

12/99

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECNIQUE
DEPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Projet de fin d'étude



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA POLLUTION DE L'AIR PAR LES COMPOSES ORGANIQUES

Proposé par :

Mr. R. Kerbachi.
Mr. A. Namane

Réalisé par :

Mr. A. TAHIR

Soutenu devant le jury :

Mme Bouchtaoui
Mr R. Kerbachi
Mr A. Namane
Mr Ahmed Zaid
Mme Kitous

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinatrice

Promotion : octobre 1999
E.N.P : 10, Avenue Hassen Badi EL- Harrach Alger.

مضمون هذا البحث في عرض تحديد تلوث الهواء، الذي يعود نسبه إلى: المحروقات العطرية الأمازيغية، إضافة إلى تحديد نسبة المادة العضوية المرتبطة بالجزيئات في الجو وهي دراسة نوعية لانتاج مستويات، تلوث المحروقات و تحديد مدى تأثيرها عليها.

Résumé :

Ce travail consiste en la détermination de la pollution de l'air par la matière organique extraite dans les particules en suspension, ainsi que les HAM en deux sites dans la région d'Alger. L'étude qualitative nous permet l'identification de nos composés collectés.

Abstract :

This work consists of study the atmospheric pollution in the airborne of Algiers by the organic compounds adsorbed on to the suspended particles, and the MAH species.

The qualitative study was made for determining the step of pollution and characterizing the responsible hydrocarbons.

Mots clés : pollution, atmosphère, COV (BTEX), prélèvement, analyse.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à la mémoire de
mon cher Père A ma très chère Maman qui m'a
toujours encouragé, A mes frères et sœurs.*

A toute ma Famille.

A tous mes Amis, surtout Hocine.

REMERCIEMENTS

Pour leur apport et grand soutien, je tiens à remercier le prof R.Kerbachi et A. Namane qui m'ont aidé et orienter durant mon travail.

Je remercie aussi l'équipe du laboratoire de chromatographie du CRD de Boumerdes, spécialement Mlle Skander et Mr Zemmouri pour leur aide précieuse dans l'élaboration de cette étude et sans oublier mon frère Abderrahmane, Yacine, Isma de l'équipe de pollution atmosphérique.

A tous, Merci.

Sommaire



Introduction	1
Partie théorique	
I- Les particules atmosphériques et les suies	3
I-1-Definitions et caractéristiques.....	3
I-2-Sources d'émissions.....	3
I-3-Les particules de suies.....	4
II- Les composés organiques	9
II-1- les COV.....	11
II-2- Etude des hydrocarbures.....	16
II-3- les HAP.....	24
II-4-Les HAM- Cas des BTEX.....	26
III- Contribution du trafic routier	33
III-1- Facteurs d'émission.....	33
III-2- Influence des propriétés des carburants sur les émissions.....	34
III-3- Concentrations moyennes observées.....	35
IV- Effets de la matière organique	37
IV-1- Nocivité de la phase particulaire.....	37
IV-2- Effets des composés organiques.....	37
IV-3- Effets des HAM sur la santé.....	38
IV-4- Effets des HAP.....	39
V- Prélèvement et analyse des HAM et des TSP	
V-1- Le prélèvement.....	39
A- Prélèvement des particules.....	40
B- Prélèvement des HAM.....	42
V-2- L'extraction.....	44
A- Extraction de la matière organique.....	44
B- Extraction des HAM.....	45
V-3- Méthodes d'analyse.....	46

Partie expérimentale

VI- Méthodologie	47
A- La matière organique.....	47
B- Les HAM.....	53
VII- Résultats et interprétations	56
VII-1- Etude de la matière organique liés aux TSP.....	56
VII-2- Pollution par les HAM.....	58
Conclusion	68

Bibliographie.

Annexe A.

Annexe B.

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

INTRODUCTION

Depuis maintenant plusieurs décennies, les problèmes de santé liés à la pollution de l'air deviennent de plus en plus marquants et de plus en plus dépendants.

En plus des phénomènes naturels qui conduisent à l'augmentation de ces polluants atmosphériques, l'homme par ses activités contribue largement à la détérioration de la qualité de l'air surtout dans les sites localisés et généralement très urbanisés.

Ces émissions qui sont souvent identifiables constituent néanmoins un phénomène complexe à étudier. Certains polluants, une fois dispersés et dilués dans l'atmosphère, subissent entre eux et avec le milieu, des interactions et conversions physico-chimiques comme la sédimentation, l'agglomération, la dissolution, l'adsorption et la photochimie qui donnent naissance à de nouveaux polluants et donc à d'autres formes de nuisances.

La pollution de l'air ne se limite pas aux polluants classiques CO, SO₂, NO_x, et particules, mais englobe aussi un grand nombre de composés organiques volatils ou non qui de nos jours font l'objet d'une attention de plus en plus accrue.

Parmi toutes les substances polluantes émises par les installations de combustion, les procédés industriels et surtout le trafic routier, on distingue les composés organiques, qui sont soit liés aux particules solides de faibles diamètres, soit présents à l'état volatil dans l'atmosphère (composés organiques volatils).

Les composés organiques contribuent à la chimie atmosphérique non seulement d'une manière qualitative et quantitative mais aussi du point de vue réactivité et impact sur la santé humaine.

Grâce aux études menées en milieu professionnel, les composés organiques apparaissent comme des agents toxiques et pour certains d'entre eux, cancérigènes.

Les composés organiques volatils sont constitués en grande partie par les hydrocarbures aromatiques monocycliques et on s'intéressera, parmi ces HAM aux Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène communément appelés les BTEX.

Ces BTEX à faibles teneurs dans l'atmosphère sont par contre très nocifs et nécessitent une étude particulière, tel est l'objectif de ce travail.

Il s'agira de déterminer en premier lieu la matière organique présente dans l'air ambiant, et par la suite de caractériser les BTEX sur deux sites préalablement choisis.

Chapitre I

Les particules

Atmosphériques et les Suies

D) LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES ET LES SUIES:

I- 1) DEFINITIONS ET CARACTERISTIQUES :

On désigne sous le nom de particules aussi bien les envols provenant des foyers de combustion que des particules de suies, de goudrons, de fumées.... etc.

On distingue deux classes de particules selon leurs tailles :

* les particules sédimentables concernant les poussières de granulométrie élevée(30 μ m et plus) qui ont une grande vitesse de chute et qui se déposent rapidement non loin de la source émettrice.

* les particules totales en suspension(TSP) sont par contre, des particules plus au moins fines (granulométrie < 30 μ m) qui séjournent longtemps dans l'atmosphère [1].

I-2) SOURCES D'EMISSIONS :

Les sources d'émissions des particules en suspension sont nombreuses, et selon leur origine ,elles peuvent être réparties comme suit :

a) Les particules en suspension d'origine naturelle :

Elles proviennent du soulèvement dans l'atmosphère des particules du sol ou lors d'éruptions volcaniques, érosion éolienne, embruns marins et des particules d'origine extra-terrestre.

b) Les particules d'origine anthropogénique résultant des activités humaines :

Les activités humaines, sous toutes leurs formes sont productrices de poussières, le simple phénomène d'usure tel que l'usure de nos chaussures, de nos vêtements, des pneus d'automobiles, des rails contribuent à la formation d'une quantité importante de particules.

Le développement industriel et socio-économique est à l'origine de la création des plus grandes sources émettrices de particules, les activités qui y contribuent le plus sont les processus de combustion ou l'industrie thermo-énergétique, la sidérurgie, les mines, les cimenteries et le transport routier [1].

I-3) LES PARTICULES DE SUIES :

Les particules de suies sont constituées essentiellement de carbone, mais renferment d'autres éléments, en particulier de l'hydrogène (de l'ordre de 1 à quelques % en poids). Elles sont représentées par une série de particules sphériques, le plus souvent accolées les unes aux autres sous forme de chaînes.

Chaque particule est elle même composée d'un très grand nombre de cellules (10^3 à 10^4) appelées cristallites, dont les dimensions moyennes sont de l'ordre de 20 à 30 Å.

Leur structure cristallographique est une structure amorphe et leur structure chimique est celle d'un composé aromatique polynucléaire [2].

I-3-1) FORMATION DE PARTICULES DE SUIES :

Il est important de noter la rapidité avec laquelle les particules de suie se forment dans les flammes; elles commencent à apparaître en un temps inférieur à 1 msec, et atteignent leur diamètre final en moins de 10 msec.

Le mécanisme de formation des particules de suie le plus communément admis est un mécanisme réactionnel invoquant l'acétylène comme intermédiaire nécessaire. Ce dernier est en effet détecté dans toutes les flammes produisant des suies, à la suite de réactions de décomposition de molécules de l'hydrocarbure initial.

A partir de l'acétylène se développe alors une séquence réactionnelle relativement complexe, comprenant des réactions d'addition et de déshydrogénation conduisant d'abord au premier noyau aromatique, puis à des structures polyaromatiques suivant la figure N°1.

De telles structures sont effectivement observées dans les flammes, et il est remarquable de constater que ces dernières sont capables de synthétiser des composés polyaromatiques très élaborés et stables à haute température.

Au-delà d'une certaine masse moléculaire, ces hydrocarbures polycycliques changent de phase et se transforment en de petites particules de suie qui possèdent encore un caractère radicalaire [2].

Ces particules continuent donc de croître en additionnant des composés hydrocarbonés jusqu'à atteindre une taille limite quand le caractère radicalaire a disparu.

Parallèlement à leur croissance par réactions chimiques, les particules peuvent également coalescer quand elles ont des tailles relativement petites ou encore s'agglomérer entre elles sous forme de chaînes suivant un processus relativement lent[2].

I-3-2) LES EMISSIONS PARTICULAIRES DANS LES FLAMMES DE PREMELANGE :

a) Conditions d'apparition de la suie :

Les particules de suie n'apparaissent dans les flammes de prémélange que si le mélange est suffisamment riche en combustible.

Leur apparition dépend de la nature des composés constituant le mélange de combustible et la température de la flamme.

Pour une même température de flamme les composés aromatiques sont les plus propices à former de la suie, et qu'à nombre d'atomes de carbone identique les alcanes ont une tendance moindre que les alcènes [2].

b) Paramètres agissant sur la production de suie:

Dans le cas d'une combustion riche la composition du mélange favorise la production de suie, qui en fonction des conditions de combustion comme la température de flamme et la pression, émettent davantage de suies.

On mentionnera encore que certains additifs métalliques ont une influence marquée sur la qualité de suie émise comme les métaux alcalino-terreux [2].

I-3-3) LES EMISSIONS PARTICULAIRES DES MOTEURS DIESEL :

On sait que la combustion dans un moteur diesel naît par auto-inflammation dans une ou plusieurs zones de la chambre où se trouvent réunies les conditions favorables de température, de pression ou de concentration nécessaire.

L'injection de carburant se poursuit ensuite dans un milieu où existe déjà une flamme. La combustion peut s'apparenter à une combustion turbulente diffusionnelle, avec des zones très pauvres en combustibles jouxtant des zones très riches.

Ces derniers, conséquence d'un brassage insuffisant entre l'air et le combustible sont à l'origine de la formation de suies et de l'émission de fumées à l'échappement. Les paramètres agissant sur les émissions des particules sont très compliqués, il y a les paramètres liés aux caractéristiques du gazole et ceux liés aux moteur lui-même[2].

Les moteurs à injection directe sont moins sensibles à la nature du carburant que les moteurs à préchambre. Dans les moteurs à préchambre, les émissions de particules dépendent de la composition chimique du carburant, en particulier de sa teneur en aromatiques et en composés naphthéniques.

Elles dépendent également de son intervalle de distillation : un accroissement de volatilité augmente la formation de suies.

Les hydrocarbures sont le reflet de temps de combustion relativement très court ; c'est à dire qu'ils n'ont pas le temps d'être complètement oxydés dans le cylindre du moteur, et ils se condensent sur les particules dans la ligne d'échappement.

Leur composition chimique moyenne est la suivante :

- *50 à 70% de composés paraffiniques.
- *10 à 20% de mono- aromatiques.
- *5 à 10% de composés polaires (oxygénés).
- *10 à 20% de composés polyaromatiques, avec des composés comme le fluoranthène, le pyrène, le benzo- pyrène, le benzo- anthracène [2].

I-3-4) FORMATION DES POLLUANTS PARTICULAIRES DANS LA COMBUSTION DES HYDROCARBURES :

La majorité des flammes de diffusion sont lumineuses quelque soit le combustible utilisé, la luminosité est dû à la présence de particules de carbone qui rayonnent fortement aux températures élevées prévalant dans les gaz de combustion.

Ces particules de carbone, formées au cours du processus de combustion, appartiennent à deux classes différentes :[2]

a) Celles formées en phase gazeuse sont dénommées « suies », ce sont elles par exemple qui confèrent la luminosité jaune aux flammes de gaz naturel ou de fuel domestique, ce sont elles également qui sont collectées à l'échappement des véhicules diesel.

b) Celles résultantes d'une pyrolyse en phase liquide du combustible sont dénommées « cénosphères »; ce sont elles qui contribuent majoritairement à la luminosité de flamme de fuel lourd, et qui constituent l'essentiel du poids des particules collectées dans les cheminées des foyers industriels opérant avec ce combustible.

On mentionne encore qu'on appelle cénosphère le résidu carboné final de la combustion des carbones. Ces derniers sont en effet constitués d'une part de matière volatile qui brûle en phase gazeuse, et d'autre part d'un produit carboné solide ou coke, qui brûle relativement lentement. Son oxydation, généralement incomplète, conduit à la présence d'imbrûlés solides dans les effluents de combustion [2].

Chapitre II

Les Composés Organiques

Les composés organiques sont des molécules qui peuvent contenir non seulement des atomes d'hydrogène et de carbone, mais aussi d'autres atomes, tel que O, N, Cl, F, O, S, etc.....et même des métaux et métalloïdes.

Ils représentent en milieu urbain de 5 à 30% de la masse des particules totales en suspension.

La nature des familles chimiques qui définissent la composante organique particulaire (COP) est d'une grande diversité, elles contiennent : les composés à caractère acide (acides gras, phénols) et basique (azoarènes), des aldéhydes, des cétones, des mercaptants des sulfures et des terpènes qui proviennent des réactions photochimiques des arbres et des plantes [3].

Ces composés existent aux cotés des hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) et des composés organiques volatils (COV) comme le benzène, le toluène,..... et enfin les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ces derniers sont aux plans quantitatifs et sanitaires les principales familles chimiques organiques associées aux particules.

La figure N° 2 représente une structure très simplifiée des principales catégories de composés organiques.

Les HAP émis par les sources de combustion fixes (fuel, charbon) et mobiles (véhicules à essence et diesel) constituent la classe la plus connue, même si elle ne représente que quelques pourcentages de la COP.

Les autres contaminants (HAM, COV, Terpènes) sont présents dans l'atmosphère à des teneurs plus élevées que celle des HAP [3].

