

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

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE
Département du Génie de l'Environnement



PROJET DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR
D'ETAT EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème :

Echantillonnage passif des composés organiques
BTEX

Etudié par :

M^f Méziane YAHIA OUAHMED

Promoteur :	M ^f . R. KERBACHI	Professeur	E. N. S. P
Co-Promoteur :	M ^f . Y. KERCHICH	Chargé de Cours	U. de Médéa
Présidente du jury :	M ^{me} . N. ABDI	Maître de Conférences	E. N. S. P
Examineurs :	M ^f . A. MAZIGHI	Chargé de Cours	E. N. S. P
	M ^{elle} . F. BOUMECHHOUR	Maître Assistante	U. de Boumerdès

Année Universitaire 2008 – 2009

Ecole Nationale Supérieure Polytechnique
10 Avenue Hassen Badi – El Harrach – Alger

Remerciements

Ce travail a été effectué au niveau du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement (LSTE) du département du Génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (ENSP) sous la direction du Professeur **R.KERBACHI**, à qui j'éprouve toute ma gratitude pour sa gentillesse, sa disponibilité, sa patience et pour ses directives judicieuses tout au long de ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à monsieur **Y.KERCHICH** pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour son aide précieuse sans laquelle je n'aurais pu mener à bien ce travail.

Je remercie aussi madame **N. ABDI**, pour avoir bien voulu présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à monsieur **A. MAZIGHI** et à mademoiselle **F. BOUMECHHOUR**, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je tiens aussi à remercier mon oncle **Mourad** pour son soutien tout au long de ce travail.

Enfin, je ne saurais assez remercier mes chers parents, et tout particulièrement ma mère, qui m'ont toujours encouragé et soutenu dans l'effort.

Sommaire

INTRODUCTION	1
 CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L'AIR PAR LES BTEX	
I. 1. GENERALITES SUR L' AIR ET L' ATMOSPHERE	3
I. 2. POLLUTION DE L' AIR PAR LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV)	4
I. 2.1. Définition des COV	4
I. 2.2. Nature et sources émettrices des COV	6
a- Les sources fixes	6
b- Les sources mobiles (contribution du trafic routier)	6
I. 3. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES	9
I. 4. LES BTEX	10
I. 4. 1. Le Benzène	10
I. 4. 2. Le Toluène	16
I. 4. 3. L' Ethylbenzène	21
I. 4. 4. Les Xylènes	25
 CHAPITRE II : TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE DES BTEX	
II. 1. TECHNIQUES DE PRELEVEMENT DES BTEX	30
II. 1. 1. Prélèvement d' air brut	30
a- Les Canisters	30
b- Les sacs en Tedlar	31
II. 1. 2. Prélèvement actif	32
II. 1. 3. Prélèvement passif (par diffusion)	33
a- Prélèvement sur tube axial	34
b- Prélèvement sur tube radial	35
c- Prélèvement par badge (pour caractériser l' exposition professionnelle) :	35
d- Prélèvement par microextraction sur phase solide (SPME) :	36

II. 1. 4. Prélèvement automatique	38
II. 2. METHODES DE SEPARATION ET D'ANALYSE DES BTEX	39
II. 2. 1. Chromatographie en phase gazeuse	39
II. 2. 2. Détecteur à ionisation de flamme (FID)	40
II. 2. 3. Spectromètre de masse	41

CHAPITRE III : METHODOLOGIE

III. 1. CLASSIFICATION ET CRITERES D'IMPLANTATION DES SITES DE PRELEVEMENT	44
III. 2. LES SITES DE PRELEVEMENT	45
III. 2. 1. Les sites de proximité : de type station « trafic ».....	45
III. 2. 2. Les sites urbains de fond	48
III. 2. 3. Le site semi-rural de Cherarba (R)	49
III. 2. 4. Le poste de prélèvement mobile (V)	49
III. 3. METHODE D'ECHANTILLONNAGE UTILISEE	51
III. 3. 1. L'échantillonneur passif (diffusif) radial Radiello	51
a. Principe de fonctionnement de l'échantillonneur passif Radiello	51
b. Composants de l'échantillonneur passif Radiello.....	54
III. 3. 2. Mode opératoire	57
a. La pose des échantillonneurs	57
b. La récupération des échantillons	57
c. L'analyse des échantillons	58

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV. 1. ETUDE DES BTEX DANS L'AIR AMBIANT DE LA LOCALITE D'ALGER	60
IV. 1. 1. Chromatogrammes GC des BTEX	60
IV. 1. 2. Teneurs atmosphériques en BTEX	64
IV. 1. 3. Interprétation des résultats et discussion	67
A- Les sites urbains de proximité	67
B- Les sites urbains de fond	74

C- Le site semi-rural à Cherarba (R)	77
D- Le véhicule privé (V)	78
IV. 1. 4. Répartition massiques des BTEX	80
IV. 1. 5. Rapports et corrélations entres BTEX	81
IV. 2. COMPARAISON DES TENEURS MESUREES A ALGER AVEC D'AUTRES RESULTATS	85
CONCLUSION	88
ANNEXE	

