que dans tous les prélèvements, les composés benzène et toluène sont majoritaires.

IV.1.3 Niveaux de pollution :

Les résultats trouvés donnent le niveau et l'ampleur de la pollution par les BTEX. Le tableau n°11 montre les teneurs moyennes et extrêmes ainsi que les BTEX totaux mesurées aux différents sites étudiés durant toutes les campagnes de mesures.

Tableau n°11 : Teneurs en BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) mesurées dans la localité d'Alger durant les 4 campagnes de mesure.

Sites		benzène	Toluène	Ethylbenzène	M+P. xylène	O.xylène	BTEX Totaux
DID	Moy	17,48	47,94	10,96	35,72	15,38	127,49
	Max	51,95	121,41	32,74	100,88	50,89	
	Min	5,25	15,64	1,99	11,29	4,19	
BEO	Moy	25,93	71,62	12,84	44,98	20,33	153,76
	Max	53,09	168,78	27,17	101,75	39,18	
	Min	6,73	18,95	2,80	14,15	4,72	
BOZ	Moy	7,73	29,51	5,13	15,50	6,11	48,42
	Max	12,02	39,69	18,02	29,93	12,00	
	Min	0,26	5,64	0	4,83	0	
CHR	Moy	3,03	9,68	3,72	5,98	1,90	36,86
	Max	8,16	58,68	12,31	13,51	4,94	
	Min	0	0,25	0	0	0	

IV.1.3.1 Sites de proximité (trafic intense) DID et BEO:

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

Les teneurs moyennes des deux composées (benzène, toluène) au cours des 8 campagnes de mesures, s'élèvent respectivement à $21,71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $59,78 \mu\text{g}/\text{m}^3$, l'ensemble des BTEX (moyenne des 2 sites pour les 8 campagnes de mesure) est de $140,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Au cours de ces 8 campagnes d'échantillonnage des valeurs maximales de $53,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $168,78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été trouvées pour le benzène et le toluène respectivement. Ces maxima sont un peu plus élevés que les moyennes.

Les teneurs moyennes des autres composés sont :

- ethylbenzène = $11,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- m+p-xylène = $40,35 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- o-xylène = $17,86 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

A titre de comparaison, nous résumons sur le tableau n°12 les teneurs en benzène mesurées en site de type station trafic dans différentes villes du monde.

Tableau n°12 : 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	[81]
Essen et Düsseldorf	Rue avec trafic	15	[81]
Paris	Rue avec trafic	15	[76]
Lagos	Rue avec trafic	250	[81]
Frankfurt	Rue avec trafic	41,1	[77]
Berlin	Rue avec trafic	49,0	[77]
Stockholm	Rue avec trafic modéré	84,0	[77]
	Rue avec trafic intense	460	[77]
Helsinki	Rue avec trafic	100	[77]
Zurich	Rue avec trafic	188	[77]
N W Spain	Rue avec trafic modéré	2,17	[81]

Cette comparaison montre qu'à Alger la situation est moins critique que dans la plus part des grandes villes, en particulier dans les villes de pays émergents telles que 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. Le taux de motorisation à Alger est certes assez élevé (20 veh/100 hab.), mais demeure relativement faible par rapport aux taux des villes européennes qui est de l'ordre de 50/100 hab.

Nous présentons à titre d'exemple les teneurs en BTEX retrouvées à Paris dans des environnements différemment exposé au trafic routier n°13 [16].

Tableau n°13 : Teneurs en BTEX dus au trafic routier à Paris.

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

IV.1.3.2 Site urbain BOZ :

Contrairement à ce qui a été observé aux sites de proximités (trafic intense), à Bouzereah les niveaux de pollution des BTEX sont nettement plus faibles, et parfois inférieurs au seuil de détection de la méthode analytique pour quelques composés.

Dans ce site, l'absence d'un trafic routier dense se répercute clairement sur les niveaux de pollution, ce qui explique les teneurs faibles en BTEX trouvées.

Les teneurs en benzène sont inférieures à $12,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$, et la teneur moyenne est de l'ordre de $7,73 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Cette valeur est presque 3 fois moins importante qu'aux valeurs enregistrées dans les sites de proximités DID et BEO.

Les teneurs en toluène quant à elles se situent entre $18,29$ et $58,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avec une moyenne de $29,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Cette valeur est presque 3 fois moins importante qu'aux valeurs enregistrées dans les sites de proximités DID et BEO.

Pour les m+p xylène la valeur maximale enregistrée est $29,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$, alors que la teneur moyenne enregistrée est de l'ordre de $15,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Pour les autres composés, les teneurs moyennes de sont :

- ethylbenzène = $5,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- O.xylène = $6,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

IV.1.3.3 Site semi rural de Cherarba (CHR) :

Comme le montre le tableau n°11 le site de Cherarba présente les niveaux de concentrations en BTEX les plus bas.

Les teneurs en benzène et toluène sont respectivement de 3,03 et 9,68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Par ailleurs les concentrations des autres composés (ethylbenzène et les xylènes) sont importantes par rapport à celles trouvées aux autres sites BOZ, DID et BEO.

Pour les campagnes réalisées en été, les teneurs des BTEX sont si faibles qu'elles ne sont pas détectées. En effet, en été la photochimie est si importante que les radicaux OH, qui sont abondants oxydent rapidement les BTEX les plus réactifs et ils ont résultent des teneurs très faibles.

Globalement, les teneurs mesurées en benzène sont très élevées et dépassent la valeur limite de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ préconisée par l'Union Européenne.

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) [82] 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 20 m^3/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 le milieu urbain localité d'Alger (7,73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) le risque de contracter un cancer aux environ d'Alger serait de $8,3 \times 7,7 \times 10^{-6}$, soit un risque de plus de 60 cancers pour un million d'habitants et ce indépendamment des effets d'autres polluants.

IV.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, en été, et en automne.

Pour le printemps nous avons choisi les teneurs de deux mois (Avril et Mai), pour l'été nous avons pris les teneurs de trois mois (Juin, Juillet et Aout), et pour l'automne nous n'avons que les teneurs de deux mois (Octobre et Novembre).

Malheureusement, pour les périodes de l'automne et de printemps, les conditions climatiques étaient généralement identiques. Généralement, dans les pays de l'hémisphère nord, les teneurs hivernales sont légèrement plus élevées.

Comme montré dans la figure n°26 où nous illustrons l'évolution saisonnière des BTEX, l'étude montre que les teneurs trouvées en automne et au printemps sont plus élevées que celles trouvées en été, ce qui est du probablement à l'abaissement du flux de véhicules durant la période des vacances, ainsi que la forte réactivité photochimique qui diminue la concentration des BTEX accumulés dans l'atmosphère.