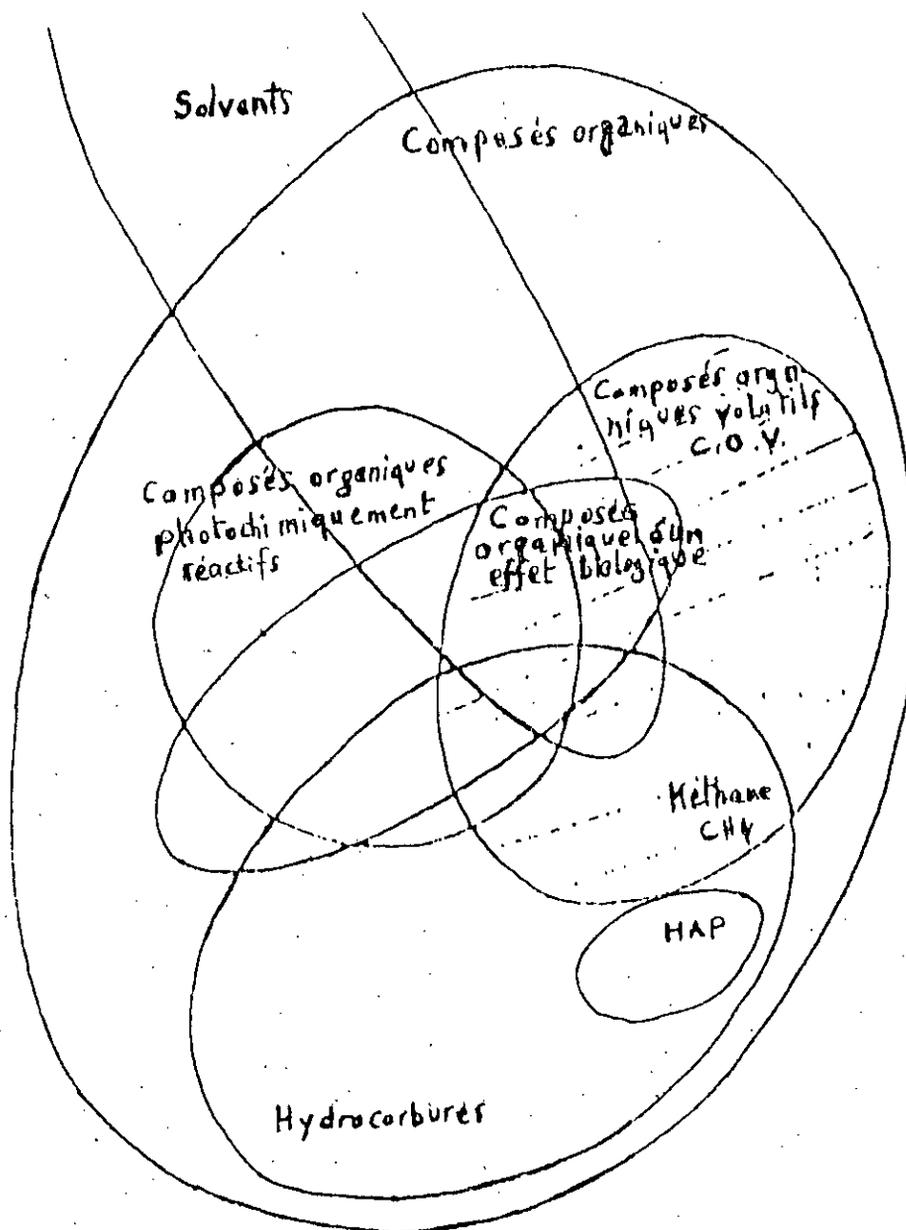


Figure N° 2 :Principales catégories de COV [3].

II-I) LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS :**II-1-1) DEFINITIONS ET CARACTERISTIQUES :**

Les composés organiques volatils (COV) sont des substances dont la tension de vapeur à la température ambiante est suffisamment élevée pour dire que ces composés soient pratiquement à l'état de vapeur.

Parmi ces composés organiques, certains sont photochimiquement réactifs dans l'atmosphère, et peuvent avoir des effets biologiques ou encore être odorants... etc. [3].

II-1-2) ORIGINE DES COV :

De très grandes quantités de COV sont émises dans l'environnement ambiant, surtout dans les pays industrialisés. L'utilisation des solvants, la production et la distribution d'essence, ainsi que les émissions des gaz d'échappement des véhicules émettent une importante quantité de COV dans l'atmosphère[3].

a) Rejets des solvants dans l'atmosphère :

Dans ce cas on distingue 3 modes de rejets :

*Les pertes directes au stade de la mise en œuvre des solvants ou au stade de recyclage, ces pertes se font par simple évaporation ou bien par entraînement dans les eaux usées.

*Les pertes indirectes : peintures, produits phytosanitaires.

*Les pertes récupérées sous forme de déchets liquides ou pâteux à base de solvants.

Les solvants rejetés dans les eaux usées rejoignent des stations d'épuration où le brassage favorise leur passage dans l'atmosphère [3].

b) Emission de COV par les transports :

Les émissions de COV dues aux transports proviennent essentiellement de la circulation automobile. Le tableau N° 1 représente les émissions de COV exprimées en g/km à l'échappement pour différents types de véhicules[3].

Type de véhicule	Centre ville
Véhicules particuliers à essence	2.80
Véhicules particuliers diesels	0.4
Véhicules utilitaires<6t	2.65
Véhicules utilitaires>6t	4

Tableau N°1 Emissions de COV exprimées en g/km à l'échappement[3].

En France par exemple on estime que $2865,4 \cdot 10^3$ tonnes de COV sont rejetés chaque année dans l'atmosphère. La répartition de ces émissions selon les secteurs d'activité sont représentés sur le tableau N° 2. [4].

Le transport routier est la principale source de COV (48.6% des émissions totales), suivit par le rejet des solvants (26.5%) [4].

Emetteurs	Quantité / an (milliers de tonnes)	% des émissions anthropogéniques
Production d'électricité, générale village et urbain	1,3	0,1
Combustion secteur commercial, institutionnel et résidentiel.	214,2	8,9
Combustion industrielle	7,3	0,3
Procédés industriels et artisanaux	100,1	4,2
Extraction et distribution des combustibles fossiles	122,5	5,1
Utilisation des solvants	635,6	26,5
Transport routier	1169,8	48,6
Autres sources mobiles, machinisme	121,8	5,1
Traitement et élimination des déchets	20,5	0,8
Agriculture	10,5	0,4
Total	2403,6	100
Nature	461,8	

Tableau N° 2 : Principales sources de COV en France en 1990 [4].

Beaucoup de COV dans l'air sont instables et réagissent en présence de la lumière solaire pour former des composés organiques secondaires. En se dégradant ils fournissent des espèces radicalaires libres qui participent à leur tour aux principales réactions de la chimie de l'atmosphère[5].

Dans la ville d'Edmonton au Canada, les concentrations moyennes de COV est de $132\mu\text{g}/\text{m}^3$ au centre ville et de $219\mu\text{g}/\text{m}^3$ en zone industrielle[5].

La valeur maximale est observée en hiver, ceci est du à l'utilisation du chauffage, durant le saison froide, donc des quantités importantes de COV sont rejetés dans l'atmosphère. En général les concentrations des COV sont plus élevées en site industriel qu'au centre ville [5].

II-1-3) ROLE DES COV DANS LA POLLUTION PHOTOCHIMIQUE :

L'association des COV, des NOX et de l'énergie solaire contribuent à la formation d'un smog photochimique.

Les réactions photochimiques produisent aussi bien l'ozone, le peroxyacetyl nitrate (PAN), et les acides, et peuvent être souvent plus inquiétants que les composés organiques émis initialement[3].

Le cycle normal de décomposition et de recombinaison de NO₂ sous l'effet de rayonnement solaire et de formation d'ozone est perturbée par la présence de COV. Cette perturbation est illustrée dans la figure N° 3.

Les composés organiques de formule générale R-C-H consomme NO pour redonner NO₂ et bloquer la consommation d'ozone. Pendant la journée, la concentration en O₃ augmente. Mais la nuit, il n'y a plus de production photochimique d'ozone, et l'ozone est consommé par le NO issu du trafic routier et les activités domestiques[3].

L'importance d'un COV particulier dans la formation d'ozone durant un épisode de pollution va dépendre de la vitesse avec laquelle il réagit pour former des espèces radicalaires libres (la cinétique de réaction qui est fonction du coefficient de la vitesse radicalaire (OH), et la quantité maximale d'ozone formée causée par sa réaction), le mécanisme réactionnel qui dépend de la nature des mécanismes de réaction de COV.

Les aromatiques sont moyennement réactifs dans la formation du brouillard photochimique[3].

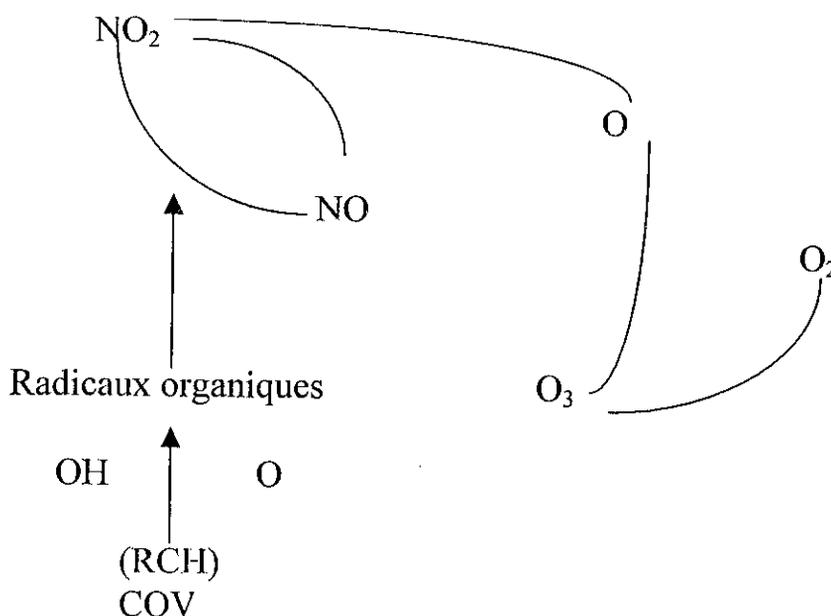


Figure N° 3 : perturbation du cycle normal de l’ozone par l’action des COV[3].

Les COV ont des réactivités différentes. Le tableau N°3 présente la réactivité de quelques COV par rapport à celle du méthane prise comme référence [3].

Composés	Réactivité relative au méthane
Méthane	1
Ethane	33
Benzène	180
Propane	270
Benzène	750
Propane	770
n – Hexane	790
p-Xylène	1530
o-Xylène	1750
m-Xylène	2920
1,2,3-triméthylbenzène	3100

Tableau N°3 : Réactivité de différents composés basée sur la réaction avec les radicaux OH [3].

II-2) ETUDE DES HYDROCARBURES :

Les hydrocarbures des aliphatiques aux polycycliques constituent les composés organiques les plus abondants dans l'atmosphère.

Par hydrocarbure, au sens où on l'entend en pollution atmosphérique, on considère :

*Des hydrocarbures légers appartenants aux trois classes habituelles : hydrocarbures acycliques et alicycliques, saturés ou non, hydrocarbures aromatiques. Ils vont du méthane, le premier terme, le plus abondant dans l'atmosphère, jusqu'au C_{12} et plus.

La volatilité de ces composés au-delà de C_{12} étant insuffisante pour qu'ils soient présents dans l'atmosphère, en quantité appréciable.

*Des hydrocarbures polycondensés polyaromatiques, du type du benzopyrène, du benzofluoranthène, etc. présents dans les suies noires qui accompagnent un certain nombre de combustions et qui se retrouvent dans l'atmosphère sous forme de particules sédimentaires ou en suspension [6].

Dans les atmosphères urbaines le nombre d'hydrocarbures détecté peut dépasser la centaine. La composition de ces COV est naturellement variable d'un site à un autre, mais les alcanes constituent la fraction majoritaire.

La composition des hydrocarbures volatils est : 38,6 % alcanes ; 12,6 % oléfine, 3,7 % acétylène, 33,7 % des aromatiques, et 11,4% autres composés chimiques[6].

Le benzène compte en moyenne pour 12,6% de la fraction aromatique tandis que le toluène contribue pour 35,4% et les espèces restantes pour 42%.

Les hydrocarbures appartiennent à différentes classes avec des propriétés spécifiques en ce qui concerne leurs origines, structures chimiques, les cinétiques de réaction, les potentiels de formation de l'ozone et du PAN, les rapports du mélange atmosphérique et les durées de vie atmosphériques [6].

Tous les hydrocarbures ont en commun la caractéristique de réagir avec le radical OH qui initie les réactions chimiques dans l'atmosphère.

Dans les atmosphères urbaines, les niveaux élevés d'hydrocarbures dans l'air ambiant peuvent être rencontrés exactement aux sources anthropogéniques c'est à dire à proximité des industries et des axes routiers. Ces sources peuvent être soit des sources fixes (industries qui utilisent des solvants ou produits chimiques) ou de sources mobiles (moyens de transport) [6].

II-2-1) LES HYDROCARBURES AROMATIQUES :

Les hydrocarbures aromatiques représentent une fraction significative de l'essence et des autres carburants aussi bien que les échappements des voitures. Les hydrocarbures aromatiques représentent selon les pays 35 - 45% de la masse totale du carburant [6].

Parmi les composés les plus abondants dans la phase aromatique d'un carburant on trouve le benzène 2 à 5%, le Toluène avec environ 12% et les xylènes qui représentent 13 à 15%. Un exemple de la composition d'un carburant commercial est donné dans le tableau N°4.

Constituant	%massique
Benzène	2.22
Toluène	12.84
Ethylbenzene	3.00
P- xylène	3.08
m- xylène	6.92
o- xylène	3.70
Isopropylbenzene	0.13.
n-propylbenzene	0.69
methyl - 1 ethyl-3 benzène	2.60
methyl - 1 ethyl - 4 benzène	1.18
methyl - 1 ethyl - 2 benzène	0.87
trimethyl 1,3,5 benzène	1.18
trimethyl -1,2,2 benzène	3.46
trimethyl - 1,2,3 benzène	0.65
indane	0.18
Diethyl -1,3 benzène	0.20
Methyl -1 n - propyl - 3 benzène	0.41
Methyl -1 n - propyl -4 benzène	0.28
Methyl -1 n - propyl -2 benzènes	0.13
Dimethyl - 1,3 ethyl -5 benzène	0.43
Dimethyl - 1,4 ethyl -2 benzène	0.25
Dimethyl - 1,3 ethyl - 4 benzène	0.23
Dimethyl - 1,2 ethyl -4 benzène	0.43
Tétramethyl - 1,2,4,5 benzène	0.22
Tétramethyl - 1,2,3,5 benzène	0.32
Methyl - 5 indane	0.08
Methyl - 4 indane	0.11
Total des aromatiques	45,70

Tableau N°4 : Composition en aromatiques d'un carburant commercial analysé par chromatographie gazeuse [6].

Des études ont montré que la fraction des aromatiques représente 20 à 40 % de la concentration des hydrocarbures totaux dans l'air ambiant.

Le premier terme de la famille des hydrocarbures aromatiques est le benzène, de structure cyclique et de formule globale C_6H_6 .

Dans le cas de la fixation, sur le cycle, de deux groupements C-H, il existe selon la position relative de ces derniers, trois isomères possibles que l'on appelle respectivement orthoxylène, métaxylène et paraxylène.

Enfin, il existe un ensemble très complexe d'hydrocarbures aromatiques constitué de plusieurs noyaux assemblés selon les formes les plus diverses.

Ces composés sont appelés polynucléaires aromatiques (PAN) ou mieux hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP).

Quelques composés simples (les BTEX) comportant un ou plusieurs groupements aliphatiques liés au noyau benzénique sont donnés dans le tableau N° 5.

Ces composés qui existent toujours à faible dose dans les produits de combustion des carburants contribuent de façon notable à la pollution [6].

Nom	Formule générale	Structure chimique
Benzène	C_6H_6	
Toluène	C_7H_8	
Ethylbenzène	C_8H_{10}	
o-Xylène	C_8H_{10}	
m-Xylène	C_8H_{10}	
p-Xylène	C_8H_{10}	

Tableau N°5 : Liste de quelques hydrocarbures aromatiques simples (BTEX) [6].

II-2-2) ORIGINE DES EMISSIONS ET CIRCONSTANCES DE FORMATION :

Les hydrocarbures légers proviennent de sources naturelles ou de sources anthropogéniques.

Parmi les premières, on doit considérer les zones géologiques intéressant les mines de charbon et les régions dans laquelle le sous sol renferme des gaz naturels et des huiles de pétrole.

On doit encore ajouter les terpènes, émis par certaines variétés de plantes ou d'arbres, et qui apportent une contribution non négligeable aux hydrocarbures naturels présents dans l'atmosphère [6].

a) Les sources fixes :

Elles comprennent les processus suivants :

*pertes aux remplissage des réservoirs de carburant à la station service (2%).

*L'industrie pétrolière : elle contribue à 3%des pertes par évaporation dans ses unités de distribution et à 3% durant les opérations de raffinage et de stockage.

*Les industries qui utilisent les solvants organiques qui, émettent beaucoup d'hydrocarbures ou de leurs dérivés(40%).

L'industrie pharmaceutique, du caoutchouc et des matières plastiques, et surtout celle des peintures, des vernis et des laques sont responsables de l'émission de grandes quantités de solvants.

Les dispositifs de combustion de charbon, et surtout de combustibles liquides, émettent des quantités variables d'hydrocarbures.

En ce qui concerne les hydrocarbures polyaromatiques ; ils se forment dans toutes les combustions accompagnées de la formation de suies noires.

Ces hydrocarbures sont en effet, extrêmement résistants à l'oxydation, même à température très élevée (700 à 800 °C) et se retrouvent adsorbés à la surface des particules solides des envols provenant des fours ou des chaudières dont la combustion est mal réglée [6].

b) Les sources mobiles :

Elles sont constituées exclusivement par les différents modes de transport.

b-1) Pour les moteurs à essence on distingue quatre sources d'émission d'hydrocarbures :

- Des pertes par évaporation au niveau du carburateur, principalement dans la demi- heure qui suit l'arrêt du moteur, lorsque le carburateur se réchauffe sous le capot, au voisinage du moteur encore chaud.