Liste des tableaux

Tableau n°1 : Principaux Constituants de l'air pur	3
Tableau n°2 : Liste les principaux COV identifiés à Alger.....	5
Tableau n°3 : Composition des carburants en benzène et HAM.	9
Tableau n° 4 : Teneurs maximales en benzène adoptées par certains pays.	15
Tableau n° 5 : Effets d'une exposition aiguë au xylène chez l'homme.	28
Tableau n° 6 : Volumes de sécurité et température de désorption.....	33
Tableau n° 7 : Temps de rétention des composés BTEX.....	60
Tableau n° 8 : Les différents sites de prélèvement.	64
Tableau n° 9 : Teneurs atmosphériques des BTEX mesurées à Alger.....	65
Tableau n° 10 : Teneurs atmosphériques moyennes des BTEX mesurées à Alger.	66
Tableau n° 11 : Teneur moyenne, maximale et minimale pour chacun des trois composés majoritaires rencontrés au niveau des sites urbains de proximité.	73
Tableau n° 12 : Teneur moyenne, maximale et minimale pour chacun des composés majoritaires rencontrés au niveau des sites urbains de fond.....	76
Tableau N°13 : Taux de répartition massique des BTEX dans les sites étudiés.	80
Tableau N°14 : Rapports T/B trouvés aux différents sites.....	81
Tableau N°15 : Teneurs des BTEX mesurées dans certaines villes	85

Liste des figures

Figure n°1 : Sources d'émission de polluants atmosphériques à l'origine de l'ozone troposphérique et des particules fines au Canada, 2006.	8
Figure n°2 : COV par sources d'émission des Etats-Unis en 2002	8
Figure n° 3 : Métabolisme du benzène.....	13
Figure n°4 : Métabolisme du toluène.	18
Figure n° 5 : Métabolisme de l'éthylbenzène.	23
Figure n° 6 : Canister.	31
Figure n° 7 : Sac en Tedlar.	32
Figure n° 8 : Principe du tube actif	32
Figure n° 9 : Principe du tube passif axial.....	34
Figure n° 10 : Principe du tube passif radial.	35
Figure n° 11 : Vue développée du badge GABIE.....	36
Figure n° 12 : Principe de la microextraction sur phase solide.	37
Figure n° 13 : Schéma simplifié d'un chromatographe (CPG).....	40
Figure n° 14 : Schéma simplifié d'un détecteur FID.	41
Figure n° 15 : Photo illustrant le Poste de prélèvement du site 'S' (Salle des fêtes à Belfort).	46
Figure n° 16 : Schéma illustrant le fonctionnement du cache isolant.....	46
Figure n° 17 : Poste de prélèvement du site 'O' (Bab el Oued).	47
Figure n° 18 : Poste de prélèvement du site 'D' (rue Didouche Mourad).....	48
Figure n° 19 : Poste de prélèvement du site 'E' (Ecole Polytechnique).	49
Figure n° 20 : Poste de prélèvement du site 'V' (Véhicule essence).....	50
Figure n° 21 : Localisation des différents sites de prélèvement des BTEX à Alger.....	50
Figure n° 22 : L'échantillonneur diffusif	52
Figure n° 23 : L'échantillonneur Radiello.....	53
Figure n° 24 : Le corps diffusif au microscope électronique.	53
Figure n° 25 : Cartouche adsorbante Radiello.....	54

Figure n° 26 : Corps diffusif Radiello blanc, code 120.....	55
Figure n° 27 : La plaque support.....	55
Figure n° 28 : Echantillonneur Radiello dans son abri.....	56
Figure n° 29 : Le chromatographe CPG utilisé pour l'analyse de nos échantillons.	58
Figure n° 30 : Chromatogramme du mélange étalon de BTEX purs.	60
Figure n° 31 : Chromatogramme d'un prélèvement effectué au site "S", site urbain de proximité.	61
Figure n° 32 : Chromatogramme d'un prélèvement du site "E", site urbain de fond.	62
Figure n° 33 : Chromatogramme d'un prélèvement du site "R", site semi-rural.....	62
Figure n° 34 : chromatogramme du désorbant (CS ₂).	63
Figure n° 35 : Chromatogramme du tube couvert (tube témoin) au niveau du site 'S'.	63
Figure n° 36 : Teneurs atmosphériques en BTEX au site 'S'.....	67
Figure n° 37 : Teneurs atmosphériques moyennes en BTEX au site 'S'.	68
Figure n° 38 : Teneurs atmosphériques en BTEX au site 'O'	69
Figure n° 39 : Teneurs atmosphériques en BTEX au site 'D'	70
Figure n° 40 : Teneurs atmosphériques en BTEX au site 'T'.	71
Figure n° 41 : Teneurs atmosphériques moyennes en BTEX au site 'T'	72
Figure n° 42 : Teneurs atmosphériques en BTEX au site 'E'	74
Figure n° 43 : Teneurs atmosphériques moyennes en BTEX au site 'E'	75
Figure n° 44 : Teneurs atmosphériques en BTEX au site 'B'	75
Figure n° 45 : Teneurs atmosphériques en BTEX au site 'R'	77
Figure n° 46 : Teneurs atmosphériques en BTEX dans le véhicule 'V'	78
Figure n° 47 : Classement des sites par ordre croissant de pollution en BTEX totaux	79
Figure n° 48 : Répartition massique des BTEX.....	80
Figure n° 49 : Corrélation T/B.....	82
Figure n° 50 : Corrélation T/BTEX totaux.....	83
Figure n° 51 : Corrélation T/B pour les sites de proximité	83
Figure n° 52 : Corrélation B/Ethylbenzène	84
Figure n° 53 : Corrélation B/Xylènes (o+m+p)	84

Liste des abréviations

COV : Composé organique volatil

HAM : Hydrocarbure aromatique monocyclique

BTEX : Benzène, toluène, éthylbenzène, xylène

CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

CE : Commission Européenne

OMS : Organisation mondiale de la santé

SM : Spectrométrie de masse

FID : Détecteur à ionisation de flamme

SPME : Microextraction sur phase solide

INTRODUCTION

INTRODUCTION :

L'air est l'un des éléments fondamentaux nécessaires à tout être vivant. Chaque jour, nos poumons filtrent quelque 15 kg d'air atmosphérique tandis que nous n'absorbons que 2,5 kg d'eau et moins de 1,5 kg d'aliments. L'air pur est un mélange d'environ 21 % d'oxygène, 78 % d'azote et 1% de gaz à l'état de traces comme le CO₂ et l'argon.