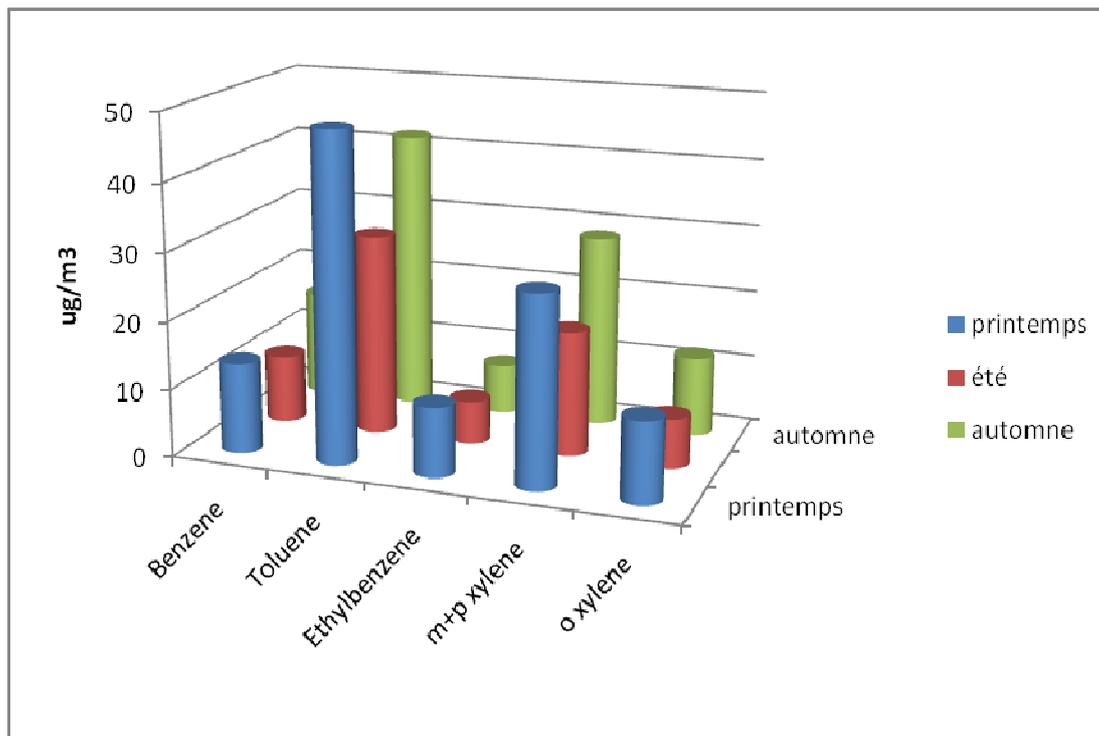


Figure n°26 : Evolution saisonnière des BTEX à Alger.

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

IV.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°14.

Tableau n°14 : Compositions des BTEX en % mesurées dans les 4 sites étudiés.

Sites	Benzène	Toluène	ethylbenzène	M+P.xylène	O.xylène
DID	14.88 %	40.95 %	8.72 %	23.98 %	11.47 %
BEO	14.98 %	40.96 %	6.93 %	25.97 %	11.16 %
BOZ	12.76 %	50.42 %	5.87 %	21.70 %	9.25 %
CHR	12.00 %	47.08 %	7.90 %	18.75 %	14.27 %

Les résultats montrent une certaine variabilité spatiale. Le benzène contribue avec une moyenne de 13,66 %, un maxima de 14,98 % pour le site BEO et un minima de 12 % pour le site CHR. Le toluène contribue quand a lui avec une moyenne de 44,85 %, un maxima de 50,42 % pour le site BOZ et un minima de 40,95 % pour le site DID.

L'ethylbenzène contribue avec environ 7,36 %, avec un maxima de 8,72 % et un minima de 5,87 %. Les xylènes contribuent avec une moyenne de 34,14 %, avec un maxima de 37,13 % et un minima de 30,95 %.

Le tableau ci-dessus montre les fractions massiques moyennes tous sites confondus des différents composés :

Tableau n°15 : fractions massiques des différents composés.

composé	benzène	toluène	Ethylbenzène	M+P.xylène	O.xylène
Fraction massique (%)	14.84	43.56	9	28.02	11.99

Cette faible variabilité spatiale suggère que tous les sites sont sous l'influence de la même source d'émission qui est sans doute le trafic routier.

Les données américaine relatives à la présence des BTEX dans 12 villes des USA [16] sont de :

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

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[16]:

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

Ces différences sont à rapporter à l'année d'étude à la quelle est liée aussi la réglementation concernant la présence des pôts catalytiques et le taux de benzène dans le carburant

IV.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 :

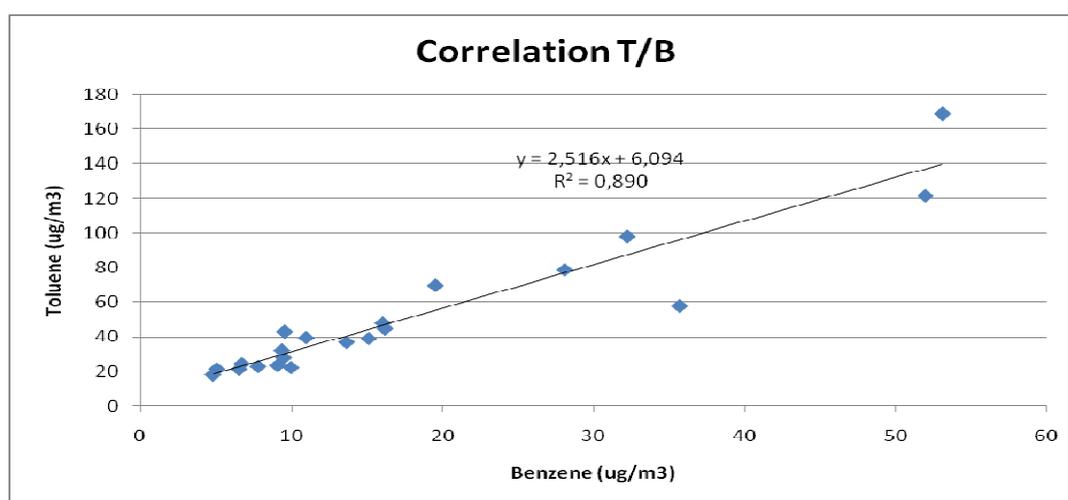


Figure n°27 : Corrélation entre le toluène et le benzène.

Tout site confondu, le coefficient de corrélation entre le benzène et le toluène de la droite donnée par la figure n°27 s'élève à $R^2 = 0,89$. Ce coefficient de corrélation qui est assez élevé indique généralement que les deux polluants ont une même source. Le rapport Toluène/Benzène est de l'ordre de 2,52, ce qui permet de conclure que la source des ces deux composés est le trafic routier. Plusieurs études mentionnent en effet que ce rapport est caractéristique de sites recevant les émissions de trafic routier

➤ **Corrélation ethylbenzène/Xylènes :**

Le coefficient de corrélation entre l'ethylbenzène et les Xylènes de la droite donnée par la figure n°28 s'élève à $R^2 = 0,909$. Le bon coefficient de corrélation trouvé indique que l'ethylbenzène et les Xylènes ont la même source d'émission qui est le trafic routier.