- Des pertes par évaporation en provenance du réservoir du carburant, celui-ci devant nécessairement permettre l'écoulement normal du carburant dans la pompe et, de là, dans le carburateur[6].

Ces pertes représentent 10% des pertes totales d'hydrocarbures dans l'atmosphère.

- Des pertes par les gaz du carter : le mélange carburé (air- carburant) trouve un passage dans la chambre de combustion et passe dans le carter et , de là, dans l'atmosphère.

- Les gaz d'échappement des moteurs renferment des quantités appréciables d'hydrocarbures. ils proviennent du fait que la combustion n'est pas complète dans le cylindre. Ce sont principalement ces hydrocarbures que l'on qualifie « d'imbrûlés ».

La quantité d'hydrocarbures émise par les gaz d'échappement est variable et dépend principalement du mode d'utilisation du moteur. C'est pendant la phase dite de décélération que les quantités sont plus importantes.

b-2) Pour les moteurs à allumage par compression, les émissions d'hydrocarbures sont relativement faibles ; les pertes par évaporation sont quasi nulles du fait de la très faible volatilité du gazoile, et les hydrocarbures provenant des gaz d'échappement sont surtout des produits de craquage du carburant qui ont échappé à la combustion [6].

Les pertes par carter sont négligeables, car dans les moteurs diesel le carburant n'est injecté dans la chambre de combustion qu'à la fin de la phase de compression [6].

II-3) LES HAP :

II-3-1) DEFINITION :

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés qui existent dans la phase organique, soit sous forme gazeuse, soit libérés ou adsorbés sur les particules de suies.

Les HAP émis par les sources de combustion fixes (fuel, charbon) et mobiles (véhicules à essence et diesel) constituent la classe la plus connue, même si elle ne représente que quelques pourcentages de la composante organique liée aux particules [7].

II-3-2) ORIGINE DES EMISSIONS DES HAP :

Les HAP sont répandus dans l'atmosphère en provenance des gaz d'échappement des véhicules automobiles, des chauffages, de la fumée du tabac, de tous les phénomènes nécessitant une utilisation d'énergie, avec production de suies et de goudrons.

Ils sont aussi d'origines naturelles dans les zones non industrialisées en grande quantité lors de feux de forêt ou de brousse [7].

II-3-3) CHIMIE DES HAP :

Le comportement physico-chimique des HAP est mal connu, néanmoins on sait qu'ils jouent un rôle important dans la chimie de l'atmosphère et ayant une place importante, malgré leurs faibles concentrations.

A l'émission, les HAP sont présents quasi exclusivement sous forme gazeuse, mais les conversions gaz-particules sont rapides à haute température. La répartition gaz-particules est très dépendante de la température et de la masse moléculaire des HAP.

Ainsi les composés comportants cinq cycles et plus sont principalement adsorbés sur des particules ; celles-ci ont des tailles inférieures à $3\mu\text{m}$ et près de 80% des HAP sont présents sur des particules inférieures à $0.8\mu\text{m}$. ils constituent donc une fraction respirable importante [8].

Les composés légers (2 et 3 cycles) restent à l'état gazeux, même à basse température.

On trouve aussi des HAP adsorbés sur des oxydes métalliques d'origine anthropogéniques et des composés d'origine terrestre comme les aluminosilicates, dans ce dernier cas l'adsorption se produit dans les panaches par brassage des HAP gazeux et des aérosols.

La figure N°4 illustre une représentation schématique des transformations physico-chimiques subies par les HAP [8].

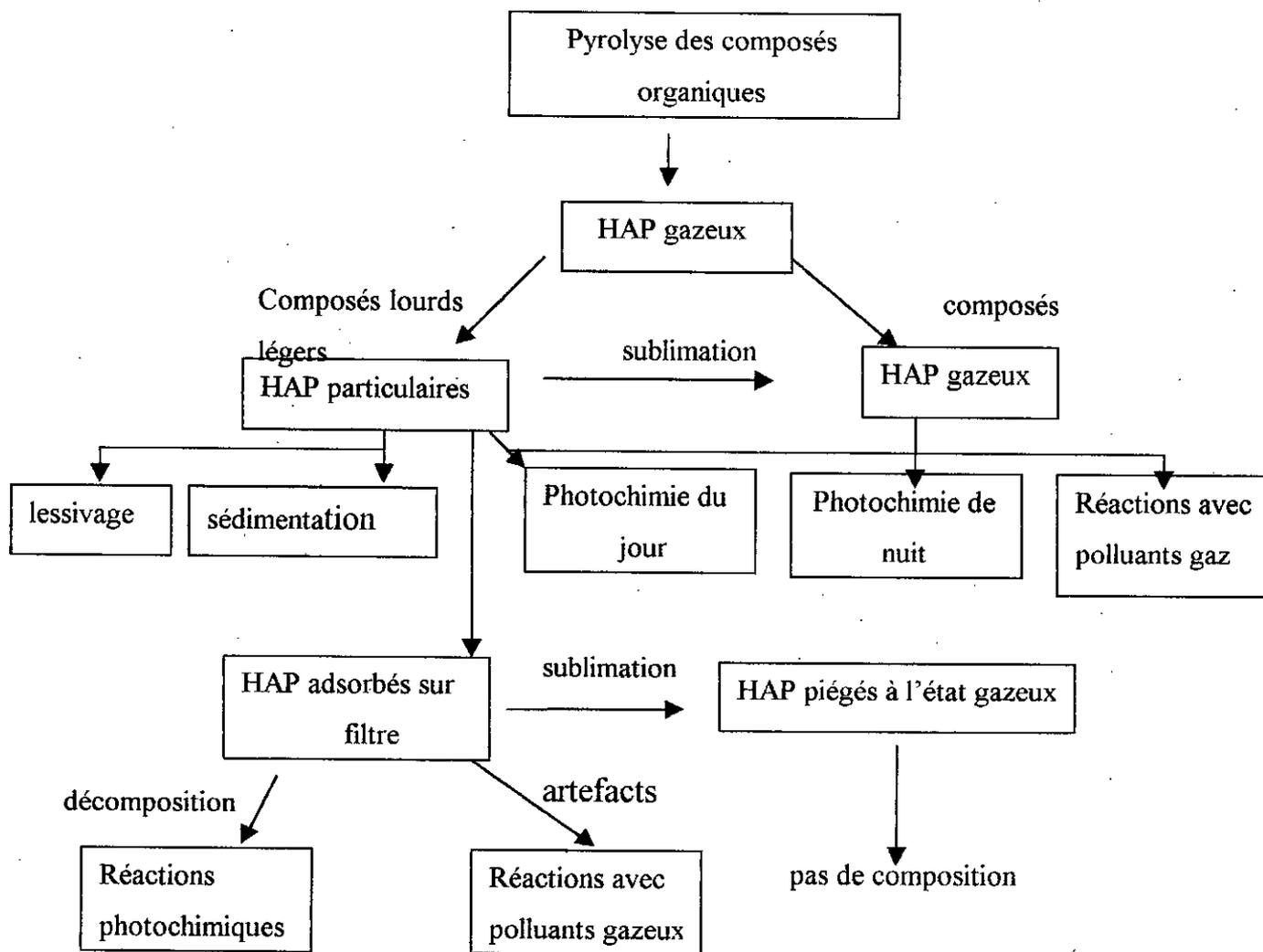


Figure N°4 : Transformations physico-chimiques des HAP [8]

Les modes de disparition des HAP sont beaucoup plus limités, les HAP étant totalement insolubles dans l'eau, le transfert gaz - liquide est quasi impossible, seuls les phénomènes de photoxydation du jour et celui de l'obscurité semblent intervenir [8].

II-4) LES HAM - CAS DES BTEX :

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) sont les contaminants majeurs de la phase volatile des atmosphères urbaines.

La composition en HAM, benzène et alkylbenzène, est moins complexe ; les teneurs en benzène, toluène, ethylbenzène, xylènes, ethyltoluènes et trimethylbenzene contribuent pour plus de 80% à celles de l'ensemble de la famille.

Les teneurs et la composition en HAM sont peu modifiées au cours des saisons. La somme des valeurs médianes pour benzène, toluène, ethylbenzene, o-/m-/p- xylène, 3- et 4-ethyltoluènes et 1,2,4 trimethylbenzene est de 48 et 55 $\mu\text{g.m}^{-3}$ respectivement en automne et en hiver dans la même année au centre de Paris [9].

II-4-1) ETUDE DES BTEX :

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques sont principalement représentés par le benzène, toluène, ethylbenzène et le m-/ p-/o-xylènes, ils sont appelés les composés BTEX, et représentent plus de 70 % des aromatiques d'un carburant.

L'importance de l'étude des BTEX est liée au fait que :

- Ils sont essentiellement originaires des mêmes sources anthropogéniques, avec une grande fraction provenant des émissions du trafic routier.
- Le seul processus considérable de dégradation atmosphérique est réalisé grâce à leur réaction avec OH, durant la journée.
- Leur vitesse de réaction avec OH couvrent relativement un large spectre s'étendant de faible réactivité du benzène au m- xylène qui montre des vitesses de réaction comparables à celles des alcènes [9].

- Quelques BTEX – aromatiques (toluène et m-xylène) sont des espèces importantes en ce qui concerne leur pourcentage du mélange atmosphérique urbain et leurs concentrations.

Ensemble avec les alcènes ils produisent des potentiels élevés de formation de l'ozone et du PAN.

Jusqu'à 30% de l'ozone produit dans les zones urbaines est attribué à l'impact des BTEX, particulièrement les isomères du xylène qui peuvent convertir (transformer) une importante quantité de NO et NO₂ [9].

La durée de vie du benzène est 10 jours et celle du toluène est de 1 à 2 jours.

Les BTEX représentent 1/3 des hydrocarbures non méthanique totaux dans l'air ambiant, ce qui présente un bon indicateur pour l'étude des hydrocarbures.

II-4-2) IMPLICATION PHOTOCHEMIE DES BTEX :

Les BTEX proviennent presque des mêmes sources anthropogéniques, et sont exposés aux mêmes effets de dilution, et ils sont connus par leur voie de dégradation atmosphérique et par la réaction avec le radical OH.

Les constantes de vitesse (K_{OH}) pour la réaction en phase gazeuse du OH à 298K et 760 torr, avec m-xylène est $23.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et avec le propane elle est de $26.3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Les constantes de vitesse de ces hydrocarbures pour les réactions en phase gazeuse avec le OH et le O₃ sont données dans le tableau N°6.

Composé	$K_{OH} \cdot 10^{-12}$ ($\text{cm}^3/\text{mol s}$)	$K_{O_3} \cdot 10^{-18}$ ($\text{cm}^3/\text{mol s}$)
Benzène	1.23	-
n-Hexane	5.61	-
Ethylbenzene	7.1	-
m-Xylène	23.6	-
1-Hexene	37	11.7
Limonene	170	640

Tableau N° 6 : Réactivité de quelques hydrocarbures [9].

Les rapports de BTEX peuvent représenter un bon indicateur pour décrire l'activité photochimique à l'intérieur d'une grande banlieue.

Au centre ville, les rapports suivants entre les produits ethylbenzene / m-xylène et benzène /m-xylène augmentent pendant la journée, ce qui est un révélateur des influences photochimiques [9].

Les processus photochimiques peuvent être reflétés par les rapports ethylbenzene/m-xylene puisque les deux composés émanent de mêmes sources avec presque les mêmes quantités, donc ils fournissent un bon outil pour l'estimation de l'âge des hydrocarbures [9].

Il y a une bonne relation entre les composés aromatiques et le NO₂ en banlieue. En centre ville les BTEX suivent les variations diurnes des polluants primaires tel que NO et CO [9].

II-4-3) TENEURS MESUREES :

En moyenne , dans les banlieues la quantité totale de BTEX est seulement 20% des valeurs en centre ville. Mais les valeurs de pointe en banlieue peuvent quand même atteindre presque 50% des valeurs moyennes en centre ville.

Les rapports Toluène / benzène, bien que légèrement différents aux deux sites (centre et banlieue) sont une gamme type dans toutes les atmosphères urbaines.

Ce rapport est souvent utilisé comme un substitut pour les émissions du trafic, puisque ce rapport est spécifique aux pertes par les échappements des véhicules et aux pertes par évaporation pendant l'alimentation des véhicules. Il dépend de l'essence utilisé et les conditions de conduite.

Les rapports du Toluène / benzène pour le trafic urbain sont de 1.5 à 3.0, pour les pertes par évaporation elles sont de 2.7 à 4.0 [9].

Pendant la nuit il n'y a pas de perte significative de composés aromatiques par manque de OH. De plus ,les pertes des dépôts secs sont négligeables pour les aromatiques.

Dans les zones suburbaines, il n'y a pas de pic le matin (heure tôt), mais à midi un pic large de toluène développe presque les mêmes niveaux que ceux observés au centre ville à la même heure[9].

A titre illustratif nous présentons en tableau N°7, la distribution des teneurs observées à Paris durant les deux périodes hivernales et automnales[10].

Les concentrations de toluène et de xylènes, composés majoritaires, contribuent respectivement pour 35 et 21% de la concentration totale des HAM, aussi bien en automne qu'en hiver, les teneurs maximales sont deux à trois fois supérieures à celles des teneurs médianes [10].

Composé($\mu\text{g m}^{-3}$)	Val min.	Val max.	Moyenne(*)
Benzène	4	29	9.6
Toluène	9.7	55	23.4
Ethylbenzene	< 3	10	2.8
M+p xylene	<3	21	10.5
O xylene	<3	9.9	1.1

Période automnale : 21/09 au 02/10/87

Composé($\mu\text{g m}^{-3}$)	Val min.	Val max.	Moyenne(*)
Benzène	0.8	23.0	9.3
Toluène	8.0	58.5	19.8
Ethylbenzène	1.3	10.0	3.9
M+p xylène	3.1	23.0	9.3
O- xylène	1.1	8.3	3.3

Période hivernale 11/02 au 20/03/88

(*) : La moyenne est calculée sur la base du nombre de prélèvements.

Tableau N°7 : Distribution des teneurs observées à Paris [10].

Les niveaux de sécurité du benzène atmosphérique ne sont pas bien établis, mais dans plusieurs pays, les normes du benzène sont : $10 \mu\text{g m}^{-3}$ et peut être moins [10].

II-4-4) COMPARAISON DES TENEURS MESUREES AU CENTRE VILLE ET EN BANLIEUE :

Globalement, les teneurs moyennes en HAM sont respectivement 2 fois plus faibles (pour les HAP, 5 fois plus faibles) dans les sites de type semi rural que dans ceux situés en tissu urbain.

A Paris, dans un environnement situé à proximité de la source automobile les niveaux d'exposition sont 10 à 15 fois plus élevés pour les différents indicateurs appartenants aux familles des HAM et HAP.

Les teneurs moyennes observées dans l'agglomération Parisienne (G^{de} banlieue, semi – rural, proche banlieue- urbain, Paris centre) sont données dans le tableau N°8 [10]. Les prélèvements sont effectués entre octobre 1986 et juin 1988.

Composé ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Banlieue		Paris	
	A (n=23)	B (n=20)	C (n=60)	D (n=6)
Benzène	2.7	5	9,4	37
Toluène	9	17	21	84
Formaldehyde	8	7	15,2	11
Benzo(a)pyrene	0.2 (*)	1.2 (*)	2,6	3,0

A : Grande banlieue- semi rural.

B : Proche banlieue- urbain.

C : Paris :site de Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris (LHVP).

D : Paris- place Clichy.

n : nombre de prélèvement (pendant 24 h) pour HAM.

Tableau N° 8 : Teneurs moyennes dans différents sites de la région Parisienne [10].

La pollution par les BTEX diffère d'un pays à un autre en fonction du climat et du mode de vie. Le tableau N°9 nous montre les différences dans les teneurs des BTEX dans quatre pays différents.

On remarque qu'en centre ville de Rome les teneurs des composés sont très élevées, contrairement au Canada où les teneurs sont faibles [5],[10].

Composé Concentration($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Canada (banlieue)	Villes Américaines	Rome (Centre ville)	Paris
Benzène	3.38	23	35.5	22
Ethylbenzene	-	9	17.6	6
Toluène	7.09	36	99.7	36
Xylènes	6.5	22	79.7	20

Tableau N° 9 : Teneurs des BTEX dans des pays différents [10].