Depuis les temps les plus reculés, l'homme a pris conscience du danger que représente une atmosphère polluée. Avec l'avènement de l'ère industrielle, le problème de la pollution atmosphérique a pris une ampleur sans précédent, à tel point que de nombreuses conférences internationales se tiennent de nos jours pour étudier et tenter de prévenir la catastrophe vers laquelle on se dirige inexorablement.

En effet, l'atmosphère terrestre est un immense réacteur chimique où se déroulent d'innombrables réactions, et en raison du nombre et de la complexité de ces réactions il est difficile d'identifier et de quantifier tous les nouveaux polluants atmosphériques ; et il est tout aussi difficile de définir leurs impacts sur l'homme et son environnement.

En 1967, le Conseil de l'Europe a défini la pollution atmosphérique comme suit : "Il y a pollution atmosphérique lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans la proportion de ses composants est susceptible de provoquer un effet nocif, compte tenu des connaissances scientifiques du moment, ou de créer une nuisance ou une gêne."

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

Parmi ces COV on distingue un sous groupe : les Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (**HAM**). La majeure partie des HAM est représentée par quatre composés qui sont : le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène dans ses trois isomères : ce sont les **BTEX**.

Par inhalation, ces derniers peuvent provoquer différents troubles chez l'être humain ; mais le plus préoccupant de ces composés est sans aucun doute le benzène car il est classé, depuis 1987, dans le groupe I (cancérogènes pour l'homme) par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC de Lyon) [1].

Outre leur toxicité propre, les BTEX et surtout certains alkylbenzènes participent aux réactions photochimiques dans l'air et de ce fait, sont considérés comme précurseurs de l'ozone photochimique en basse atmosphère.

Avec plus de 800.000 véhicules fin 2007, la wilaya d'Alger représente à elle seule plus de 24% du parc automobile algérien qui ne cesse de croître [2]. Il est donc certain qu'Alger et ses environs sont confrontés à une forte pollution de l'air en raison du nombre et de l'âge des véhicules qui y circulent. Par ailleurs, la majorité de ces derniers sont dépourvus de catalyseurs.

Devant cette situation problématique, et dans le cadre d'un vaste programme de recherche sur la pollution atmosphérique, on s'est intéressé à l'évaluation de cette dernière dans la localité d'Alger.

Nous nous intéresserons, dans ce travail, à la pollution par les BTEX au niveau de sept sites de prélèvement différents regroupant quatre sites urbains de proximité (la salle des fêtes de Belfort, le tunnel de Oued Ouchayeh, la rue Didouche Mourad, et la rue Basta Ali à Bab el Oued), deux sites urbains de fond (l'Ecole Nationale Polytechnique et la mairie de Bachdjarah) et un site semi-rural.

Nous placerons aussi un capteur à bord d'une voiture privée. Ce dispositif embarqué nous permettra d'évaluer les teneurs en BTEX auxquelles sont exposées des personnes se situant à l'intérieur de l'habitacle d'un véhicule.

L'échantillonnage se fera par adsorption passive au moyen d'un tube radial de type **Radiello** et l'adsorbant utilisé sera le charbon actif. Le dispositif de prélèvement est peu encombrant, peu coûteux, et simple à mettre en œuvre car il ne nécessite pas la mise en place d'un système de pompage.

Quant à l'analyse qualitative et quantitative, elle se fera par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) après désorption par solvant au sulfure de carbone (CS_2).

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L'AIR PAR LES BTEX

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

D'environ 500 km d'épaisseur totale, l'atmosphère terrestre est constituée de gaz et de particules en suspension que la Terre retient à sa surface par la force de gravité. Sa densité et sa température diminuent avec l'altitude. Seule la couche la plus basse de l'atmosphère (15 km environ), renferme des êtres vivants et se trouve brassée par les courants atmosphériques à l'origine des phénomènes climatiques.

L'atmosphère terrestre se divise en plusieurs strates qui sont :

- La troposphère
- La stratosphère
- La mésosphère
- La thermosphère

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

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].

Espèce	Symbole	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

** ppbv : parties par billion (milliard)

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

Comme les BTEX, objet de notre étude, font partie des COV ces derniers feront l'objet d'une étude approfondie dans ce paragraphe.

I. 2.1. Définition des COV :

Les composés organiques volatils, ou COV sont des hydrocarbures (composés constitués de carbone et d'hydrogène ; ce dernier peut être partiellement ou totalement substitué par des halogènes, des atomes d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote) dont la pression de vapeur saturante est au moins égale à $P_v \geq 0,01$ 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) [4].

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) [5]. 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.

Nous illustrons dans le tableau n°2, à titre d'exemple, les principaux COV identifiés en milieu urbain à Alger [6].

Tableau n°2 : Liste les principaux COV identifiés à Alger [6]

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

L'agence américaine de protection de l'environnement (EPA) définit les COV comme étant des composés qui présentent une tension de vapeur supérieur à 0,13 Pa (a 0°C) et dont la réactivité est suffisante pour pouvoir participer à des réactions photochimiques [7].

I. 2.2. Nature et sources émettrices des COV :

On peut distinguer deux types de sources anthropiques d'émission de COV :

a- Les sources fixes :

- **Le secteur industriel :**

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.

- **Les centrales électriques alimentées au charbon, au pétrole et au gaz naturel :**

Dans la production d'électricité, il y a émission de COV quelque soit le combustible fossile utilisé.