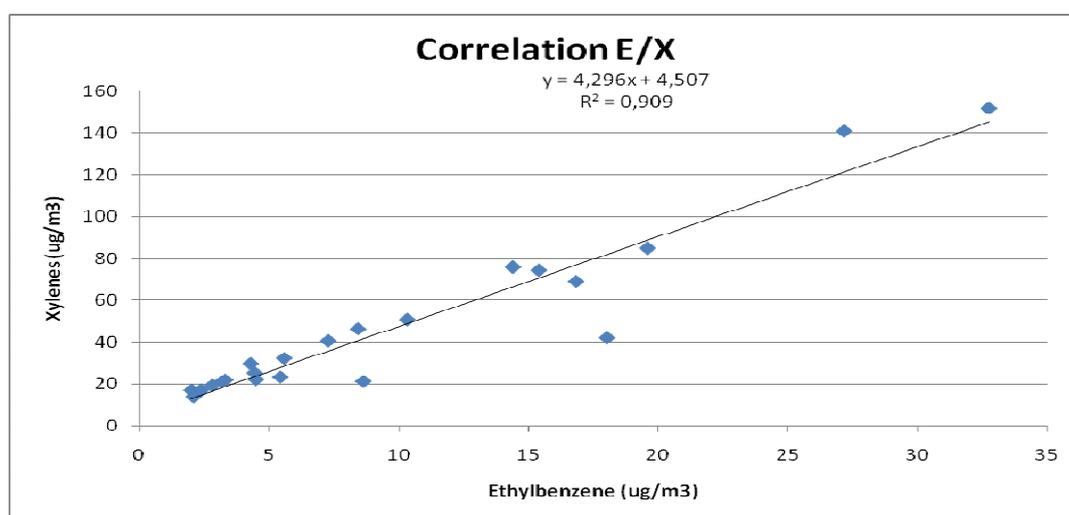


Figure n°28 : Corrélation entre l'ethylbenzène et les Xylènes

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

Nous présentons dans le tableau n° 16, à titre comparatif, les teneurs mesurées en quelques villes du monde par des études similaires à la notre. Alger aussi y figure puisque d'autres études y ont été réalisées, cela nous permettra de connaître l'évolution de la pollution par les BTEX depuis quelques années.

Tableau N°16 : Teneurs des BTEX mesurées dans certaines villes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Ville	Type de site	Benzène	Toluène	ethylbenzène	xylènes	Réf
USA : 13 sites dans 8 états.	Semi rural	0.15-1.5	0.8-3.5	0.13-0.8	0.2-2.3	[83]
	Urbain	0.8-3.6	0.5-1.5	0.6-2.4	0.6-5.2	
Seoul (Corée du Sud)	Urbain	5.10	48.20	7.80	22.5	[84]
Sao Paulo (Brésil)	Urbain	4.80	45.10	15.60	38.5	[85]
Santiago (Chili)	Urbain	19.5	83.5	N.D	63.4	[86]
Delhi (Inde)	Urbain	48	85	7	45	[87]
Izmir (Turquie)	Urbain	56.9	106.5	36.9	84.4	[88]
Le Caire (Egypte)	Urbain	87.45	214.52	42.25	280.9	[89]
Paris (France)	Urbain	1.6	10.0	N.D	N.D	[90]
Londres (Angleterre)	Urbain	2.7	7.2	1.4	5.2	[91]
Alger (2009)	Urbain	10.95	26.30	3.19	18.99	[92]
Alger (2010)	Urbain	7.73	29.52	5.14	21.16	Présente étude
	Semi-rural	3.03	9.68	3.72	7.88	
	Proximité	21.71	59.79	11.91	48.21	

Le tableau montre d'une part que les concentrations en BTEX dans l'air d'Alger que nous avons obtenu pour le site urbain sont proches de celles enregistrées dans des études précédentes [92].

On remarque aussi, en analysant les données du tableau n° 16, que les plus fortes teneurs en BTEX dans l'air ambiant sont enregistrées au niveau d'agglomérations se trouvant dans des pays en voie de développement tels l'Inde ou l'Egypte. Tandis que dans les pays développés tels l'Angleterre ou la France, de faibles teneurs en polluants sont observées.

Ceci est probablement dû au fait qu'en Europe et aux Etats Unis, la plupart des véhicules qui circulent sont équipés de catalyseurs qui réduisent considérablement les émissions polluantes. Dans les pays en voie de développement par contre, rares sont les véhicules équipés de catalyseurs.

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

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

CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

L'analyse de l'air ambiant du grand Alger pendant les huit campagnes de mesures sur quatre sites différents (proximité, urbain de fond et semi-rural) 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. Le prélèvement par échantillonnage passif est pratiqué avec succès et permet de travailler sur un grand nombre de sites simultanément.

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

- Le benzène et le toluène sont majoritaires dans tous les prélèvements analysés.
- Les concentrations trouvées aux sites de proximités sont très importantes, elles sont de l'ordre de 21,71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le benzène et 59,79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le toluène.
- Les concentrations enregistrées dans les sites urbains de fond et semi urbain sont aussi importantes.
- La source principale de ces polluants est le trafic routier.
- Globalement, cette étude de huit mois montre que les teneurs en BTEX atteignent des niveaux très importants. Les niveaux sont supérieurs aux normes internationales (5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).
- Nous devons donc réduire les émissions des BTEX dans l'atmosphère.

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.
- Améliorer la fluidité de la circulation
- Améliorer le transport public pour réduire les déplacements individuels motorisés

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.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] IARC, International Agency for Research on Cancer, IARC monographs on the evolution of the carcinogenic risk of chemicals to humans, benzene, IARC, Lyon.
- [2] CEE Directive 79/831(1999), annexe V partie B-Méthodes pour la détermination de la toxicité
- [3] Bruno Sportisse ; Pollution atmosphérique : des processus à la modélisation. Springer, 2008.
- [4] Delmas R., Mégie G et Peuch V.H., Physique et chimie de l'atmosphère, Berlin, 2005
- [5] Atkinson, R., Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds, 1995.
- [6] <http://www.techno-science.net>
- [7] Le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME), Recommended CCME Standards and Guidelines for the Reduction of VOC Emissions from Canadian Industrial Maintenance Coatings, PN 1320, 2002.
- [8] Kerbachi R., et al., Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in algiers. Atmospheric Environment 40 (2006) 3995-4003.
- [9] <http://www.epa.gov> (U.S Environmental Protection Agency, National Summary of VOC Emissions. 2002).
- [10] Klaus et.al., Eds. Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere VI , Proc. SPIE Vol. 4539, p. 247-257.
- [11] Derwent, R.G., T.J., Delaney, M., Dollard, G.J., Field, R.A., Dumitrean, P., Nason, P.D., Jones, B.M.R., Repler, S.A., 2000 ; Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C2 – C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. Atmospheric Environment 2000; 34: 297 – 312.
- [12] Colls J, Air pollution, FN Spon, London, 1997.
- [13] INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), Bases de données, Fiches toxicologiques, Benzène : FT49, 2007, France.
- [14] <http://environnement.wallonie.be> , *portail environnement de Wallonie (portail de la région wallonne)*.
- [15] Kirk R.E et Othmer D.F, Encyclopaedia of chemical technology, vol .3, Wiley Interscience, New-York, 1978.
- [16] www.ines.fr
- [17] Donati J, Teneur en hydrocarbures aromatiques monocycliques dans l'air ambiant à Paris, Pollution atmosphérique, janvier-mars 1995, pp.43-51.
- [18] Zdanévitch T et N.Gonzalez- Flésca, Influence of vehicle traffic in town centre on BTX pollution, Int.J.Vehicle Design, Vol. 27, 1-4, 2001, pp.105-117.