Dans l'atmosphère d'un centre ville, l'évolution journalière des HAM est dépendante du trafic routier. Les teneurs maximales sont toujours observées lors de trafic intenses, les concentrations de toluène sont susceptibles de dépasser $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Il est admis que la concentration en radicaux libres OH conditionne la réactivité des HAM, mais notons que les teneurs des espèces les plus réactives (triméthylbenzene, xylènes) diminuent notablement en périodes d'activité solaire intense.

Au centre ville de Paris, la distribution des HAM présente une grande similitude avec celle observée en moyenne pour l'ensemble des villes américaines étudiées [10].

Chapitre III

Contribution du Trafic Routier

L'automobile reste une nuisance atmosphérique essentielle dans les centres urbains. Ce phénomène est particulièrement sensible le long des axes les plus fréquentés ou dans les rues " canyon " en raison de la topographie peu favorable à la dilution des polluants.

L'inventaire des polluants d'origine automobile montre une grande diversité de familles chimiques. La pollution atmosphérique provient non seulement des gaz d'échappement mais aussi de l'évaporation des carburants (réservoir et moteur de véhicule, poste de distribution), de l'usure des organes mécaniques, des pneumatiques et enfin, de la remise en suspension des particules provoquée par le flux de véhicules [11].

Les polluants à risque sont :

- Les HAP, qui sont loin de se réduire en benzo(a)pyréne.
- Les HAM principalement le benzène et le toluène.
- Les particules de diesel de 0,003 à 10 µg qui sont des vecteurs d'hydrocarbures cancérigènes.

Les particules émises essentiellement par les moteurs diesels dont les plus grosses sont désagréables (fumées , salissures) et les plus fines fortement suspectées d'être cancérigènes [11].

III-1) FACTEURS D'EMISSION :

La richesse du mélange carburé, définie par le rapport de la quantité d'essence et de la quantité d'air introduites dans le moteur à un instant donné, joue un rôle primordial.

Les concentrations en hydrocarbures varient de la façon suivante :

*En mélange riche, la combustion est incomplète par manque d'air, ce qui se traduit par des émissions importantes d'hydrocarbures.

*En mélange stœchiométrique, la combustion est complète ,les émissions en hydrocarbures sont très faibles [11].

*En mélange pauvre ou très pauvre, sans artifice de turbulence dans le cylindre, la combustion est très difficile, donc il y a beaucoup d'hydrocarbures à l'émission.

Pour les hydrocarbures, la contribution des transports serait proche de 30%.Cependant dans les rues, 80% du benzène proviendrait des véhicules [11]

III-2) INFLUENCE DES PROPRIETES DES CARBURANTS SUR LES EMISSIONS :

La qualité des carburants joue un rôle important sur les émissions, essentiellement par le fait que le rapport air/carburant peut être modifié par une variation de leurs caractéristiques physico-chimiques pas toujours compensée par un réajustement des paramètres moteurs.

Les carburants sont en général caractérisés par plusieurs propriétés ou caractéristiques physiques, chimiques et d'utilisation dont les plus importantes sont, pour les carburants essence et diesel : la densité, la volatilité, l'indice d'octane (essence) et d'indice de cétane (diesel), teneurs en additifs, taux d'aromatiques[11].

***Effet du taux d'aromatiques :**

Les hydrocarbures aromatiques ont un indice d'octane reaserch octane number(ROK) >100 et un indice d'octane moteur octane number(MON) >90.

L'addition de fractions aromatiques est un moyen employé dans le raffinage pour atteindre les niveaux de résistance au cliquetis requis par les carburants modernes.

Cette tendance à accroître les teneurs en aromatiques des carburants se renforce actuellement avec la perspective de la généralisation des carburants sans plomb. En effet, on trouve en raffinerie des aromatiques à meilleur marché que des paraffines ramifiées fabriquées par isomérisation ou alkylation. Seul le benzène par suite de sa toxicité se trouve limité légalement à moins de 5 % [11].

En plus, les aromatiques présentent un rapport C/H plus élevé et donc une densité plus importante. Cet effet reste peu sensible mais leur chaleur de combustion volumique plus forte augmente la température de combustion et par conséquent le niveau des NO_x émis .

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

Notons que les polluants émis sont influencés par le réglage des moteurs, car ces derniers agissent sur les mécanismes de la formation ou de leur destruction avant la sortie des gaz d'échappement dans l'atmosphère [11].

III-3) CONCENTRATIONS MOYENNES OBSERVEES :

Les émissions en kilomètre parcouru augmentent avec le régime légèrement pour le hydrocarbures, moyennement pour le CO, et en de très fortes concentrations pour Nox.

Les gaz d'échappement des véhicules, à l'émission, renferment jusqu'à 10⁻³ g/l d'hydrocarbures imbrûlés, voire d'avantage. C'est pendant la phase de décélération que les émissions sont les plus abondantes.

Les hydrocarbures qui s'échappent sans avoir été attaqués par l'oxygène dans les cylindres n'ont pas exactement la même composition que ceux qui proviendraient de la vaporisation de l'essence, car ils ont pu subir un certain "cracking" pour avoir été portés à haute température, même pendant un temps bref.

Le tableau N° 10 montre les mesures effectuées visant à estimer l'ordre de grandeur des émissions produites par le trafic routier pour deux polluants organiques très dangereux pour la santé de l'homme, c'est à dire, le benzène et toluène et la charge polluante totale due aux hydrocarbures [12].

Chapitre IV

Effets des composés Organiques

Composé	Emission (g/km)	
	Véhicules légers Essence(<2.5t)	Véhicules utilitaires Diesel(>3.5t)
Benzène	0.08 - 0.15	0.001 - 0.005
Toluène	0.1 - 0.6	0.01 - 0.02
COV	1 - 6	0.6 - 6

Tableau N° 10 : Emissions produites par le trafic routier [12].

On remarque que la contribution globale des émissions de benzène et toluène des véhicule lourds (diesel) est négligeable par rapport à celle des véhicules à essence (légers). Au contraire pour les COV on remarque que l'émission est légèrement variable pour les deux types de véhicules [12].

En France, les COV dues au transport représente $1,02 \cdot 10^6$ t/an , ce qui représente 82% de l'ensemble de émissions. Les résultats sont donnés dans le tableau N°11. [13]

Source	T /an(milliers)	%
Gaz d'échappement	839.96	81.9
Evaporation Réservoir- carburant	139.17	13.6
Remplissage des réservoirs	33.75	3.3
Autres modes de transport	12.39	1.2
Total	1025.27	100

Tableau N°11 : Emissions de COV dues aux transport en France [13].

On constate que l'évaporation et le remplissage des réservoirs interviennent pour plus de 170 milles tonnes de COV, par contre les émissions dus aux véhicules sont 6 fois plus importantes [13].

IV-1) NOCIVITE DE LA PHASE PARTICULAIRE :

Sur le plan biologique, l'accessibilité aux différents niveaux de l'appareil respiratoire des particules atmosphériques dépend largement de leur granulométrie. Selon leurs tailles, elles y pénètrent plus ou moins profondément.

Les particules les plus grosses, de diamètre moyen supérieur à 10 μm sont retenues par filtration et impaction au niveau du nez et des voies aériennes supérieures, elles en sont éliminées et éventuellement dégluties [14].

Dans ce dernier cas, elles sont susceptibles de contribuer, selon leur nature, à une adsorption digestive non négligeable de facteurs toxiques.

Les particules de diamètre compris entre 2 et 10 μm se déposent selon d'autres mécanismes (impaction et interception) au niveau de l'arbre trachéo-bronchique d'où elles pourront, en général être éliminées par la toux.

Au niveau des voies aériennes terminales et des alvéoles, les particules les plus petites (< 3 μm) se déposent en partie par sédimentation et diffusion, car la vitesse du courant aérien est quasiment nulle, elles peuvent être alors phagocytées par les macrophages [14].

IV-2) EFFETS DES COMPOSES ORGANIQUES :

La pollution de l'air ne se limite pas au SO_2 , aux particules et aux NO_x . Les composés organiques, volatils ou liés aux particules en suspension exercent eux aussi des effets néfastes sur la santé.

Grâce aux études menées en milieux professionnels, les composés organiques apparaissent comme des agents toxiques et, pour certains d'entre eux, cancérogènes. Ils sont responsables d'une nuisance olfactive (la plupart des composés odorants sont des COV), et présentent un risque de cancer [4].

Les COV de l'air ambiant peuvent contribuer aux risques de cancers en plein air. Des études aux USA ont montré que les COV représentent 35 à 55 % de risques de cancers en plein air dans tout le pays .

Le tableau N°12 nous donne les concentrations des COV et les risques de cancers en Edmonton (Canada) [5] .

Composés	Risque unitaire ($\mu\text{g m}^{-3}$) ⁻¹	Conc. moy en Ville ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Conc. moy. en zone indus. ($\mu\text{g m}^{-3}$)
1,3-butadiene	$2.8 \cdot 10^{-4}$	0.51	0.16
benzène	$8.3 \cdot 10^{-6}$	3.38	2.60
carbone tétrachloride	$1.5 \cdot 10^{-5}$	0.69	0.22
chloroforme	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.11	0.10
1,2-dichloromethane	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.04	/
dichloromethane	$4.7 \cdot 10^{-7}$	0.73	0.58
tetrachloroethylene	$5.8 \cdot 10^{-7}$	0.43	0.13
styrène	$5.7 \cdot 10^{-7}$	0.26	0.16
trichloroéthylène	$1.7 \cdot 10^{-6}$	0.08	0.06

Tableau N°12 : Concentrations de COV et leur risque de cancer [5].

Les facteurs de risque unitaire sont définis comme étant l'estimation de la probabilité qu'un individu développera un cancer lorsqu'il est exposé sa vie entière à un polluant à une teneur dans l'air ambiant de $1 \mu\text{g m}^{-3}$ [5].

IV-3) EFFETS DES HAM SUR LA SANTE :

A fortes concentrations, le benzène et ses homologues supérieures, toluène et xylène, se caractérisent par les mêmes effets aigus : Une atteinte du système nerveux central avec fatigue, céphalées, des vertiges, une irritation des voies respiratoires, conjonctives oculaires, et des dermatoses d'irritation.

Une exposition chronique au benzène, à des niveaux supérieurs à $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, induit une diminution des lignées sanguines concernant les globules blancs (leucopénie), les globules rouges (anémie) ou les plaquettes (thrombocytopenie). Ces manifestations sont réversibles après arrêt de l'exposition au risque [4].

Si le benzène, le toluène et le xylène sont à l'origine du « syndrome psycho-organique » qui se traduit par des troubles de la mémoire, de la concentration et de la diminution des performances intellectuelles, seul le benzène est hématotoxique.

Concernant le benzène, Selon l'Organisation mondiale de la santé : l'exposition à $1\mu\text{g}/\text{m}^3$, 24 heures sur 24, pendant 70 ans , d'un million de personnes est susceptible d'induire un excès de 10 décès par leucémie.

A Paris, les niveaux ambiants de benzène en milieu urbain sont de l'ordre de quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($6\mu\text{g}/\text{m}^3$) . A proximité du trafic automobile ou dans des parkings et tunnels, ces teneurs peuvent atteindre 10 à $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ [4].

IV-4) EFFET DES HAP :

L'incidence des HAP sur la santé des populations dans le domaine de l'environnement et dans celui des personnes travaillant au voisinage des émissions de HAP est une préoccupation de tout les spécialistes et surtout les hygiénistes.

Des expérimentations biologiques ont prouvé leurs propriétés génotoxiques, mutagènes et cancérigènes sur les animaux et probablement sur l'homme.

Des enquêtes épidémiologiques ont établi une relation éventuelle avec une fréquence de cancers. Six des HAP présents dans les effluents automobiles sont classés comme des cancérigènes probables pour l'homme. Ce sont benzo(a)pyréne, benzo(a)anthracene, dibenz(a,h) anthracène ou comme des cancérigènes possibles pour l'homme benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, Indeno(c,d) pyrene) [15] .

Le bureau Europe de l'organisation mondiale de la santé (OMS), utilisant le benzo(a)pyrene comme indice des mélanges de HAP, a proposé un indice de risque unitaire de cancer respiratoire de $8.7 \cdot 10^{-3}$ ng de benzo(a) pyrene par m^3 d'air [16].

Cet indice signifie qu'environ 9 personnes sur 100000 pourraient présenter un cancer respiratoire si elles étaient exposées durant leur vie, à une concentration moyenne de 1 ng de B(a)P par m³ d'air.

Mais l'attitude générale admise étant de ne pas reconnaître l'existence de seuil pour les composés cancérigènes, toute réduction de l'exposition de la population aux effluents automobiles et aux HAP ne peut être que bénéfique sur le plan de la survenue de cancer [16].

Chapitre V

Prélèvements et Analyses des HAM et des TSP

L'étude de composés organiques et des particules en suspension dans l'air ambiant exige le passage par les étapes suivantes :

- Le prélèvement ou l'échantillonnage.
- L'extraction des composés collectés.
- L'analyse des échantillons.

V-1) LE PRELEVEMENT :

Le prélèvement des HAM et des particules en suspension contenus dans l'atmosphère comprend plusieurs aspects et conditions.

V-1-1) CRITERES DE CHOIX DES CONDITIONS DE MESURES

Les conditions de mesure doivent être adaptées non seulement, aux contraintes réglementaires mais aussi tenir compte des effets sanitaires prévisibles des différents contaminants mesurés.

Il est important d'évaluer l'exposition intégrée (durée de prélèvement de l'ordre de la journée ou de la semaine), du fait que les effets redoutés se manifestent à moyen ou à long terme.

Des considérations techniques et financières conditionnent également la métrologie, en raison de contraintes méthodologiques (représentativité du prélèvement, sensibilité et spécificité de la mesure) et des caractéristiques techniques des appareils actuellement commercialisés [7].

V-1-2) CRITERES DE CHOIX DES SITES DE PRELEVEMENT :

Il convient de sélectionner plusieurs sites représentatifs des environnements que fréquente le citadin au cours de son activité quotidienne.

Les sites de prélèvement correspondent à des stations de mesure représentatives des zones habitées ou de proximité. Ils sont choisis selon des critères d'impact sanitaire, ceux de moyenne proximité correspondent à des zones de fortes densités de population résidente ou de passage, ceux de forte proximité sont implantés dans des zones d'exposition maximale et enregistrent les valeurs les plus élevées auxquelles seul un faible échantillon de la population est exposé (gardien, agents de voirieetc.).

D'un site à l'autre, différents facteurs liés aux émissions (intensité du trafic, nature des véhicules ...), à la topographie et à la ventilation du site influencent qualitativement et/ou quantitativement la contamination atmosphérique.

Dans le cas de l'Algérie, le climat et le mode de vie social font que les sites de proximité correspondent en général à des zones de fortes densités de population de passage, riverains et résidents et sont de ce fait représentatifs de l'exposition moyenne de la population.

V-1-3) TYPES DE PRELEVEMENT :

A) PRELEVEMENT DES PARTICULES EN SUSPENSION (TSP) :

Pour chaque intervalle de diamètre on peut spécifier un type de prélèvement qui se fait avec ou sans fractionnement granulométrique, ce qui donne lieu à trois catégories :

- Le prélèvement sans coupure granulométrique spécifique.
- Le prélèvement avec coupure granulométrique.
- Le prélèvement avec fractionnement granulométrique.

Dans la méthode de prélèvement sans coupure granulométrique on distingue la méthode de prélèvement à forts débits.

Dans cette méthode on utilise l'appareil développé au cours des années 1970 par l'environnement protection agency (EPA) qui est appelé High Volume Sampler (HVS) et qui a un débit d'aspiration entre 60 et 100 m³/h.

Il est utilisé pour la rétention des particules en suspension en quantité importante. Il nous permet de limiter la durée de prélèvement à 24 h pour les particules très fines et de recueillir une grande masse de particules [17].

Pour les prélèvements avec coupure granulométrique, l'appareil est muni d'une tête qui ne capte que des particules dont le diamètre est inférieur à une valeur fixe. Les plus commercialisés sont conçus pour capter les particules de diamètre inférieur à 10 µm (particulate matter 10 ou PM₁₀).

Il y a aussi la méthode de prélèvement avec fractionnement granulométrique, ils sont utilisés pour séparer plus finement les particules de diamètre compris entre 2,5 et 10 μm et celles de diamètre inférieur à 2,5 μm .

Le captage des particules se fait sur des filtres.

Le choix des filtres pour la collection des particules est très important, il dépend de plusieurs conditions :

- * Une efficacité de collection au moins 99% pour les diamètres égaux à 0,3 μm et plus.
- * Une hygroscopicité faible.
- * Un taux d'impureté aussi faible que possible pour éviter les interférences dans l'analyse quantitative.