- **Les activités agricoles :**

L'élevage et l'utilisation de fertilisants dans l'agriculture émettent faiblement des COV.

- **Les produits de consommation et les produits commerciaux :**

Les peintures et les solvants présents dans de nombreux produits que nous utilisons sont responsables d'une grande partie des émissions de COV. De plus, le transport et le stockage des produits de l'industrie du pétrole (carburants et solvants) sont responsables, dans une grande mesure, des émissions globales de COV; par exemple, les "tankers" dans les ports sont une importante source d'émission de COV [8].

b- Les sources mobiles (contribution du trafic routier) :

Le transport aérien, routier, ferroviaire et maritime de personnes et de marchandises et les véhicules hors route sont à l'origine de 30,1 % des émissions de composés organiques volatils totaux (COV) [9].

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. 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 [10].

Les deux figures 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.

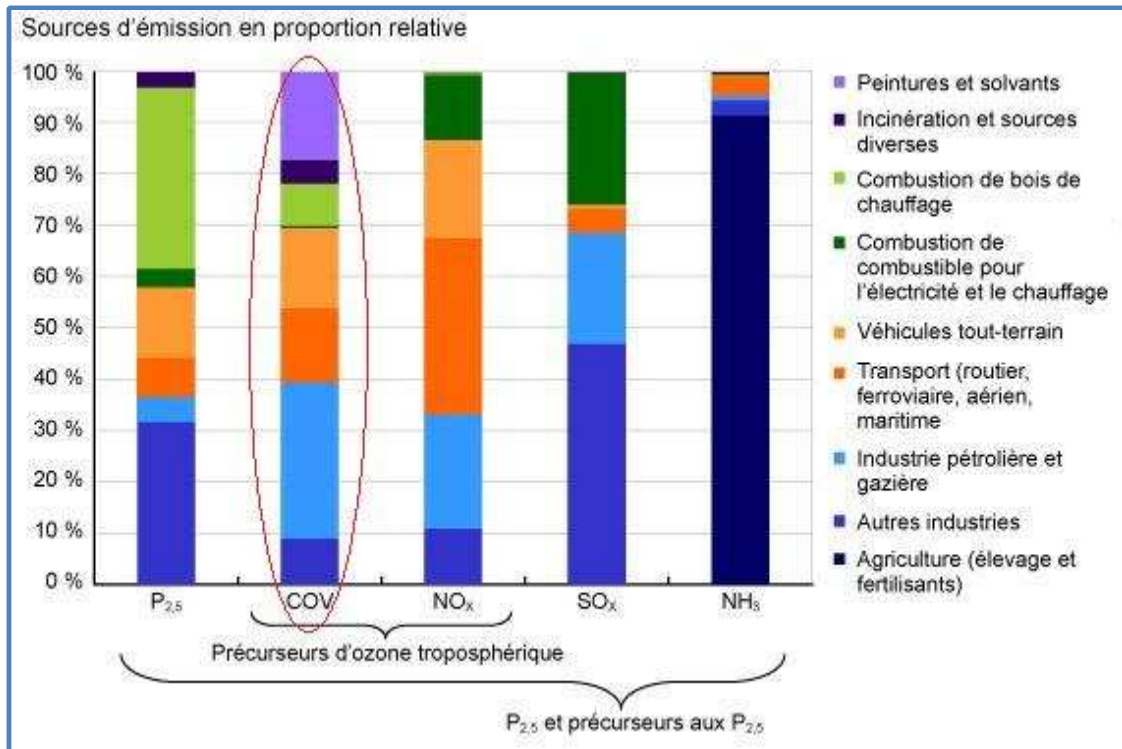


Figure n°1 : Sources d'émission de polluants atmosphériques à l'origine de l'ozone troposphérique et des particules fines au Canada, 2006 [11].