- [19] Gaessler J.P et P.Obe, Pétrole et pollution atmosphérique, Pétrole et Technique N°361, janvier février 1991, pp.29-33.
- [20] INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), Bases de données, Fiches toxicologiques, Toluène : FT74, 2007, France.
- [21] INERIS - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. 2006. Fiche Toluène.
- [22] ECB (European Chemicals Bureau), 2003. European Union Risk assessment Report, toluene, volume 30.
- [23] ECB (European Chemicals Bureau), 2000. IUCLID Dataset, toluene, 119p.
- [24] INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), Bases de données, Fiches toxicologiques, Ethylbenzène : FT266, 2007, France.
- [25] VIGNES J.L, André, G., Kapala, F. et al, 1998. Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux, éthylbenzène et styrène, Société française de chimie, 7ème édition, 1996-2005.
- [26] Sengel, J.L., Ethylbenzène. Styrène. Techniques de l'ingénieur, 2005.
- [27] OECD SIDS, 2002. Ethylbenzène. UNEP Publication.
- [28] INERIS, 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Ethylbenzène.
- [29] INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), Bases de données, Fiches toxicologiques, Xylènes : FT77, 2007, France
- [30] INERIS, 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Xylènes.
- [31] Fishbein L., An overview of environmental and toxicological aspects of aromatics hydrocarbons III. Xylene, Sc. Tot. Environ. N°43, 1985, pp.165-183.
- [32] Verschueren K. (1996) - Xylènes. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. New York, Van Nostrand Reinhold Co, pp. 2189-2195, 3rd Ed.
- [33] Aksoy M., Doncol K., Akgun T., Erdem S. and Dincol G., Haematological effects of chronic benzene poisoning in 217 workers, Br. J. Ind. Med, 28, 3, 1971, pp.296-302
- [34] Rinsky R.A., Young R.J. and Smith A.B, Leukemia in benzene workers, Am. J. ind. Med. , 2, 1981, pp. 217-245.
- [35] Aksoy M., Dincol K., Akgun T., Erdem S. and Dincol G., Details of blood changes in patients with pancytopenia associated with long-term exposure to benzene, Br.J. Ind. Med, 29, 1, 1972, pp. 56-64.

- [36] Baslo A. and Aksoy M., Neurological abnormalities in chronic benzene poisoning. A study of six patients with aplastic anemia and two with preleukemia, *Environ. Res.*, 27, 2, 1982, pp.457-465.
- [37] WHO, Air Quality Guidelines for Europe 2ed Ed., WHO Regional Publication Copenhagen, European Series, n°91, 1999.
- [38] Low L.K., J.R. Meeks and C.R. Mackerer, "Health effects of the alkylbenzenes. I. Toluene", *Toxicol. Ind. Health*, n°4, 1988, p. 49-75.
- [39] Sato A., Toxicokinetics of benzene, toluene and xylenes, IARC Sci. Publ. France, vol. 85, ch.3, 1988, p.47-64.
- [40] Ogata M., Tomokuni K. et Takastuka Y., « Urinary excretion of hippuric acid and m-or p-methylhippuric acid in the urine of persons exposed to vapours of toluene and m- or p-xylene as a test of exposure », *Br. J. Ind. Med.*, n°27, 1970, pp.43-50.
- [41] IPCS (International Programme on Chemical Safety), Environmental Health Criteria 52. Toluene, IPCS, Organisation Mondiale de la Santé, Genève (Suisse), 1985, 146p.
- [42] Baelum, J., I. Andersen, G.R. Lundqvist, L. Molhave, D.F. Pedersen, M. Veath et D.P. Wyon, "Response of solvent-exposed printers and unexposed controls to sixhour toluene exposure", *Scand. J. Work Environ. Health*, n°11, 1985, p.271-280.
- [43] Dick, R.B., J.V. Setzer, R. Wait, M.B. Hayden, B.J. Taylor, B.Tolos et V. Putz- Anderson, "Effects of acute exposure of toluene and methylethylketone on psychomotor performance", *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, n°54, 1984, pp. 91-109.
- [44] Lindbohm M.L., Spontaneous abortions among women exposed to organic solvent, *Am. J. Ind. Med.*, 17, 1990, pp 449-463.
- [45] INERIS, fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (Ethylbenzène).
- [46] Angerer, J. and H. Wulf. « Occupational chronic exposure to organic solvents: XI, Alkylbenzene exposure of varnish workers: effects on haematopoietic system », *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, n° 56, 1985, p. 307-321.
- [47] Riihimaki, V. et K. Savolainen. "Human exposure to m-xylene, Kinetics and acute effects on the central nervous system", *Ann. Occup. Hyg.*, n°23, 1980, p. 411-422.
- [48] Démarche d'évaluation écotoxicologique, Tiré de Van Coillie (2007, p. 3)
- [49] CEE Directive 79/831(1979), annexe V partie B-Méthodes pour la détermination de la toxicité.
- [50] AFSSET (Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail) ; Valeurs guides de qualité d'air intérieur pour le benzène. 2008.
- [51] Techniques de l'ingénieur, Guy BOUCHOUX, Michel SABLIER, P2645, 10 juin 2005.

- [52] P. Le Cloirec, Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, Lavoisier, Paris, 1996.
- [53] Toxicity summary for ethylbenzene. The Risk Assessment Information System, 1998.
- [54] F. Del Gratta - M. Durif - Y. Fagault - I. Zdanévitch ; Exposition par inhalation au benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air. Sources, mesures et concentrations. RAPPORT D'ÉTUDE N° INERIS-DRC-04-56770-AIRE-n° 1056-IZd, 2004.
- [55] Keith L.H and M. Walker, Handbook of air toxics, Sampling, analysis and properties, Lewis Publishers, New-York, 1995.
- [56] Winegar E.D., Keith LH, Sampling and analysis of airborne pollutants, Lewis Publishers, New-York, 1993.
- [57] Perret R «Etude des différentes techniques utilisables pour la surveillance en continu des rejets atmosphériques des COV» INERIS. Avril 1992.
- [58] Keith L.H., Environmental sampling and analysis, a practical guide, Lewis Publishers, New York, 1991.
- [60] M. Harper; Sorbent trapping of volatile organic compounds from air, *Journal of Chromatography* 885 (2000), pp. 129–151.
- [61] Coursimault et al., 1995 A. Coursimault, J. Donati and H. Viellard, La pollution automobile due aux hydrocarbures aromatiques monocycliques à Paris, *Sci Total Environ* 169 (1995), pp. 17–23.
- [62] Anne Cardinal, Développement et qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour mesurer les composés organiques dans l'air intérieur. Thèse de doctorat. Université des sciences et technologies de Lille-Ecole des mines de Douai. 2005.
- [63] LCSQA, Mesure des COV toxiques chlorés par échantillonnage passif, Alexandre TOMAS, Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE, Novembre 2007.
- [64] Hervé Plaisance, Thierry Leonards, Michel Gerboles ; Assesment of uncertainty of benzene measurments by Radiello diffusive sampler. 2008 ; *Atmospheric Environment* 42 p 2555 – 2568.
- [65] Davy E, Cailleux A, et Allain P. Détection et mesure, *Poll Atmos.*, Janvier-Mars 1995. Pp33-35.
- [66] Grob R.L, *Chromatographie analyses of the environment*, Ed. Mareel Dekker, 1983.
- [67] Wathne B.M «Measurements of benzene, Teluene and xylenes in urban air» *atmos. Environ*, 17(9), 1983. pp.1713-1722.
- [68] L. Tuduri, V. Desauziers and J.L. Fanlo, Dynamic versus static sampling for the quantitative analysis of volatile organic compounds in air with polydimethylsiloxane- Carboxen solid-phase microextration fibers, *J. Chromatogr. A* 963 (2002), pp. 49–56.