Le choix du filtre qu'on utilise, tient compte de la taille des particules à collecter [17].

Plusieurs types de filtres sont actuellement commercialisés :

- Les filtres en fibres de verre :

Ils sont adaptés aussi bien pour les prélèvements à forts débits que ceux à faible ou moyen débit.

L'hygroscopicité des filtres en fibre de verre est faible, la teneur d'humidité est de 0,1 à 0,5%. Ils ont une efficacité de collection de 99,9% pour les particules de diamètre supérieur 0,3 μm .

Leur inconvénient majeur provient du fait qu'ils contiennent des éléments métalliques à des teneurs variables qui interfèrent dans le cas de l'analyse des métaux lourds [17].

- Les filtres à membranes :

Ce sont des filtres nitro-cellulose ou acétate et de cellulose qui sont solubles dans les alcools et les éthers. On peut donc dissoudre des filtres dans l'acétone et récupérer totalement les particules après évaporation du solvant organique.

Les filtres à membranes les plus utilisés pour la collecte des particules ont une porosité de 0.8µm, ces filtres sont plus hygroscopiques que les filtres en fibre de verre, et présentent l'avantage d'avoir des teneurs extrêmement faible en éléments métalliques.

Leur inconvénient est qu'ils présentent une forte perte de charge dans les HVS et donc inutilisables.

Avec les deux types de filtres (filtre à fibre et filtre à membrane) on recueille avec une bonne efficacité même les très fines particules.

Si l'objectif consiste à étudier la matière organique, les filtres à utiliser sont les filtres en fibre de verre [17].

B) PRELEVEMENT DES HAM :

Le prélèvement des HAM qui sont des composés volatils nécessite des techniques spécifiques et appropriés pour ce genre de composés.

L'efficacité de collecte est fortement influencée par les vitesses et les directions du vent, par le débit d'aspiration ainsi que la position du dispositif de captage.

Le piégeage des HAM peut être réalisé :

- Dans des tubes d'adsorption.
- Dans des canisters (boîtes) .

B-1) PIEGEAGE DANS DES TUBES :

Ces tubes sont remplis d'adsorbant poreux tel que Porapak Q, Tenax-TA, charbon actif ou carbosieve S. L'adsorption peut également être combinée avec une congélation du tube de piégeage(amélioration de l'efficacité du piégeage).

Les principaux problèmes rencontrés dans l'adoption de cette technique d'adsorption se rapporte à la présence de vapeur d'eau qui se condense rapidement avant le piégeage à froid, altérant les caractéristiques de l'opération de prélèvement globale.

L'utilisation de dessiccants approprié (qui ne doivent absorber les composés organiques à analyser) avant le tube de prélèvement réduisent ce problème [18].

a) Les prélèvements de courte durée :

Ces types de prélèvements sont réalisés lorsque l'échantillonneur est placé à la source de la pollution.

Le temps de prélèvement est inférieur à 3 heures, le volume d'air collecté est de 10 litres. Ces prélèvements sont réalisés par adsorption sur Tenax de masse égale à 40 mg [7].

Le Tenax (oxyde de 2,6 diphenyl- p- phénylène) est le polymère de choix en raison de son caractère hydrophobe et sa grande stabilité thermique [13].

Dans ce genre de prélèvement on utilise les polymères organiques ou carbone graphité « adsorbants faibles », ces adsorbants faibles sont facilement désorbables par voie thermique. Pour 100mg d'adsorbant il ne faut pas échantillonner plus de quelques litres à quelques dizaines de litres pour capter efficacement le benzène.

b) Les prélèvements de longue durée :

Ils sont réalisés pour des temps allant de 8 jusqu'à 24 heures. Le volume d'air retenu est de 0.5 à 1.5 m³. Ces collectes sont effectuées par adsorption sur charbon actif (origine SKC) d'une masse de 150 mg [7].

Le charbon actif d'origine végétale « adsorbant fort », désorbable par un solvant (sulfure de carbone CS₂) est bien adapté aux échantillonnage de longue durée.

Dans le cas du benzène il est possible de prélever efficacement plusieurs centaines de litres d'air sur 200 mg de charbon.

B-2) CANISTERS (BOITES) INOXYDABLES :

Cette méthode permet la capture d'un certain volume d'air ambiant. Par cette méthode de prélèvement un grand nombre de composés organiques volatils non polaires est collecté, les composés peuvent être ensuite analysés après une procédure de piégeage cryogénique (à froid) [18].

V-2) L'EXTRACTION :

Après échantillonnage une extraction solide-liquide avec un solvant adéquat est préconisé.

A) EXTRACTION DE LA MATIERE ORGANIQUE :

A- 1) LES SOLVANTS UTILISES :

De nombreux solvants organiques sont utilisés pour l'extraction de la matière organique, parmi eux on cite : le benzène, Le cyclohexane, l'éthanol ou Méthanol, l'éther de pétrole, le dichlorométhane(DCM).

Différents auteurs utilisent différents solvants, les résultats obtenus diffèrent quelque peu suivant la nature du solvant employé [19].

Le Dichlorométhane semble être le solvant le plus utilisé pour l'extraction des HAP seulement.

Par contre si on s'intéresse à la matière organique soluble, on utilise le benzène (ou toluène). Ce solvant permet d'extraire et de solubiliser la majeure partie des composés organiques adsorbés sur les particules. On parlera souvent de fraction organique soluble au benzène

En fonction de la technique d'échantillonnage, différents systèmes sont utilisés pour effectuer l'extraction.

A-2) EXTRACTION AU SOXHLET :

C'est la méthode utilisée actuellement pour l'extraction de la matière organique en raison de la disponibilité du matériel.

Les temps d'extraction varient suivant les auteurs de 6 heures à 22 heures voir plusieurs jours. Souvent, on se contente d'un temps moyen de 8 heures, car de toutes manières l'extraction n'est jamais totale et ne permet de récupérer que 75 % environ de la matière organique fixée sur les particules.

Afin d'extraire le maximum de matière organique, on règle la température de la plaque chauffante de façon à obtenir entre 26 et 34 cycles, d'un quart d'heure chacun[19].

Les principaux inconvénient de cette méthode sont :

- *la durée d'extraction est relativement très longue.
- *L'utilisation d'une grande quantité de solvant à chaque extraction.
- *Les rendements d'extraction sont entre 40 et 80 %.

Après extraction, les extraits organiques obtenus sont ensuite concentrés à moins de 5 ml par un évaporateur rotatif placé dans un bain-marie à faible température ($T=35^{\circ}\text{C}$).

B) EXTRACTION DES HAM :

A la suite de l'adsorption, les échantillons collectés dans les tubes d'échantillonnage sont desorbés soit par extraction avec un solvant organique(hexane,dichloromethane, CS_2) ou par désorption thermique rapide.

D'une manière générale, il est admis que la meilleure efficacité d'extraction est obtenue quand les polarités du solvant et du composé à extraire sont les mêmes [20].

Les HAM (particulièrement les BTEX)sont extraits en utilisant le sulfure de carbone (CS_2) comme solvant.

V-3) METHODES D'ANALYSE :

Après extraction des composés organiques piégés dans les échantillonneurs, on procède à l'analyse chromatographique.

Les BTEX sont en général analysés par CPG-Fid sur colonne capillaire non ou moyennement polaire.

Pour les HAP, l'analyse par HPLC avec détecteur UV ou mieux encore Fluorescence (spectrofluorimétrie) donne en général des résultats satisfaisants.

Partie Experimentale

Chapitre VI

Méthodologie

Dans ce chapitre relatif au protocole expérimental, nous allons présenter le site d'échantillonnage, le mode de prélèvement, les méthodes d'extraction et les méthodes d'analyses utilisées.

A) LA MATIERE ORGANIQUE ADSORBÉE SUR LES PARTICULES :

A-1) SITE DE PRELEVEMENT :

Pour étudier la matière organique liée aux particules en suspension (TSP) en milieu urbain on a retenu un site de prélèvement de type « site de proximité » c'est à dire un site qui est directement influencé par les sources émettrices en l'occurrence le trafic routier.

Le prélèvement des particules véhiculants les suies a été effectué au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique. Ce site se trouve à environ 10 km à l'est d'Alger à proximité d'un important axe routier, la route N°5 (RN5).

Cette route fait l'objet d'un intense trafic routier (plus de 20 000 véhicules/jour), caractérisée par un taux élevé de véhicules lourds diesel.

Le poste de prélèvement est implanté sur les salles de cours du département du génie chimique à 4 m d'altitude et à environ 9 m du bord de la RN5.

Il s'agit d'un site dégagé qui se caractérise par une bonne ventilation naturelle, avec des espaces verts qui l'entoure.

A proximité de ce site il n'existe aucune usine industrielle émettrice de particules.

A noter aussi que la hauteur choisie permet d'éviter les perturbations causées au niveau du sol par des sources locales accidentelles ou par des turbulences diverses (passage des piétons, balayage des rues, resuspension).

La figure N°5 représente la localisation de ce site sur une carte représentative.

Comme solvant d'extraction nous avons utilisé le benzène pur, le volume du benzène à chaque extraction est de 200 ml.

Le solvant d'extraction est porté à une température de 80°C afin d'obtenir un cycle par un ¼ heure dans le soxhlet pendant une durée de 8 h.

Le schéma sur la figure N° 6 représente le système d'extraction utilisé.

Après extraction la solution obtenue de couleur jaunâtre va subir une concentration dans un évaporateur rotatif (figure N° 7).

L'évaporation a été réalisé sous vide à une température ne dépassant pas 35°C. Après transvasement dans le ballon à concentration en évitant d'aller à sec (concentration jusqu'à obtenir un extrait d'environ 5 ml), le concentrât obtenu est transféré dans un verre de montre bien séché, ensuite on laisse l'échantillon à l'air libre, ensuite on le met dans un étuve .

Après élimination totale du solvant benzène, on pèse l'extrait organique et on détermine la teneur atmosphérique en fraction organique soluble dans le benzène.

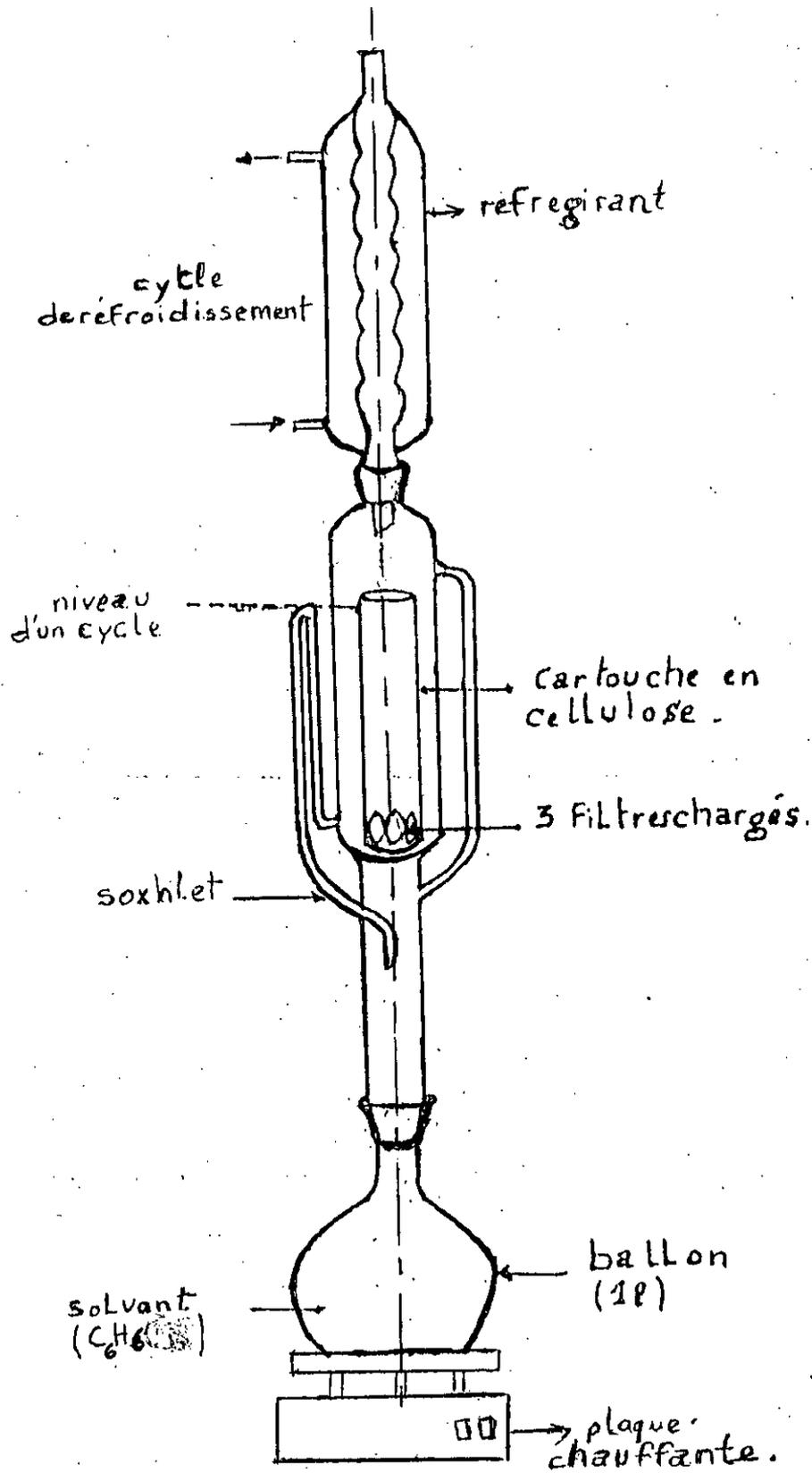


Figure N° 6 : Système d'extraction (soxhlet).

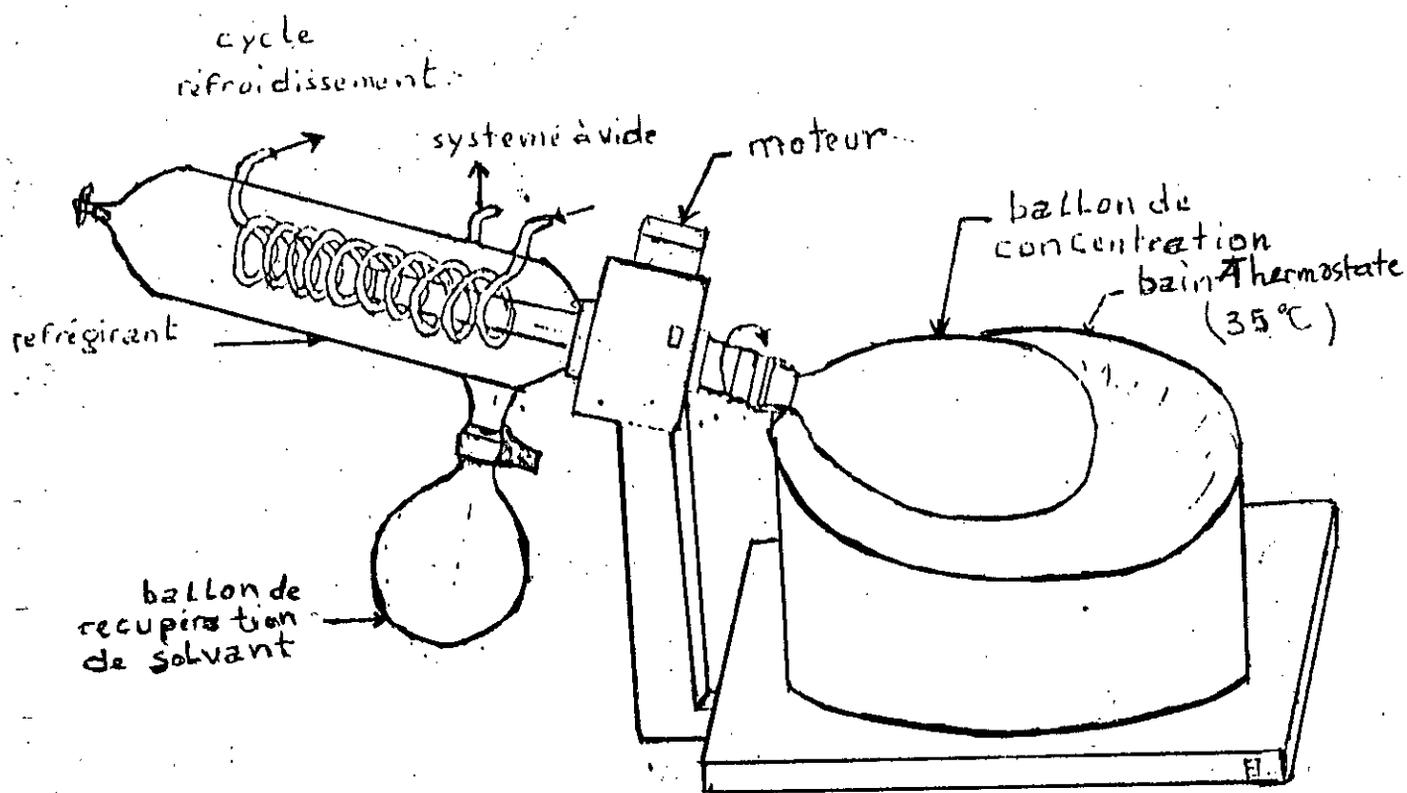


Figure N° 7 : Schéma d'un rotavapeur.