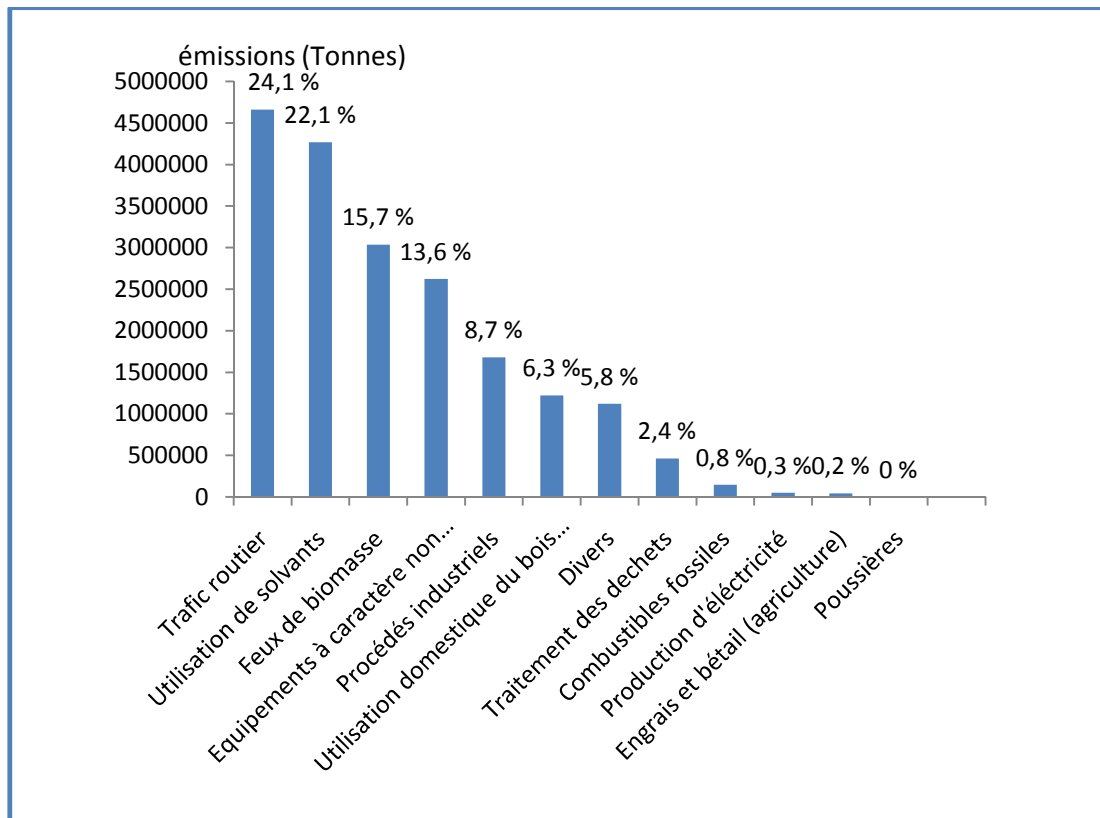


Figure n°2 : COV par sources d'émission des Etats-Unis en 2002 [7].

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 [6]. 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°3 montrent bien que les carburants sans plomb contiennent plus de HAM que les carburants plombés.

Tableau n°3 : Composition des carburants en benzène et HAM [10].

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 font partie de la famille des COV. Ce sont des HAM constitués d'un cycle aromatique (Benzène) qui est substitué par un groupement méthyle (CH_3) dans le cas du toluène, par un groupement éthyle ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) dans le cas de l'éthylbenzène et par deux groupements méthyle (CH_3) 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 :

a- Définition et propriétés :

Le benzène est un hydrocarbure aromatique monocyclique, de formule C_6H_6 .

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 (0,180 g pour 100 g 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) [12].

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 [13], mais sa voie de dégradation la plus importante reste la réaction avec les radicaux hydroxyle (OH^\cdot) [14].

b- Origine :

Le benzène est produit principalement par l'industrie pétrochimique. 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 [12]. En Algérie, les carburants essence contiennent 2 à 3% de benzène (taux variable selon la raffinerie considérée, Alger, Arzew, Skikda).

Le benzène est largement utilisé dans l'industrie comme intermédiaire de synthèse [12]:

- Principalement éthylbenzène, cumène, cyclohexane.
- Egalement nitrobenzènes, 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.

Le benzène peut être utilisé aussi comme agent d'extraction, et aussi dans les laboratoires d'analyse et de recherche.

Le benzène est un constituant naturel du pétrole brut et d'autres produits dérivés du pétrole et de la houille.

En tant qu'additif dans les carburants, le benzène permet d'augmenter l'indice d'octane, agissant donc comme antidétonant.

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 [16].

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 [17]. 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 aussi 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 [18].

Le benzène est aussi émis lors de la synthèse chimique d'hydrocarbures aromatiques substitués (éthylbenzène, phénol, cyclohexane...) et aussi par les fours de cokerie [12].

e- Pathologie-toxicologie :**▪ Absorption :**

Le benzène est facilement absorbé au niveau du tractus gastro-intestinal ; il est également absorbé par voie pulmonaire puisque chez l'homme, 50 % de la dose inhalée se retrouve dans le sang et les tissus. Le benzène liquide ou les vapeurs de benzène peuvent aussi être absorbés par voie percutanée (par la peau) mais de façon moindre ; chez l'homme, une étude a évalué cette quantité à 0.05 % [12].

▪ Distribution :

Le benzène se distribue préférentiellement dans les tissus riches en lipides. Des niveaux importants sont observés dans les tissus adipeux, le cerveau, le sang, les reins, le foie ainsi que dans la moelle osseuse. Le benzène peut également traverser le placenta chez l'homme et l'animal [12].

▪ Métabolisme :

Le benzène est essentiellement métabolisé dans le foie mais aussi dans les tissus où il s'est fixé notamment la moelle osseuse.

Chez l'homme, le benzène est majoritairement métabolisé en conjugués phénoliques ; il est, dans une moindre mesure, oxydé en composés toxiques comme l'hydroquinone et l'acide t,t-muconique.

Certaines substances telles l'éthanol et, de façon moins claire, le phénobarbital stimulent le métabolisme du benzène ; au contraire, d'autres substances telles le toluène l'inhibent.

Nous illustrons en figure n° 3 le métabolisme du benzène.