- [69] 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.
- [70] www.radiello.it/fr
- [71] Metravalkar A.I, Mahan Rao A.M «*Chromatographia*» 22, 1986, pp. 183-193.
- [72] *Techniques de l'ingénieur*, Jean TRANCHANT, P1485, 10 juil 1996.
- [73] Lighty J.(1983), *chromatographic analysis of the environment*, second Edition, M Dekker Inc., New York, 724p.
- [74] ADEME, *Classification et critères d'implantation des stations de surveillance de la qualité de l'air*, ADEME Edition, Paris, 2002.
- [75] *Journal officiel de la République Française*. Décret n° 2002-213 du 15 février 2002 relatif à relative à la fixation de valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant.
- [76] *Journal officiel de la République Française*, Décret n° 98-360 du 6 mai 1998, pp, 7196-7200.
- [77] *Bundes-Immissionsschutzgesetz- BImSchG (Federal Clean Air Act)*, Artikel 40, Section 2, Berlin, 1998.
- [78] www.wallonie.be.
- [79] *Official journal of the European Communities*, Directive 2000/69/EC of 16 November 2000 relating to limit values for benzene and Carbon monoxide in ambient air, L 313, 13 December 2000, pp. 12-21.
- [80] Australian Occupational Health and Safety , *Guidance Note on the Interpretation of Exposure Standards for Atmospheric Contaminants in the Occupational Environment*.
- [81] Keddou Malika « Contribution à l'étude de la pollution de l'air par les hydrocarbures aromatiques monocycliques à Alger » Mémoire de magistère, ENP, 2002
- [82] BENAMARA Lyes, *Contribution à l'étude de la pollution atmosphérique par les BTEX à Alger*, ENP 2007
- [83] J. F. Pankow, W.luo, D.A.Bender, L.M. Isabelle, J.S. Hollingsworth, C. Chen, W.E. Asher and J.S. Zogorski, Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States, *Atm. Env.*, 37, 2003, pp 5023-5046.
- [84] Na K., Kim Y.P. et Moon K.C., Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere, *Atmospheric Environment*, 37, 2003, pp 733-742.

- [85] Colón M., Plei J.D., Hartlage T.A., Guardani M.L., Martins M.H., Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of Sao Paulo, Brazil, *Atmospheric Environment*, 35, 2001, 4017-403.
- [86] Chen I.Y., I. J. Simpson, D.R. Blake, F.S. Rowland, Impact of the leakage of liquefied petroleum gas (LPG) on Santiago air quality, *Geophysical Research Letters*. n°28, 2001, pp 2193-2196.
- [87] Hoque R.R., Khillare P.S., Agarwal T., Shridhar V. et Balachandran S., Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India, *Science of the Total Environment*, 392, 2008, pp 30-40.
- [88] Muezzinoglu A., M. Odabasi, L. Onat, Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey, *Atm.Env*, 35, 2001, pp. 753-760.
- [89] Khoder M.I., Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo, *Atmospheric Environment*, 41, 2007, pp 554-566.
- [90] Coursimault A., Donati J. et H. Viellard, Monoaromatic hydrocarbon emissions in Paris, In. *J. vehicle Design*, vol.20, n°1-4, 1998, pp. 46-54.
- [91] Monod A., Sive B.C., Avino P., Chen T., Blake D.R. et Rowland F.S., Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene, *Atmospheric Environment*, 35, 2001, pp 135-149.
- [92] Yahia Ouhmed Meziane, Echantillonnage passif des composés organiques BTEX, PFE ENP 2009.

ANNEXES

Annexe**A. POUR LE DETECTEUR FID :****I. Dosage des BTEX :**

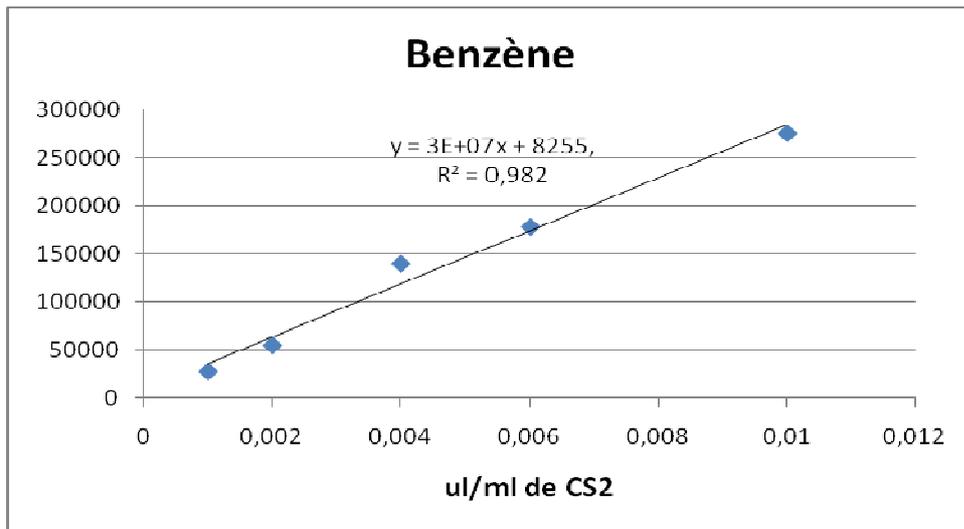
Afin d'évaluer les teneurs du Benzène, Toluène, Ethylbenzène et les Xylènes dans l'atmosphère d'Alger, cinq gammes d'étalonnage ont été préparées, les concentrations retenues pour chaque composé sont : 0,001, 0,002, 0,004, 0,006 et 0,01 $\mu\text{l/ml}$ de CS_2 . La préparation de ces gammes a nécessité l'utilisation d'étalons purs en BTEX et 'autres réactifs dont nous présentons ci-dessous les caractéristiques :