B) LES HAM – CAS DES BTEX

B-1) SITE DE PRELEVEMENT :

Pour l'étude des HAM le choix a été porté sur deux sites de proximité, proche de la source, afin d'avoir des résultats spécifiques aux endroits désirés.

Donc on a choisi comme premier site (S1) la station de pompe à essence Naphtal située à cinq maisons (El Harrach), qui est à 10m de la RN5 et à 2m au dessus du sol.

On notera que l'appareil de prélèvement est suspendue juste au milieu de la pompe à essence. Le site est un endroit libre caractérisé par plusieurs sources d'hydrocarbures (des véhicules de passage, d'autres qui s'alimentent en essence et mazout).

Le site S1 est représenté sur la figure N° 5.

Le deuxième site (S2) est un kiosque du centre ville d'Alger donnant sur le grand carrefour Mauritania. La pompe de prélèvement est suspendu à la porte du kiosque à une hauteur de 1.5m et elle est distante de 2m de la chaussée.

L'endroit se présente comme un carrefour où six rues y débouchent, et des milliers de véhicules passent quotidiennement et ils marquent des temps d'arrêt.

Il n'y a aucune source industrielle aux environs du site de prélèvement, et il n'est pas fréquenté par les poids lourds.

Nous représentons dans la figure N°8 la localisation de ce site S2.

B-2) MODE DE PRELEVEMENT :

Pour le prélèvement des HAM dans les deux sites (S1 et S2) on a utilisé les prélèvements de longue durée.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure N°9, il se compose d'une pompe d'aspiration muni d'un débitmètre et un tuyau qui se termine par un porte tube d'un coté et de l'autre une ouverture qui évacue les gaz filtrés.

La pompe portative est de type SKC, de petite dimension et elle est alimentée par une batterie.

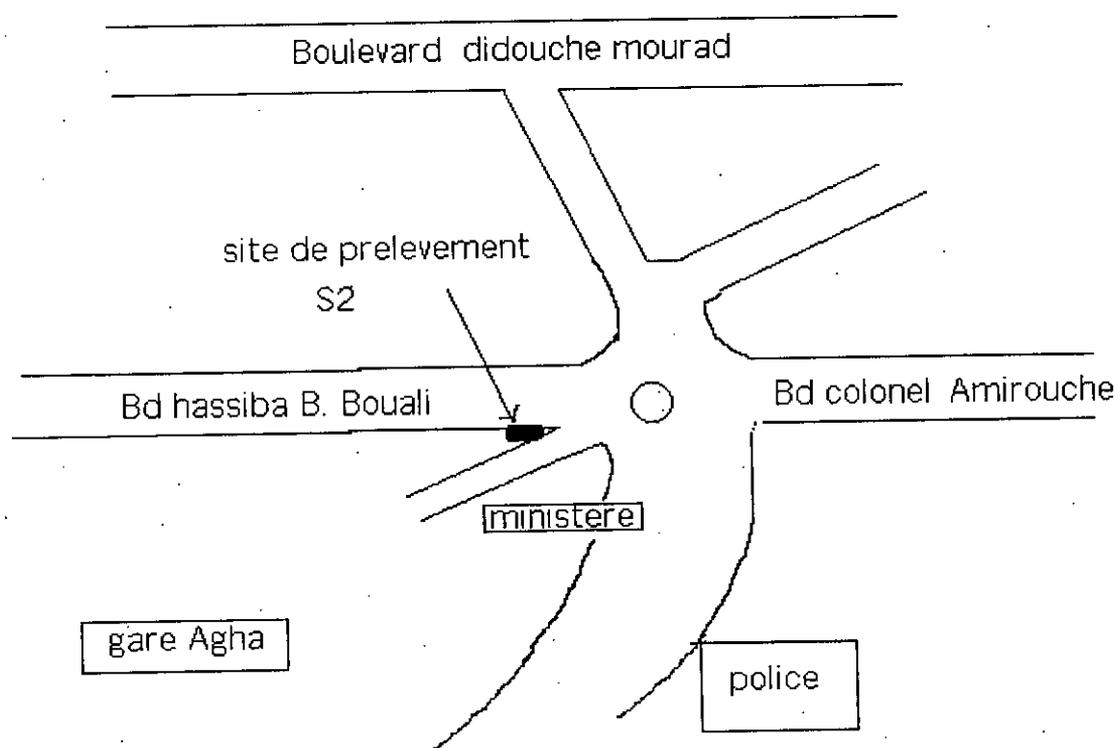


Figure N°8 : site (S2) d'Alger centre (kiosque)

Le débit d'échantillonnage est de 1L/mn pendant 6 h, ce qui donne un volume d'air collecté de 0.36 m³.

L'air est filtré dans un tube en verre garni de charbon actif. Le tube est composé de deux lits 50 et 100 mg de charbon actif séparé par de la laine de verre.

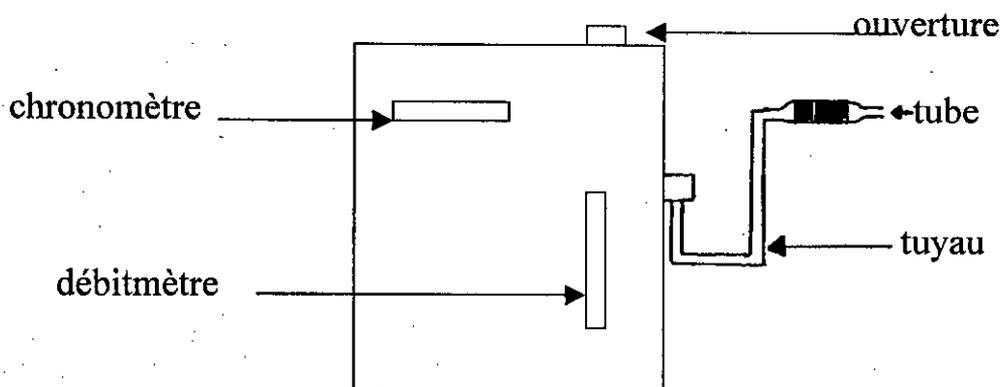


Figure N° 9 : Dispositif expérimental de prélèvement des HAM.

Après échantillonnage on procède à l'extraction des composés adsorbés sur le charbon actif.

Les deux lits du charbon actif de 150 mg de masse sont déversés dans de petites fioles de 5 ml, auxquelles on ajoute 2 ml de CS₂ en agitant pendant 1/4heure. Et on injecte 1µl de la solution dans l'appareil de CPG pour analyse.

Les comparaisons qui seront faites entre le chromatogramme obtenu, et celui d'un étalon connu nous permettront d'identifier notre échantillon.

CHAPITRE VII

Résultats et Interprétations

VII-1) ETUDE DE LA MATIERE ORGANIQUE LIEE AUX TSP :

Comme déjà cite, la matière organique (MO) représente en milieu urbain une fraction non négligeable de la masse totale des particules.

Elle correspond aux composés chimiques contenant des atomes de carbone , d'hydrogène et quelque éléments comme l'oxygène, l'azote , le fluor, le chlore...

Pour la détermination de la fraction de matière organique soluble dans le benzène, différents prélèvements ont été effectués au niveau du site de l'ENP.

Les prélèvements sont effectués durant la période allant du 21 avril 1999 au 28 mai 1999, et qui a permis de collecter 28 échantillons.

Une partie de ces prélèvements a été réservé à l'étude de la fraction organique. Par manque de solvants en quantité suffisante, seule trois extractions ont pu être réalisées.

La méthode consiste à couper le filtre en petits morceaux et le mettre dans le soxhlet contenant du benzène pendant 8 heures avec des cycles d'un ¼ d'heure. Puis après l'évaporation au rotavapeur, le concentrât obtenu sera séché dans un verre de montre sur une plaque chauffante, et mis à l'air libre.

La différence des masses du verre de montre seul et après séchage nous donne la masse de la matière organique totale liée aux particules.

Le tableau N° 13 donne les pourcentages massiques de matière organique contenus dans chaque échantillon.

N° de l'échantillon	Date d'échantillonnage	Masse des TSP (mg)	Masse de MO (mg)	% de MO (%)
1	21/04/1999	126.2	18.8	14.90
2	22/04/1999	154.1	63,2	41.01
3	06/05/1999	143.7	22.4	15.58

Tableau N°13 : Pourcentage de matière organique extraite.

Les résultats obtenus montrent une large fourchette de variation des teneurs atmosphériques en matière organique.

Il est difficile d'établir une moyenne à partir de ces quelques trois valeurs. Le passage du simple au triple dans les valeurs ne peut être expliqué ni par l'influence des facteurs météorologiques, ni celle du trafic routier.

Les différences sont certainement dues à des erreurs de manipulations (erreur dans la pesée par la non disponibilité d'une balance d'une grande précision, destruction de la matière organique lors de l'évaporation).

Toutefois et si on se réfère à la couleur des particules collectées qui sont totalement noires (couleur caractéristique des fumées noires et suies), on est tenté d'accorder le plus de crédit à la teneur de 41% soit environ $40\mu\text{g} / \text{m}^3$ de matière organique. Il s'agit d'un taux de pollution élevé qu'on rencontre habituellement en Europe à proximité des axes routiers qui sont beaucoup plus fréquentés qu'en Algérie.

On retrouve donc ici l'influence de la mauvaise combustion d'un parc automobile très âgé qui n'est pas équipé de système de dépollution.

Les poids lourds diesels émettant un panache noir sont de plus en plus nombreux et circulent librement. Il ne peut être autrement en l'absence de contrôle technique et de normes d'émissions pour le trafic routier.

Afin de compléter cette étude, nous avons essayé d'effectuer une caractérisation de cette matière par CPG ou HPLC. Malheureusement et par indisponibilité d'équipement, nous n'avons pu accéder à cette analyse.

VII-2) POLLUTION PAR LES HAM – CAS DES BTEX :

Différents prélèvements ont été effectués sur le site N°1 (station service Naphtal de cinq maisons), ainsi que le site N°2 (Alger centre).

La période de prélèvement s'étale du 9 février 1999 au 14 avril 1999, soit 12 prélèvements. L'échantillon 1 et 2 (date de prélèvement, volume collecté et les conditions météorologique) sont portés sur le tableau N° 14.

N° de l'échantillon	Date de prélèvement	Volume collecté (L)	Observation
1	21/02/1999	240	Ciel bleu Pas de vent
2	10/05/1999	360	vent

Tableau N° 14 : les échantillons 1 et 2.

Après prélèvement sur des tubes garnis de charbon actif et une extraction avec 2 ml de CS₂, une analyse immédiate est faite sur un appareil de chromatographie en phase gazeuse couplé à un détecteur d'ionisation de flamme (CPG-FID).

L'analyse des échantillons a été faite en collaboration avec le laboratoire de chromatographie du CRD de Boumerdés.

Par manque d'appareil d'analyse on a seulement pu analyser les échantillons 1 et 2 décrits précédemment.

Les échantillons 1 et 2 proviennent des sites 1 et 2 respectivement. L'étalon aromatique ainsi que les chromatogrammes des deux échantillons obtenus sont illustrés sur les figures 10, 11, 12, et 13.

La principale remarque que nous portons à ces résultats provient du fait que l'étalon utilisé n'est pas additionné du solvant CS₂, contrairement aux deux échantillons.

Le chromatogramme étant obtenu, il s'agit maintenant d'identifier les différents constituants du mélange, ceci est fait en passant dans le même appareillage un mélange connu de produits.

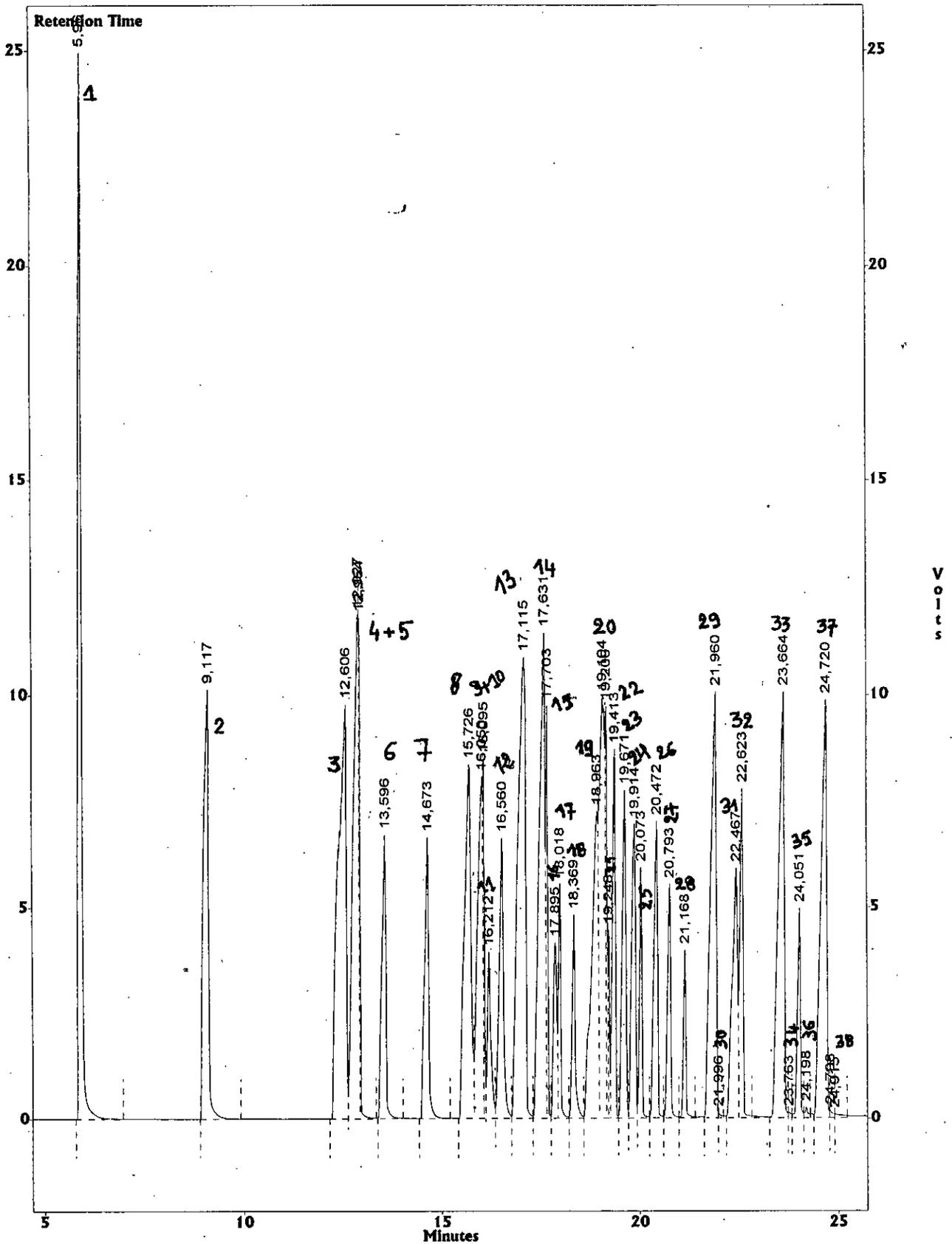


Figure N° 10 : Chromatogramme de l'étalon.