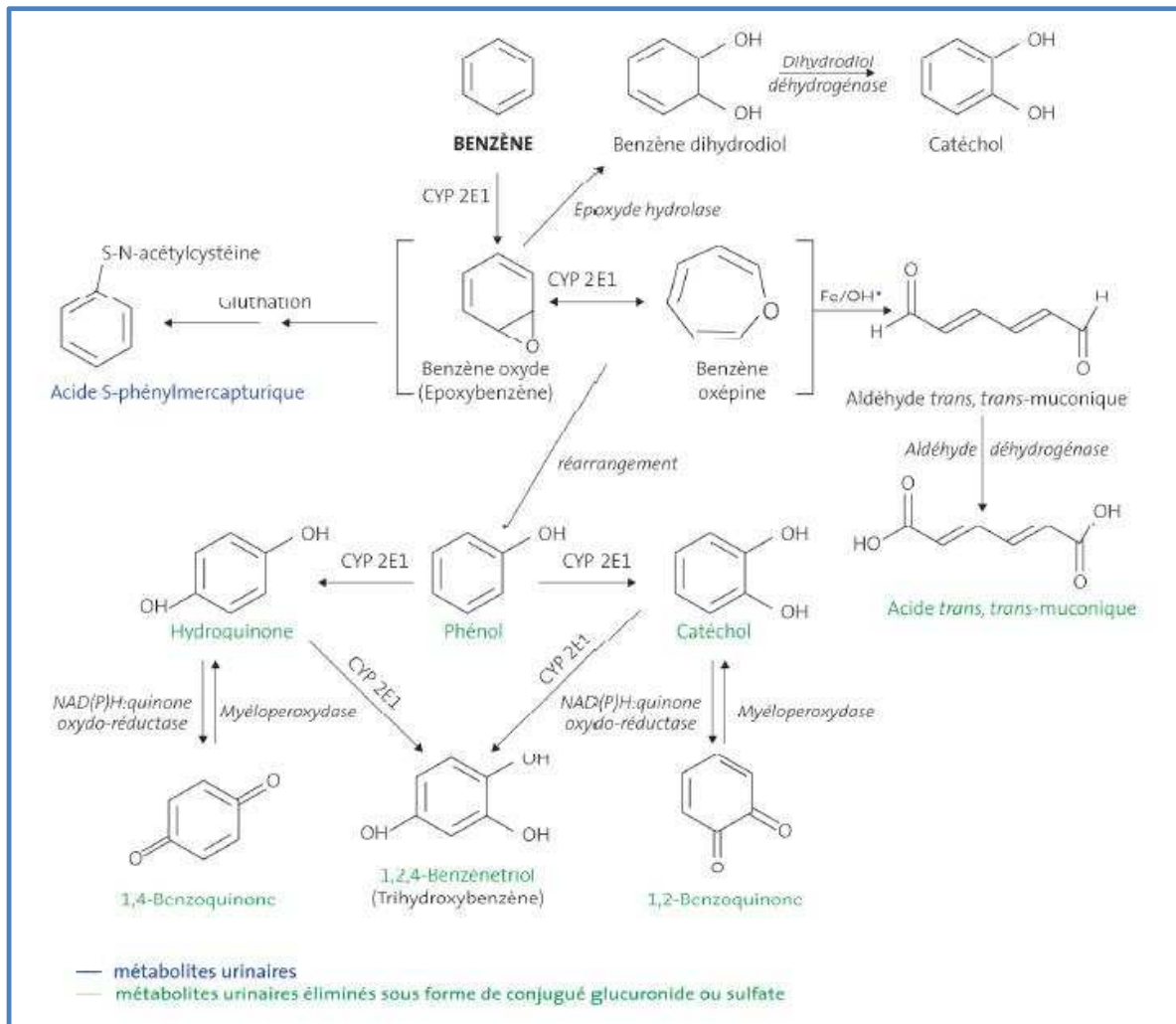


Figure n° 3 : Métabolisme du benzène [19].

▪ **Elimination :**

Une partie du benzène inhalé peut être exhalée sous forme non métabolisée (dans l'air expiré) mais la plupart est excrétée sous forme de métabolites dans les urines (conjugués phénolés) [20].

- **Toxicité :**

Le benzène partage la toxicité aiguë de tous les solvants hydrocarbonés, c'est-à-dire : des troubles digestifs lorsqu'il est ingéré (nausées et vomissements), des troubles neurologiques (troubles de conscience, ivresse puis somnolence pouvant aller jusqu'au coma) et une pneumopathie d'inhalation.

Les symptômes d'une intoxication par inhalation apparaissent pour des concentrations variables selon les individus ; les chiffres suivants sont donnés à titre indicatif : pas d'effet à 25 ppm, céphalées et asthénie de 50 à 100 ppm, les mêmes symptômes sont accentués à 500 ppm, tolérance pendant seulement 30 à 60 min à 3000 ppm, mort en 5 à 15 min à 20000 ppm. Des convulsions sont observées aux plus hautes doses [1 , 21].

Le benzène, par contact cutané, peut entraîner des irritations locales persistantes.

Dans le cas d'une intoxication chronique, l'inhalation de benzène provoque des troubles neuropsychiques communs à ceux observés avec les autres solvants (syndrome psycho-organique) qui se traduisent par une irritabilité, une diminution des capacités d'attention et de mémorisation, un syndrome dépressif, des troubles du sommeil... etc. Des troubles digestifs peuvent aussi être observés.

Aucune étude n'a prouvé la responsabilité du benzène dans la genèse des cancers autres que ceux du système hématopoïétique et lymphopoïétique. Des études ont permis de fixer un seuil de toxicité à 10 ppm. Le signe le plus précoce et le plus fréquent est une thrombopénie ; une leucopénie, une hyperleucocytose, une anémie, ou plus rarement une polyglobulie peuvent être notées. Ces anomalies évoluent dans la grande majorité des cas vers la régression à l'arrêt de l'exposition, et plus rarement vers des hémopathies plus sévères telle l'aplasie médullaire qui peut évoluer vers une leucémie même après guérison. Les leucémies myélocytaire sont le type de leucémies benzéniques le plus souvent rencontré.

Cependant, différentes observations suggèrent la responsabilité du benzène dans d'autres types de leucémies (leucémies lymphoïdes chroniques, leucémies aiguës lymphoïdes, leucémies myéloïdes chroniques et leucémies aiguës myéloïdes non myélocytaires)

[1 , 22 , 23].

Le benzène est aussi un composé génotoxique, c'est-à-dire qu'il induit des aberrations chromosomiques (le plus généralement lymphocytaires) ou des instabilités chromosomiques surtout dans le cadre d'une exposition professionnelle [12].

f- Normes et directives :

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) [24]. Les normes en vigueur dans certains pays sont résumées dans le tableau n°4.