Produit	Fournisseur	Grade	Densité
CS_2	Merck	99,6	0,867
Benzène	Merck	98	0,879
Toluène	Merck	95	0,866
Ethylbenzène	Merck	99	0,867
M.xylène	Merck	98	0,864
P.xylène	Merck	98	0,861
O.xylène	Merck	98	0 ;880

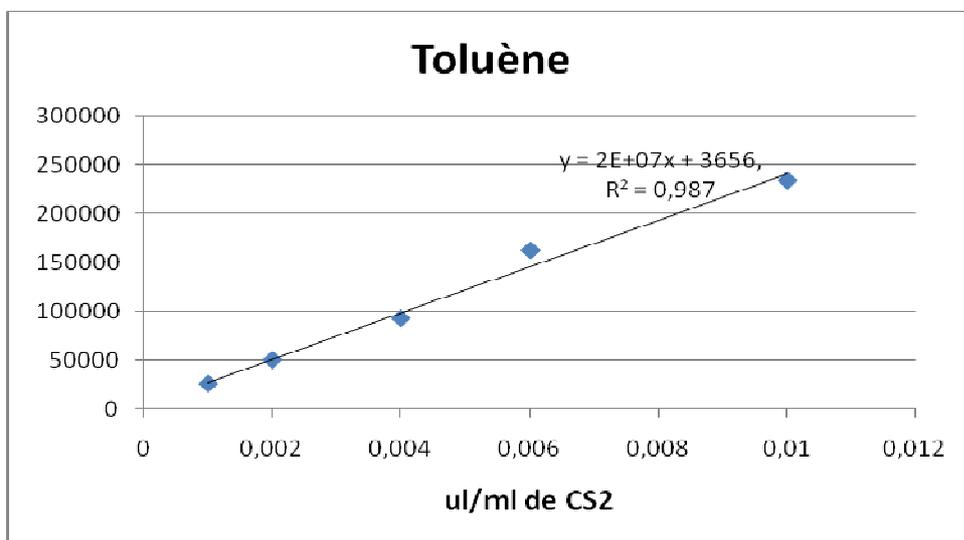
- L'injection de 5 μl de chaque solution témoin est répétée 3 fois pour évaluer la reproductivité de la réponse en surface des pics chromatographiques du détecteur FID.
- Nous présentons sur le tableau n°01 les surfaces A_i des pics des différents BTEX à différentes concentrations.

C $\mu\text{l/ml}$ de CS_2	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	M.xylène	P.xylène	O.xylène
0,001	27478	23324	19251	20495	20508	20495
0,002	54774	45846	38996	40041	38077	40041
0,004	139788	90320	77914	79022	77394	79022
0,006	178224	160061	138983	142829	137795	142829
0,01	275631	243838	210937	216259	210316	216259

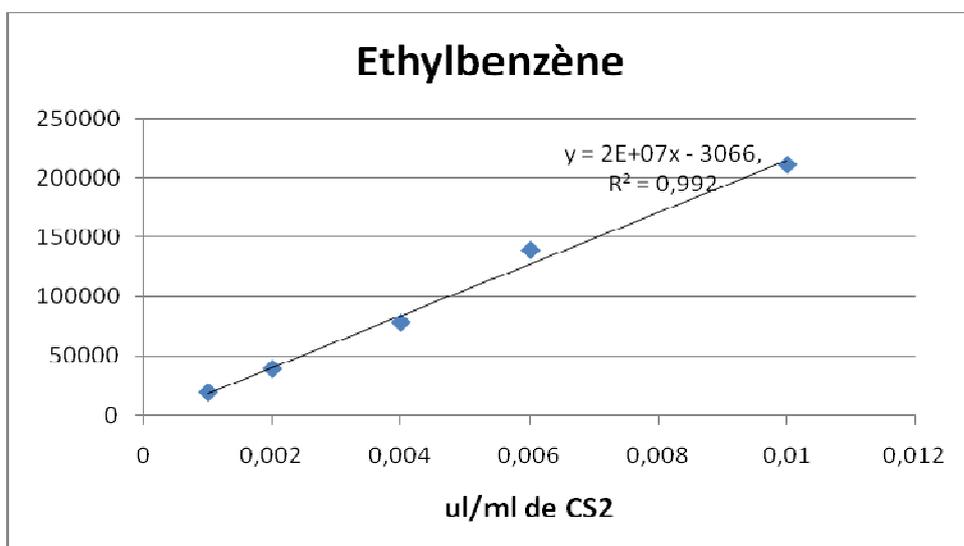
A l'aide de ce tableau on trace les courbes d'étalonnages pour les composés BTEX afin de pouvoir calculer les concentrations des BTEX dans l'air ambiant d'Alger, les figures n°01 (a, b, c, d, e et f) illustres ces dernières :



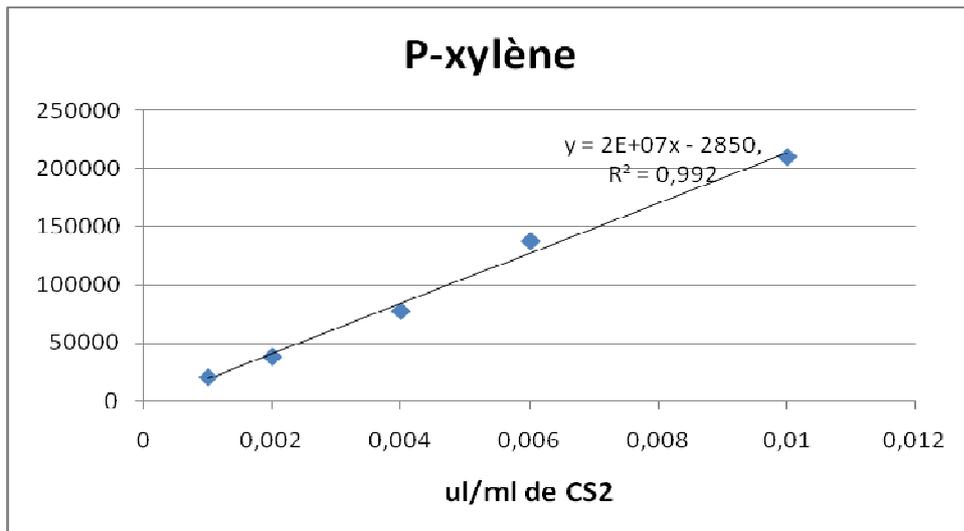
(a)