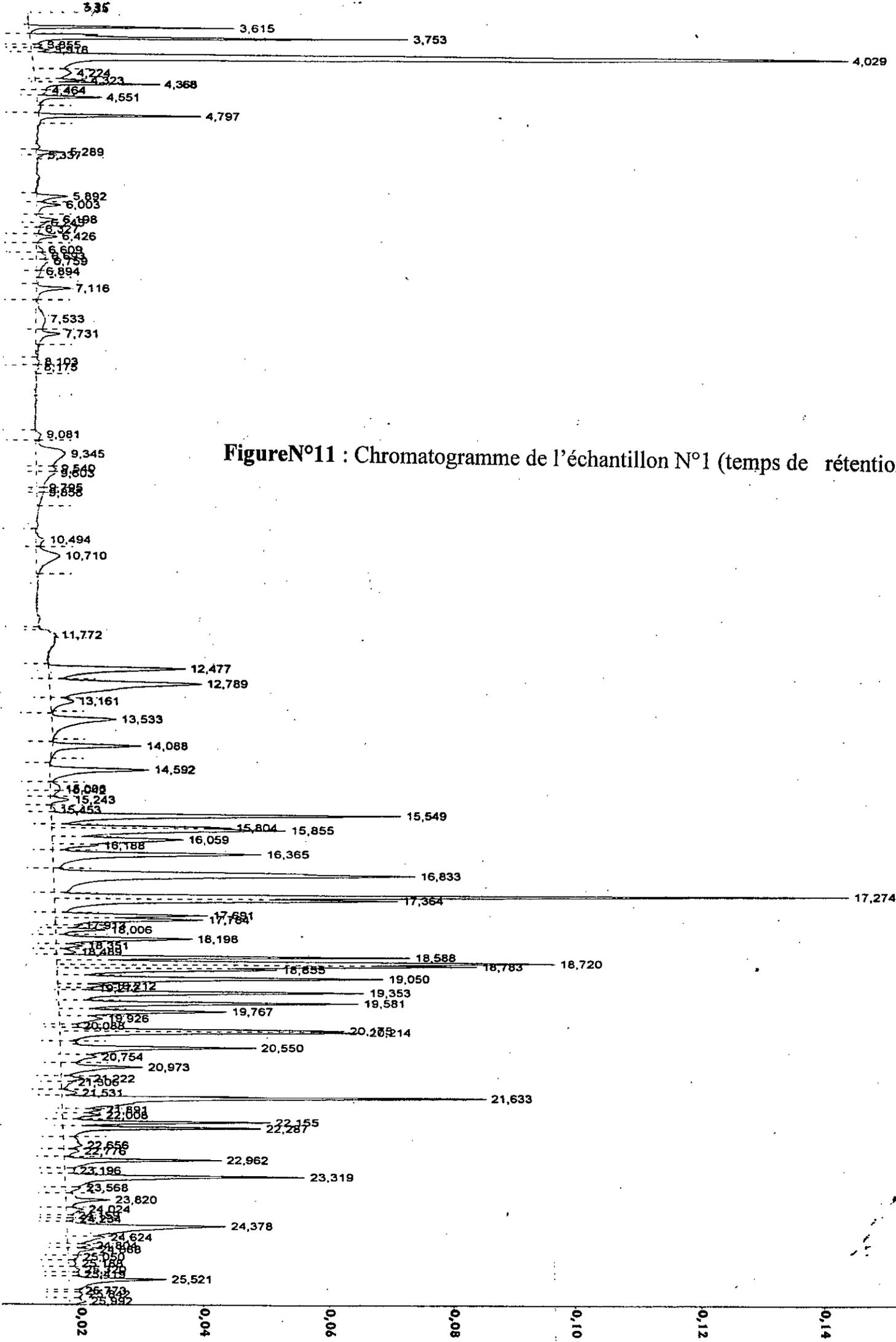


Figure N°11 : Chromatogramme de l'échantillon N°1 (temps de rétention).

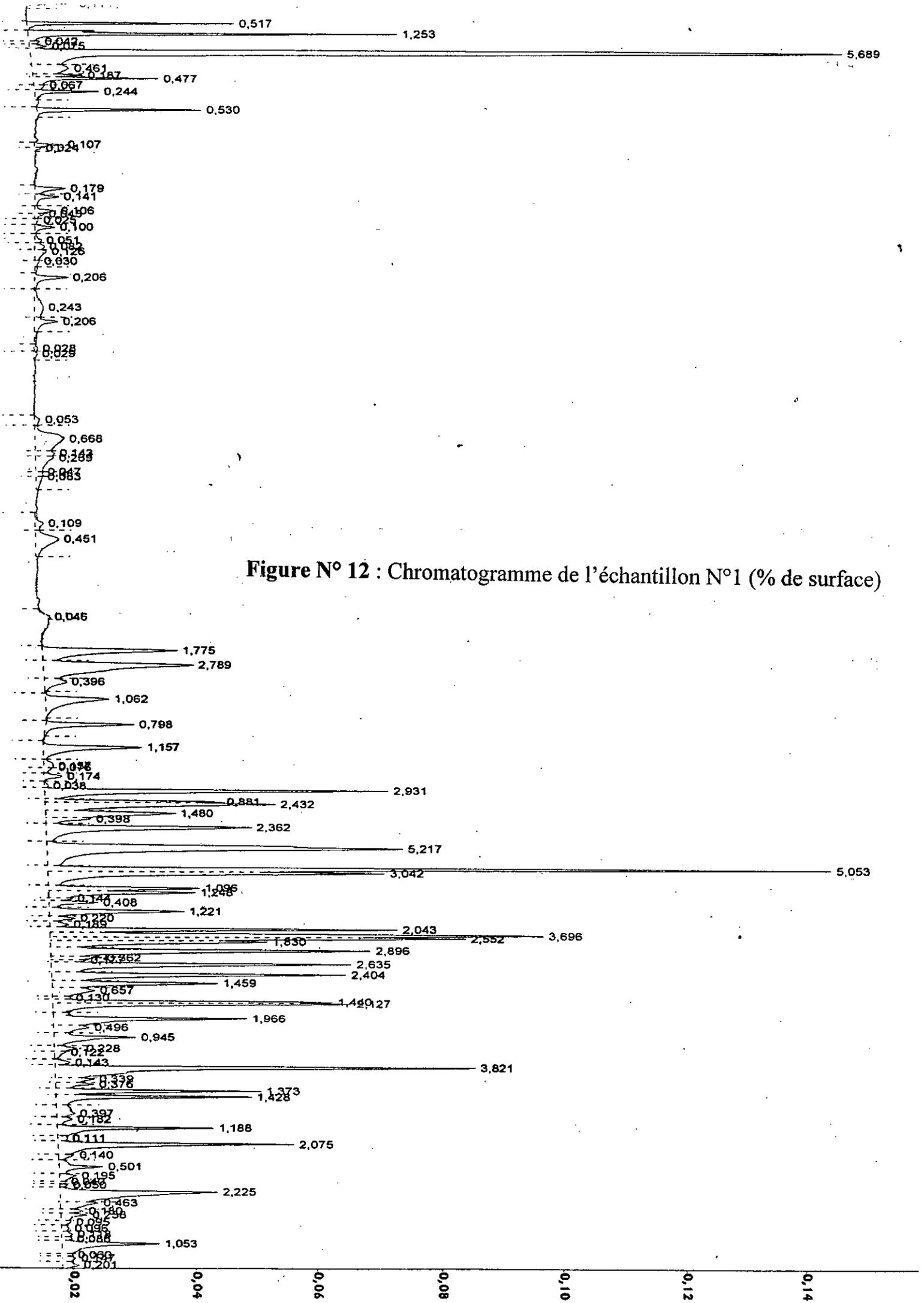


Figure N° 12 : Chromatogramme de l'échantillon N°1 (% de surface)

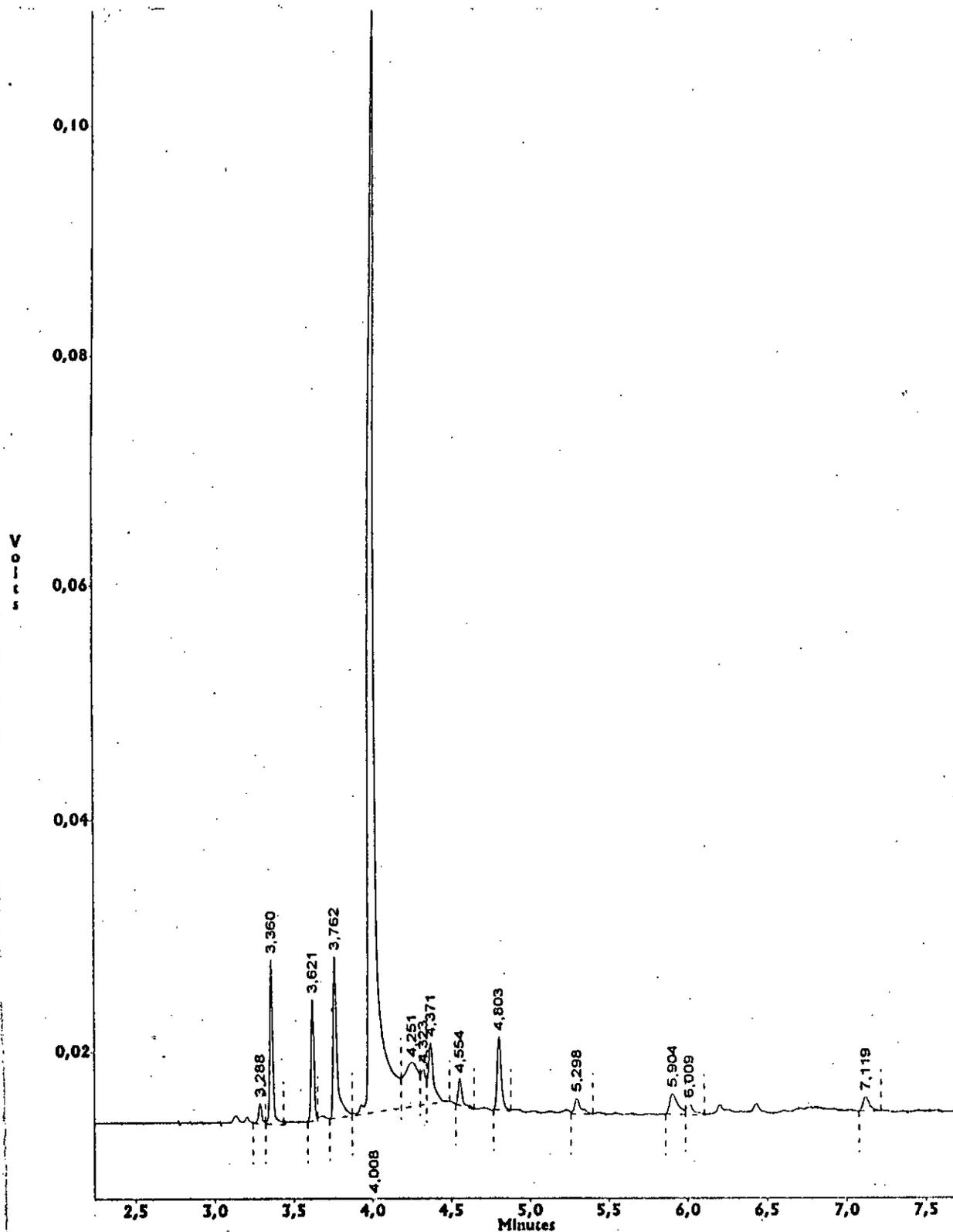


Figure N°13 : Chromatogramme de l'échantillon N°2.

Comme il existe un lien direct entre la surface du composé et son pourcentage massique dans le mélange, la comparaison des temps de rétention de chaque pic de notre échantillon et celui de l'étalon, ainsi que sa contribution massique au mélange nous permettra de caractériser notre air.

L'étalon est constitué de 38 composés aromatiques purs, connus. Ainsi l'identification de chaque pic dans notre échantillon est possible en tenant compte de l'ordre de sortie de chaque composé, et du temps de rétention.

Au vu des chromatogrammes (multitude de pics) on a décidé de ne prendre en considération que les composés dans la contribution surfacique dépasse les 2% de la surface totale (exception faite aux BTEX).

Le recoupement entre les temps de rétention des principaux pics et des contributions surfaciques nous permettra d'identifier la qualité de notre échantillon.

Dans un premier temps nous avons relevé les principaux pics en se basant sur les temps de rétention, les principaux résultats sont consignés dans le tableau N° 15.

Dans la comparaison des pics de l'échantillon avec ceux de l'étalon, l'erreur relative est inférieure à 1%.

Nom	Temps de rétention	
	Étalon (mn)	Échantillon 1 (mn)
Benzène	5.69	5.90
Toluène	9.11	9.08
Ethylbenzene	12.61	12.48
m-/p-xylene	12.96	12.79
o-xylene	13.60	13.53
Isopropylbenzene	14.67	14.59
n-propylbenzene	15.72	15.80
Tert-butylbenzene	17.63	17.69
Isobutylbenzene	17.70	17.78
Sec-butylbenzene	17.90	17.91
1-Methyl-3-isopropylbenzene	18.01	18.00
1-Methyl-3-n propylbenzene	19.10	19.05
1-Methyl-4-n propylbenzene	19.25	19.27
n- butylbenzene	19.41	19.35
1,3-Dimethyl-5-Ethylbenzene	19.67	19.76
1,2- Diethylbenzene	19.91	19.92
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	21.99	22.08
t-1-Butyl-3,5-dimethylbenzene	23.76	23.82
t-1-Buthyl-4- Ethylbenzene	24.05	24.02
1,3,5-Trimethylbenzene	24.20	24.23
1,2,4-Trimethylbenzene	24.72	24.62
n-Hexylbenzene	24.80	24.80

Tableau N° 15 : Temps de rétention de l'échantillon N°1 et l'étalon.

Pour l'échantillon N°2 (provenant du site N°2), les pics ne sont pas assez distincts c'est à dire chromatogramme presque plat, néanmoins on a pu détecter un pic(avec un temps de rétention de 6.01mn) correspondant au benzène.

A partir de ce tableau, on remarque que sur les 107 pics détectés, il existe 22 composés qui apparaissent dans l'échantillon N°1. Avec des temps de rétention quasi-similaire à ceux de l'étalon. Ainsi par exemple le toluène C_7H_8 apparaît dans l'échantillon 1 à 9.08mn alors que dans l'étalon on le retrouve à 9.11mn.

En deuxième stade, on a relevé les pics dont la contribution surfacique dépasse les 2 %, les résultats sont regroupés dans le tableau N° 16.

Nom	Temps de rétention Echantillon-1 (mn)	Pourcentage de surface (%)
Benzène	5.90	0.18
Toluène	9.08	0.0053
Ethylbenzene	12.47	1.775
m-/p-xylene	12.79	2.80
o-xylene	13.53	1.062
1-Methyl-2-ethylbenzene	16.36	2.362
1.2.4-Trimethylbenzene	17.27	5.05
1-Methyl-3-n-propylbenzene	19.05	2.90
n-Butylbenzene	19.35	2.63
1.2-Dimethyl-3-ethylbenzene	21.63	3.82
n-pentylbenzene	23.32	2.07

Tableau N° 16 : Pourcentage des composés dans l'échantillon N° 1.

Ceci étant fait la combinaison des temps de rétention et des pourcentages de surface nous permettent d'identifier les principaux composés contribuant à la pollution de l'air.

Les BTEX bien que leur contribution en surface est faible c'est à dire inférieure à 2% ont quand même été relevés.

Globalement, on constate qu'au niveau de la station service Naphtal, on détecté un grand nombre de composés aromatiques du type benzène mono, di, et trisubstitué. Ces composés proviennent certainement de l'évaporation du carburant essence et diesel.

Il est surprenant de constater que le benzène et le toluène ne soient pas les composés majoritaires car dans l'essence, on les retrouve en des proportions importantes. Il est possible que le débit de prélèvement de 1L / mn était trop élevé pour permettre à ces deux polluants de se fixer sur le support adsorbant.

Les substitués du benzène les plus abondants sont : 1,2,4-Triméthylbenzène (5.05%), 1-Méthyl-3-n-propylbenzène (2.90%), n-Butylbenzène (2.63%).

Les BTEX et quelques dérivés du benzène contribuent à environ 80 % de la pollution par les HAM.

En ce qui concerne l'analyse par CPG de l'échantillon du site d'Alger-centre, le chromatogramme obtenu ne donne pas de résultats interprétables. On note néanmoins la présence du pic du benzène. L'absence d'équipement propre au laboratoire ne nous a pas permis d'effectuer une étude plus approfondie sur d'autres échantillons.

Conclusion

CONCLUSION :

D'après les expérimentations faites, différentes observations peuvent être notées :

Au niveau de l'ENP à proximité de la RN5, on constate que les particules sont riches en suies (filtres noirs). La fraction de matière organique soluble dans le benzène (HAP, Hydrocarbures oxygénés, alcanes lourds.. etc.) peut atteindre jusqu'à 40% de la masse totale des particules fines en suspension (les PM- 10).

La présence en proportion importante de ces composés organiques dont certains très toxiques, est la conséquence directe de la mauvaise combustion d'un parc automobile âgé, mal entretenu et non équipé de pots catalytiques ou de filtres de rétention de poussières.