Pour les effets hématologiques cancérogènes du benzène, un excès de risque unitaire (ERU) de $6.10^{-6} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ 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 [25].

Tableau n° 4 : 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	[26]
	$5\mu\text{g}/\text{m}^3$		Moyenne annuelle à partir de 2010	[26]
		$2\mu\text{g}/\text{m}^3$	Moyenne annuelle	[27]
Allemagne	$10\mu\text{g}/\text{m}^3$		Moyenne annuelle à partir de 1998	[28]
Pays-Bas	$10\mu\text{g}/\text{m}^3$	$1 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Moyenne annuelle	[13]
Union Européenne	$5\mu\text{g}/\text{m}^3$		Moyenne annuelle	[29]
Angleterre	5ppb ($16\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1 ppb ($3,2\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Moyenne annuelle	[10]
Australie	5ppb ($16\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Moyenne annuelle	[30]
OMS et USA	Pas de seuil limite mais des indicateurs des risques unitaires			

I. 4. 2. Le Toluène :

a- Définition et propriétés :

Appelé aussi méthylbenzène ou phénylméthane, le toluène est un hydrocarbure aromatique monocyclique de formule $C_6H_5-CH_3$.

Le toluène est un liquide incolore, d'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 [31].

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 [13].

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% [32].

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 [31].

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 [32].

Selon l'ECB (2003) et diverses entreprises pétrolières (ECB, 2000), les émissions se répartissent selon les pourcentages suivant [33 , 34]:

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

e- Pathologie-toxicologie :

▪ Absorption :

Chez l'homme, l'absorption est rapide, le toluène apparaît dans le sang après 10 à 15 min d'exposition, avec une forte corrélation, pendant et après l'exposition, entre la concentration alvéolaire et la concentration sanguine. L'absorption (environ 50 % de la dose inhalée) est fortement influencée par le taux de ventilation pulmonaire [31].

Le toluène peut être absorbé lentement par la peau (14 à 23 g/cm²/h) avec des variations individuelles importantes.

▪ Distribution :

Dans le sang, le toluène est réparti entre les globules rouges où il est fixé à l'hémoglobine et le sérum avec une partition de 1 : 1. 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 [35].

▪ **Métabolisme :**

Une grande partie du toluène absorbé (80 %) est métabolisée dans le foie, 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 (83 à 94 % des métabolites urinaires), ou avec de l'acide glucuronique pour former le benzoylglucuronide (3 à 9 % des métabolites urinaires).

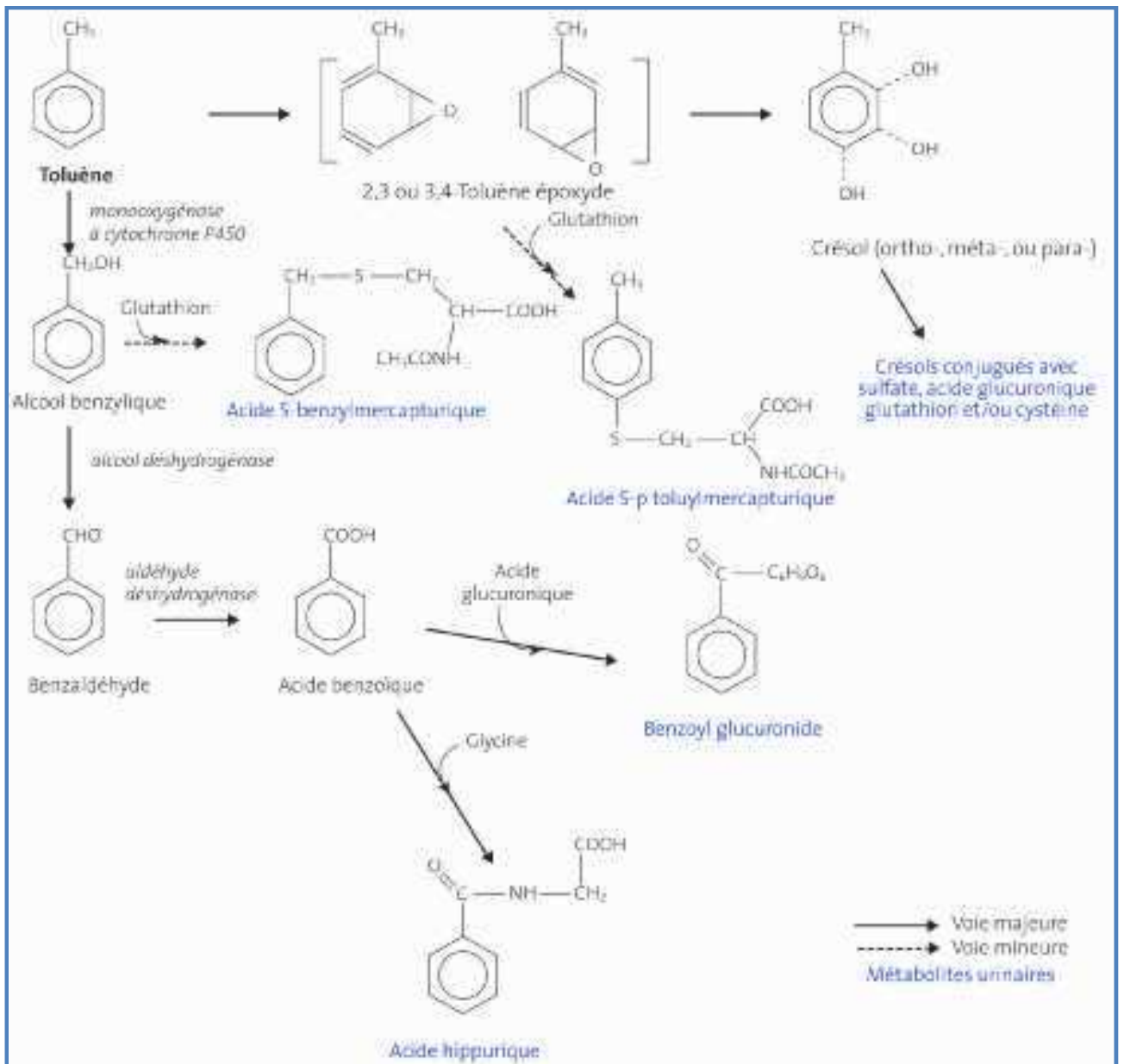


Figure n°4 : Métabolisme du toluène [36,37].