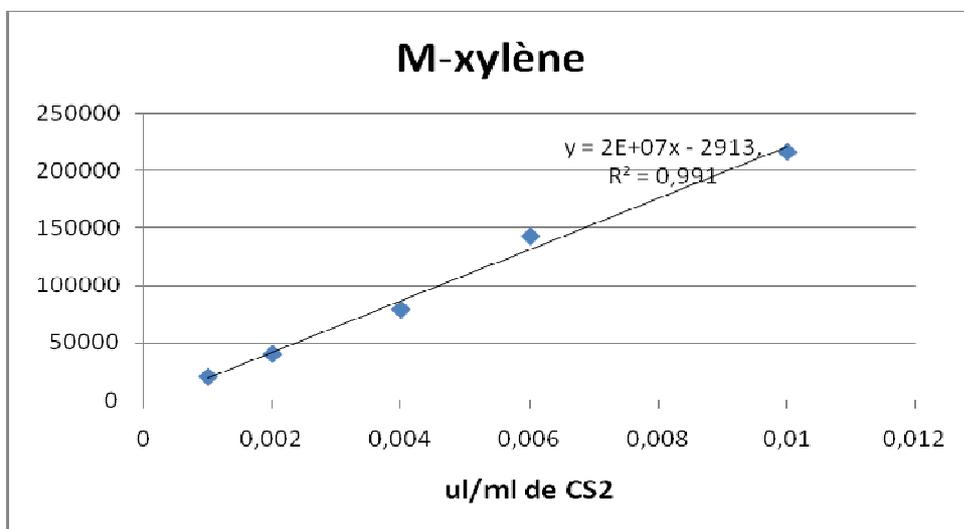
(b)



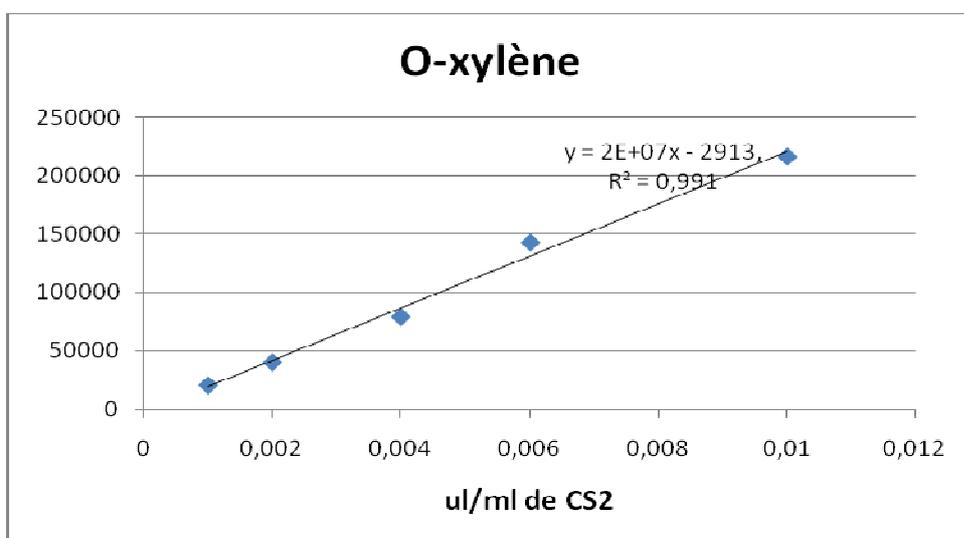
(c)



(d)



(e)



(f)

II. Exploitation des résultats :

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 CS₂.

Sur les quatre sites de prélèvement et 8 compagnes de mesures, les résultats qu'on a trouvés sont portés sur les tableaux n°02

Tableau n°02 : Les résultats de surfaces obtenus par l'analyse par CPG

Site	Compagne	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	P-xylène	M-xylène	O-xylène
D	Comp 1 (T=20°C)	341620	935760	164281	159819	411328	234572
	Comp 2 (T=25°C)	415768	1365904	267839	214266	575640	308262
	Comp 3 (T=28°C)	592176	1415920	420216	184361	542700	299771
	Comp 8 (T=30°C)	1104743	2373467	521058	473154	1193801	742144
O	Comp 2 (T=25°C)	685386	1917606	311680	264937	722838	365117
	Comp 3 (T=28°C)	597574	1539388	244976	200659	573446	399504
	Comp 6 (T=22°C)	759087	1133790	229053	214485	538859	440447
B	Comp 2 (T=25°C)	199662	631857	70563	107805	164020	129604
	Comp 3 (T=28°C)	203505	844552	68107	148879	199674	124641
	Comp 6 (T=20°C)	212518	438044	86333	78610	214417	80412
	Comp 8 (T=30°C)	233792	775924	71376	97426	147529	104691
R	Comp 1 (T=20°C)	255698	1147151	286781	127053	367242	174988
	Comp 3 (T=28°C)	277534	1064634	182451	142732	376924	170731
	Comp 6 (T=32°C)	173690	367337	195899	55661	167448	72049

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 campagnes 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/m³,

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_{25} = débit de prélèvement de la littérature, à 25 °C

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

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

Composé	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 D pour la première campagne :

- Calcul pour le benzène :

L'aire du pic trouvé est de $A=341626$, en comparant avec la courbe d'étalonnage du benzène on trouve $C_{\text{benzène}}=0,0116 \mu\text{l/ml}$.

Puis on doit trouver la masse du benzène dans 5 μl :

1000 μl de $\text{CS}_2 \rightarrow 0,0116 \mu\text{l}$ de Benzène.

Dans 5 μl injectée $\rightarrow V_t ?$

$$V_t = 5,8 \cdot 10^{-5} \mu\text{l}$$

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

$$\text{Donc } m_t = d_t \cdot V_t = 0,879 \cdot 5,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1000 = 5,1 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}.$$

Mais cette masse se trouve dans 5 µl de la solution, et nous nous avons utilisé 1,8 ml de CS₂ pour la désorption. Donc la vraie masse est :

$$M_r = 1800 * 5,1 * 10^{-2} / 5 = 18,35 \text{ } \mu\text{g.}$$

Avant de procéder au calcul on doit faire une correction de la température, parce que la température de campagne est de 22 °C donc après calcul on trouve :

$$U_{22} = 80 * ((22 + 273) / 298)^{1/2} = 79,6$$

$$C = (M * 10^6) / (U * t) = (18,35 * 10^6) / (79,6 * 10 * 24 * 60)$$

$$C_B = 16,07 \text{ } \mu\text{g/m}^3.$$

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 compagnes.

B. Pour le détecteur MS :

L'étalonnage dans cette technique se fait automatiquement (on n'a fait que de saisir les données dans l'ordinateur).

Pour réaliser les courbes d'étalonnage dans le cas où le chromatographe est équipé avec un détecteur SM, nous avons préparé 5 flacons vides, on a pesé chaque flacon avec son bouchon, puis on a ajouté des masses connues de CS₂ et de d'une solution mère qui contient 1 µl de chaque composé BTEX.