L'étude des HAM au niveau de la station service Naphtal révèle la présence d'un grand nombre de composés mono-aromatiques issus certainement de l'évaporation du carburant.

Le personnel de la station et les résidants du voisinage sont certainement exposés à des teneurs élevés en composés aromatiques tel que le benzène et autres dérivés.

Pour des travaux ultérieurs on préconise d'analyser la matière organique collectée par le HVS afin d'avoir la composition complète de la matière organique et d'approfondir l'étude de la pollution par les HAM et les HAP.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] J.D. Butter, « Air pollution chemistry », Academic Press, London, 1979.
- [2] A. Feugier, P. Gateau, « Formation des polluants particuliers dans la combustion des hydrocarbures » ; Poll Atm, Avr- juin 1989, p184.
- [3] R. Bouscaren, « Pourquoi réduire les émissions des composés organiques volatils ? » ; Poll Atm, Juin- sep 1989, p 269.
- [4] I. Monas, « La santé mise en jeu » ; Biofutur N° 175, fev 1998, p 14.
- [5] L. Cheng, L. Fu, R. Angle , « Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta » ; Atmospheric Environment, vol 31, N° 2 1997,pp 239- 246.
- [6] P.Chovin, «Physico-chimie et physiopathologie des polluants atmosphériques» ; Paris 1973. Roussel
- [7] P. Masclet, S. Beyne ; « Evaluation des contributions respectives des principales sources des HAP dans l'atmosphère », Poll Atm, Juin-sep 1986, p179.
- [8] P. Masclet, G. Mouvier ; « La chimie atmosphérique des hydrocarbures aromatiques polycycliques », Poll Atm, Janv- mars 1988.
- [9] B. Rappengluck. P. Fabian, « Quasi-continuous measurements of non-methane hydrocarbons (NHMC) in the greater Athens area during medcaphot-trace » ; Atm Env vol 32, N° 12, 1998, pp2013-2121.
- [10] A. Person, Y. A. Courtois, « Exposition des citadins à la pollution atmosphérique en région parisienne » ; Poll Atm, Oct-dec 1988, p 400.
- [11] R. Joumard, « Quels polluants ? Contribution des transports » ; Poll Atm, Janv-mars 1989, p 5.

- [12] M. Boumediene, « contribution à l'évaluation de la pollution atmosphérique par le formaldéhyde en milieu urbain » ; PFE, ENP, Alger 1996.
- [13] J. Ph..Olier, « Le programme français de lutte contre les émissions d'hydrocarbures dans l'atmosphère » ; Poll Atm, Juill- sep1989, p 284.
- [14] F. Petit, Coviaux, A. Person ; « Connaissance des particules atmosphériques en milieu urbain ; représentativité biologique et difficultés météorologiques » ; Poll Atm, Jan- mars 1990, p21.
- [15] P. Bourdon, J. Escalassan ; « Etude comparative et statistique des concentrations des HAP en site industriel et urbain » ;Poll Atm, Janv-mars 1986, p36.
- [16] M. Chiron, P. Quénel, D. Zmiron ; « La pollution atmosphérique d'origine automobile et la santé publique » ; Poll Atm, Janv- mars 1997, p41.
- [17] A.Boukadoum, « Etude des particules en suspension dans l'agglomération d'Alger » ; PFE, ENP, Alger 1997.
- [18] D. Kotzias, J. Hjorth, « Prélèvement et analyse des COV impliqués dans la formation d'oxydants photochimiques » ; Poll Atm, Juillet 1991, p 209.
- [19] P. Chovin, « Echantillonnage et traitements préliminaires des HAP en vue de leur analyse ultérieure » ; Intern Symposia Series Vol 52, 1976, p355.
- [20] A. Person, « Méthode de mesure dans l'environnement des polluants non réglementés d'origine automobile » ; Poll Atm, Novembre 1987.
- [21] Norme AFNOR X43-025, « Détermination des HAP, dosage par chromatographie gazeuse » ; Octobre 1988.
- [22] I. Hamidi, « Etude de la pollution de l'air par les particules fines, les PM-10, à Alger » ; PFE, ENP, Alger 1999.
- [23] R. Bouderbala, « Etude des polluants aromatiques dans l'air ambiant » ; PFE, ENP, Alger 1998.

ANNEXE A

Conditions de travail et caractéristiques de la CPG-FID :

Appareil de type : Chrompack CP 9001.

Logiciel : Cepemtre.

Détecteur : détecteur à ionisation de flamme (FID) ; $T=320^{\circ}\text{C}$.

Gaz vecteur : Hélium.

Injection on colonne (à froid).

Colonne capillaire : CP SIL 5 (100% methyl polysiloxane).

Longueur de la colonne=50 m.

Diamètre interne=0.32 mm.

Température de programmation :

$T_{\text{col}}(\text{prog}) : 35^{\circ}\text{C} (5 \text{ mn})$

$310^{\circ}\text{C} (50 \text{ mn})$
 $6^{\circ}\text{C} / \text{mn}$

Sortie de colonne : $Q=2 \text{ ml} / \text{mn}$.

Injecteur : 35°C

340°C
 $20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$

ANNEXE B

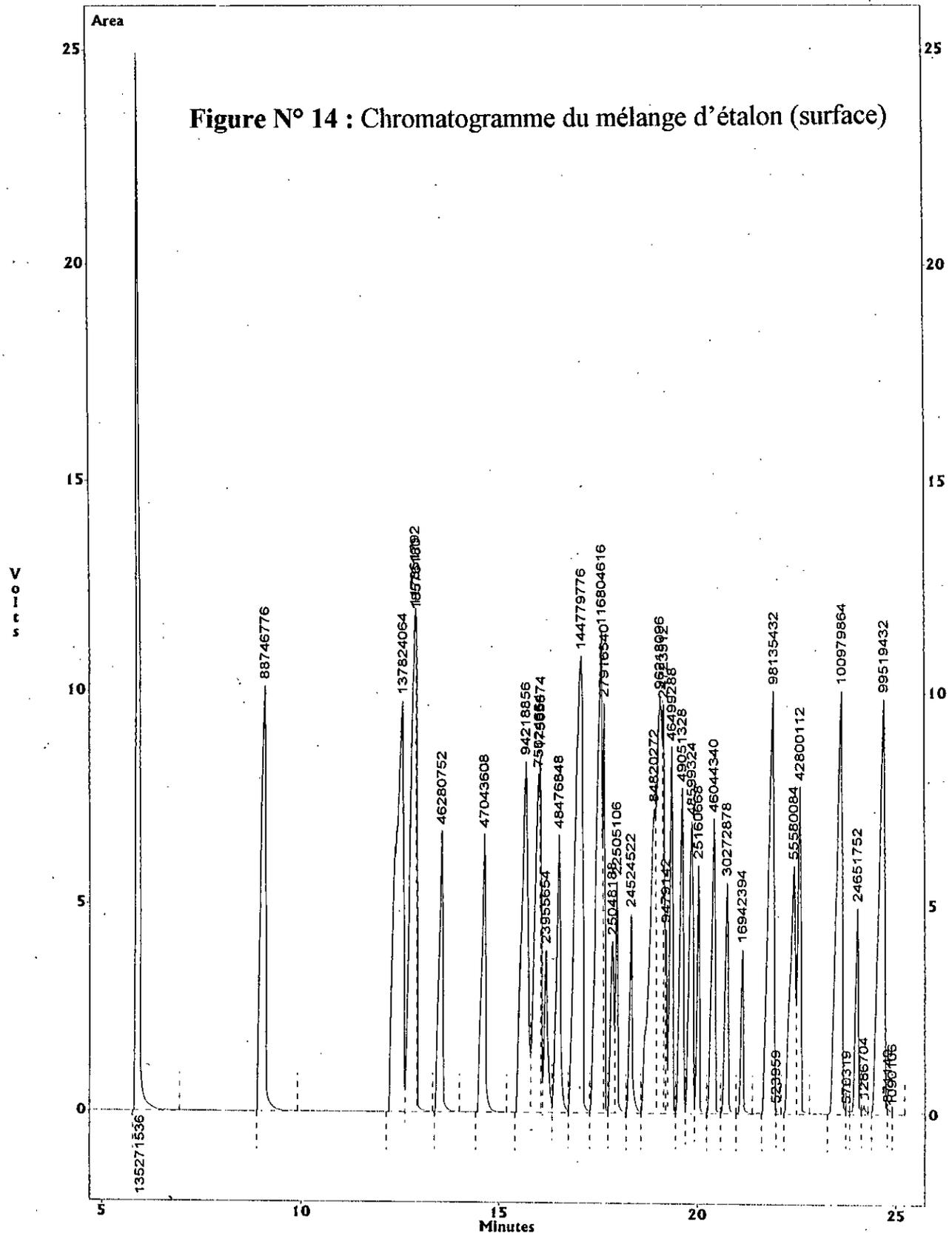


Figure N° 14 : Chromatogramme du mélange d'étalon (surface)

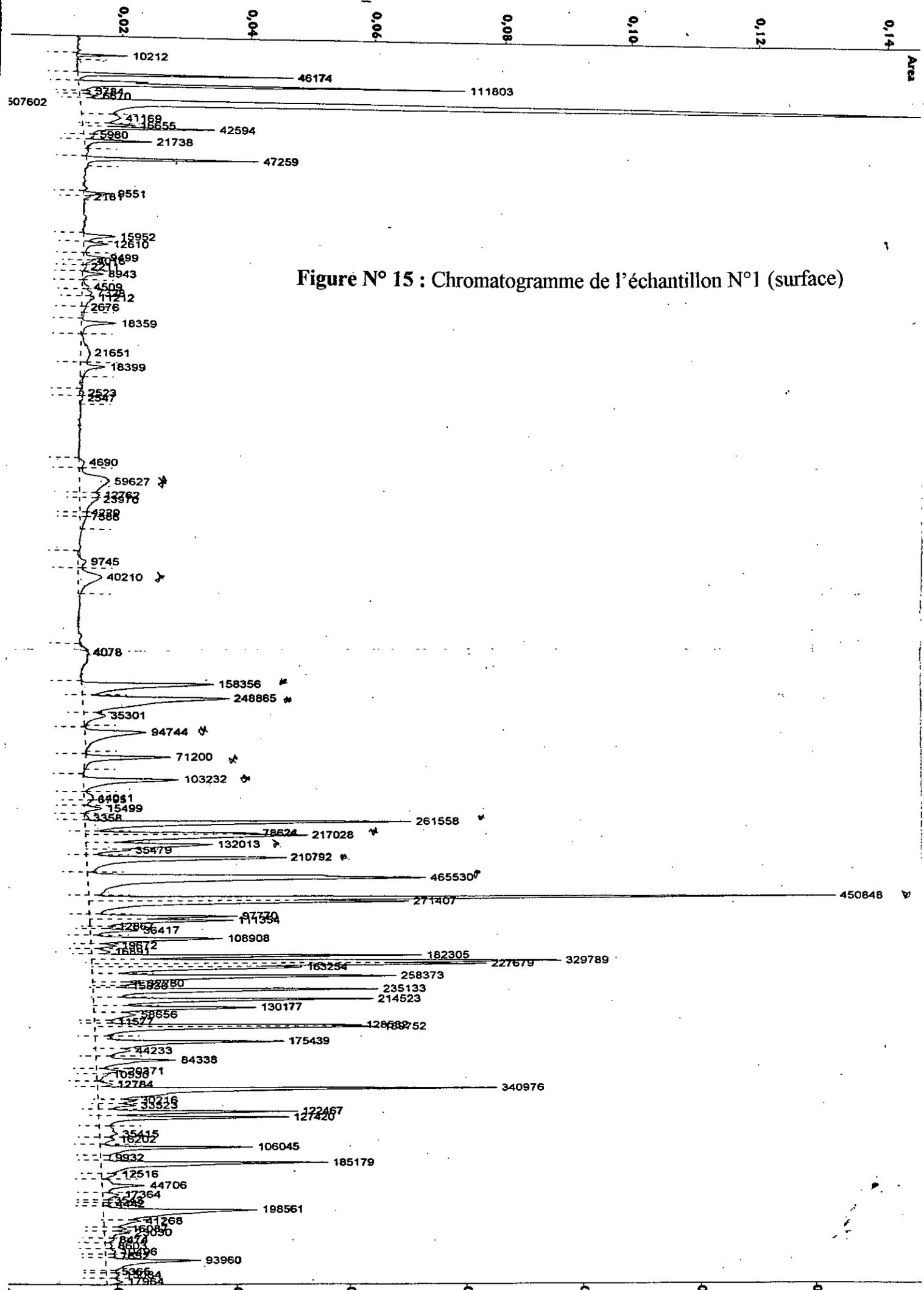


Figure N° 15 : Chromatogramme de l'échantillon N°1 (surface)

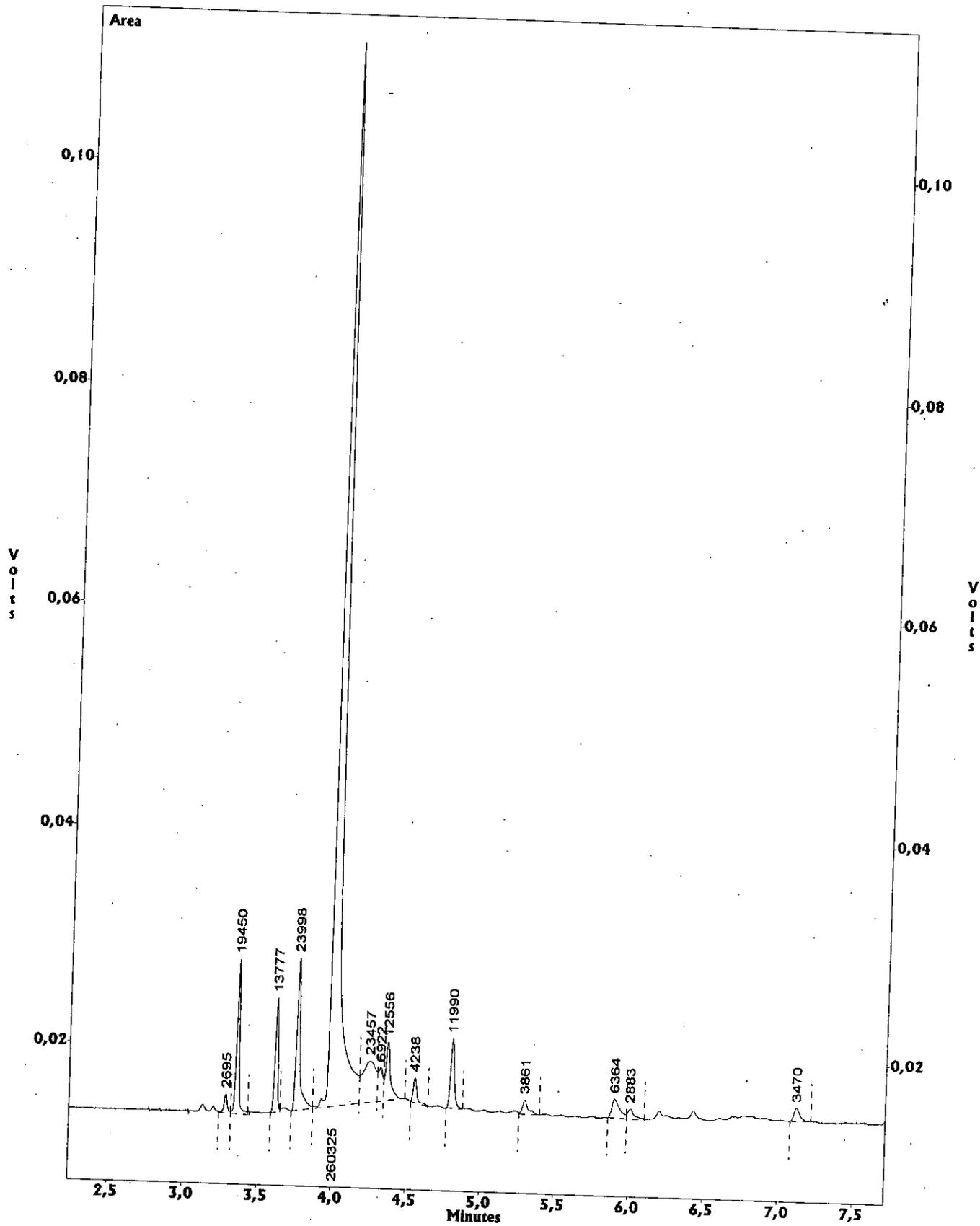


Figure N° 16 : Chromatogramme de l'échantillon N°2 (surface)