Le tableau n°04 donne les différentes quantités utilisées (volume et masse)

N°Flacon	Fiole vide + bouchon (g)	Fiole + CS ₂ (g)	Fiole + SM(g)	Masse Etalons (g)	Volume Etalons	Vlm CS ₂	V total
1	2,8591	3,4653	4,0905	0,6252	0,4962	0,4811	0,9773
2	2,8591	3,8684	4,1171	0,2487	0,1974	0,8010	0,9984
3	2,8308	3,9634	4,0844	0,1210	0,0960	0,8989	0,9949
4	2,8199	3,9596	4,0526	0,0930	0,0738	0,9045	0,9783
5	2,8575	4,0509	4,1047	0,0538	0,0427	0,9471	0,9898

Après l'injection de 5 µl dans la CPG, on trace les aires trouvées pour chaque élément en fonction des différentes concentrations ; les résultats sont illustrés aux tableaux suivants :

BENZENE	area
9,381	1340176
15,009	18964389
18,761	21713520
37,523	40532210
93,8	100485352

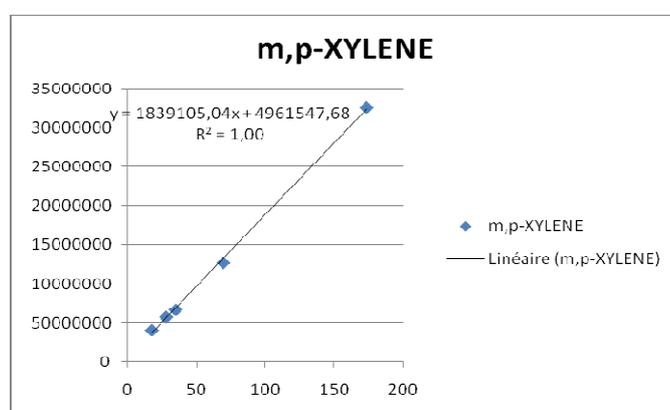
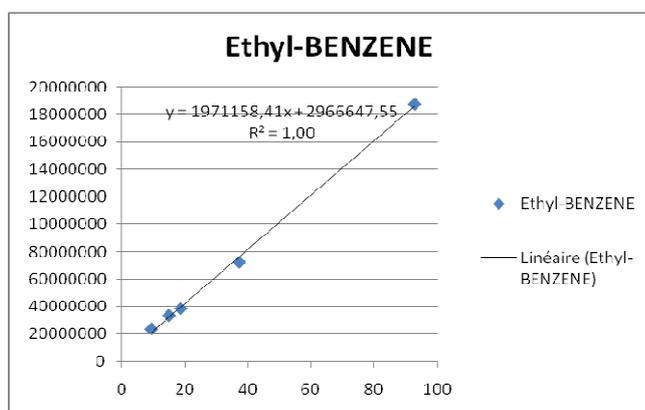
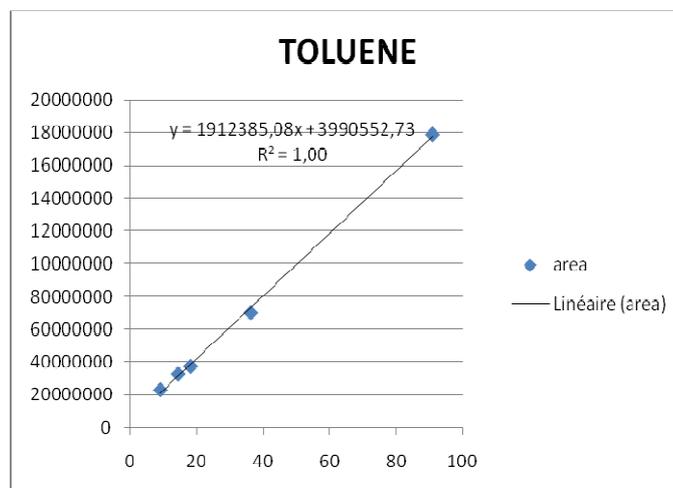
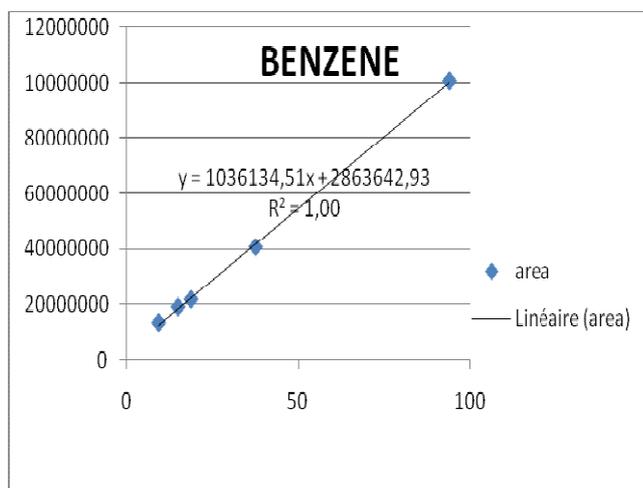
TOLUENE	area
9,081	23359820
14,53	32915408
18,163	37658046
36,325	70283420
90,814	178762770

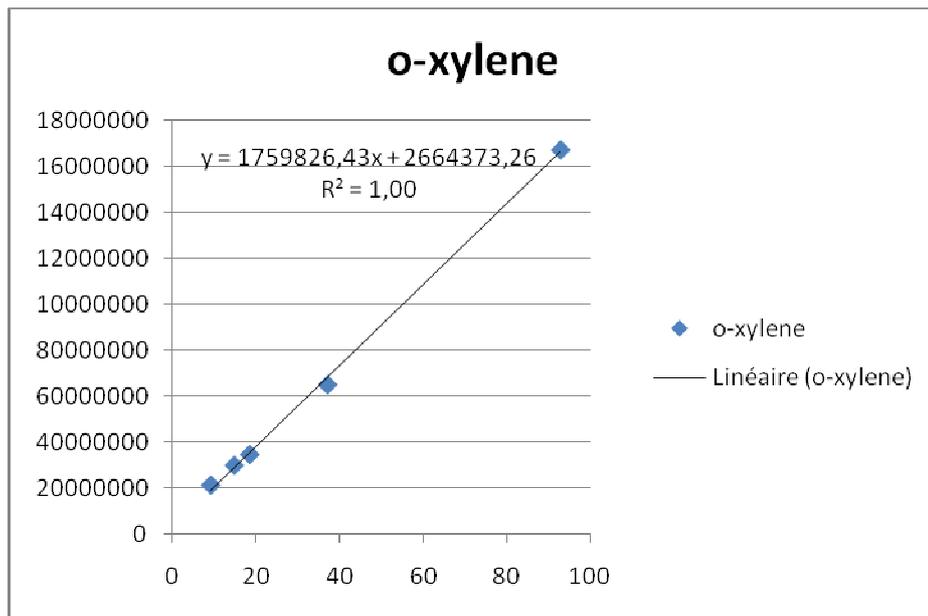
Ethyl-BENZENE	area
9,281	23797713
14,849	33321149
18,562	38515665
37,123	72204392
92,81	187265539

m,p-XYLENE	area
17,364	40909409
27,782	57588911
34,728	66954259
69,456	127032321
173,644	326305949

o-XYLENE	area
9,281	21106893
14,849	29678441
18,562	34416691
37,124	64814346
92,8	167079694

A l'aide de ces tableaux 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°02 (a, b, c, d, e et f) illustres ces dernières :





II. Exploitation des résultats :

Avec les surfaces trouvées, 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.

Sur les quatre sites de prélèvement et 8 compagnes de mesures, les résultats qu'on a trouvés avec le détecteur MS sont enregistrés sur l'ordinateur liés avec la CPG, et le calcul des concentrations se fait automatiquement à l'aide d'un programme qui nous a donné les résultats finals.