- **Elimination :**

Le toluène est éliminé dans l'air expiré sous forme inchangée (10 à 20 %) et dans les urines (80 %) sous forme métabolisée (acide hippurique, benzoylglucuronide et acides mercapturiques et crésols conjugués).

- **Toxicité :**

La toxicité aiguë du toluène est commune à celle des hydrocarbures distillant en dessous de 300°C.

L'ingestion de toluène entraîne des troubles digestifs, une dépression du système nerveux central et une pneumopathie d'inhalation avec l'apparition d'opacités floconneuses à la radio localisées aux lobes moyens et inférieurs des poumons et ceci environ 8 h après ingestion.

Les connaissances relatives à l'intoxication par voie pulmonaire résultent des observations rapportées après des intoxications aiguës et des études menées chez le volontaire sain.

Les effets essentiels du toluène s'exercent sur le système neurologique central. Ces effets empirent et persistent si la concentration augmente ou si l'exposition dure. En principe, ils sont réversibles. Une exposition accidentelle à plus de 10000 ppm pendant quelques minutes est responsable initialement d'euphorie et d'hallucinations, puis de troubles de la conscience et de coma.

L'inhalation de 100 ppm pendant une période de 8 heures entraîne des troubles modérés ; Il s'y ajoute à 200 ppm une faiblesse musculaire, des paresthésies et quelques altérations des fonctions cognitives ; à 300 ppm, une insomnie dans la nuit qui succède à l'exposition ; à 400 ppm, une confusion mentale et des troubles de coordination.

A 500 ppm, apparaissent des nausées; à 600 ppm on observe une sensation de vertige et une démarche chancelante.

Une irritation oculaire et des voies aériennes supérieures apparaît pour des expositions à des concentrations de 100 à 400 ppm pendant 6 à 7 heures, accompagnée d'une hypersécrétion lacrymale.

Le toluène peut avoir des effets sur le système cardiovasculaire (diminution de la fréquence cardiaque et de la pression diastolique à 200 ppm pendant 7 heures).

Le toluène est un solvant des lipides cutanés et les projections peuvent entraîner des dermatoses d'irritation.

La voie respiratoire est la voie usuelle d'intoxication professionnelle (chronique). De façon générale, la toxicité à terme est modérée.

La morbidité chez les personnes exposées pendant 10 à 20 ans à des concentrations de l'ordre de 20 à 200 ppm n'est pas corrélée à l'exposition. Le toluène n'entraîne en général pas d'effet spécifique qui le distingue des autres solvants.

Le syndrome psycho-organique est l'effet toxique chronique majeur du toluène ; les stades les plus avancés sont irréversibles. Il associe des troubles de la mémoire, de la concentration, de la personnalité, une insomnie, une diminution des performances intellectuelles sans troubles objectifs ni altération de l'électroencéphalogramme.

Les preuves de cancérogénicité chez l'homme sont insuffisantes. Le toluène a été classé dans le groupe 3 par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) [1 , 38 , 39].

f- Normes et directives :

Selon l'arrêté du 20 avril 1994, le toluène est considéré en France comme un produit facilement inflammable (F ; R112), Nocif (Xn ; R48/203-R654) et irritant (Xi ; R385-R676). En revanche, selon ce même arrêté, il n'est pas classé comme dangereux pour l'environnement [40].

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/m³ (1 ppm) comme moyenne hebdomadaire. La valeur guide sur courte durée, moyenne et semi horaire est de 1mg/m³ [41].

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 [42]. 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 [43].

Il existe trois procédés principaux d'alkylation du benzène avec l'éthylène qui diffèrent par le catalyseur employé [44] :

- 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 [45], alors qu'elle était de 3 000 kt/an en 1983 [46].

c- Utilisation :

L'éthylbenzène est utilisé pour :

- 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 [46].

L'utilisation d'éthylbenzène comme solvant peut également constituer une source de rejet indirect, mais cette consommation est assez limitée, et ce flux d'émissions 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.

e- Pathologie-toxicologie :**▪ Absorption :**

L'éthylbenzène est bien absorbé par inhalation et par voie cutanée. Le taux d'absorption par inhalation varie de 49 à 69 % (exposition de 23 à 85 ppm pendant 8 heures). Par voie cutanée l'éthylbenzène est mal absorbé sous forme vapeur contrairement à la forme liquide où il est bien absorbé.

- **Distribution :**

Peu de données existent sur la distribution de l'éthylbenzène chez l'homme ; des études ont suggéré qu'il se répartissait de la même manière que chez le rat c'est-à-dire : dans tout l'organisme avec des quantités importantes au niveau du foie, du tractus gastro-intestinal et de la carcasse. Un taux plus faible est mesuré dans les tissus adipeux [47].

- **Métabolisme :**

L'éthylbenzène subit d'abord une oxydation progressive de sa chaîne latérale puis des conjugaisons menant à un grand nombre de métabolites. Le métabolisme de l'éthylbenzène n'est pas différent après exposition inhalatoire ou orale.

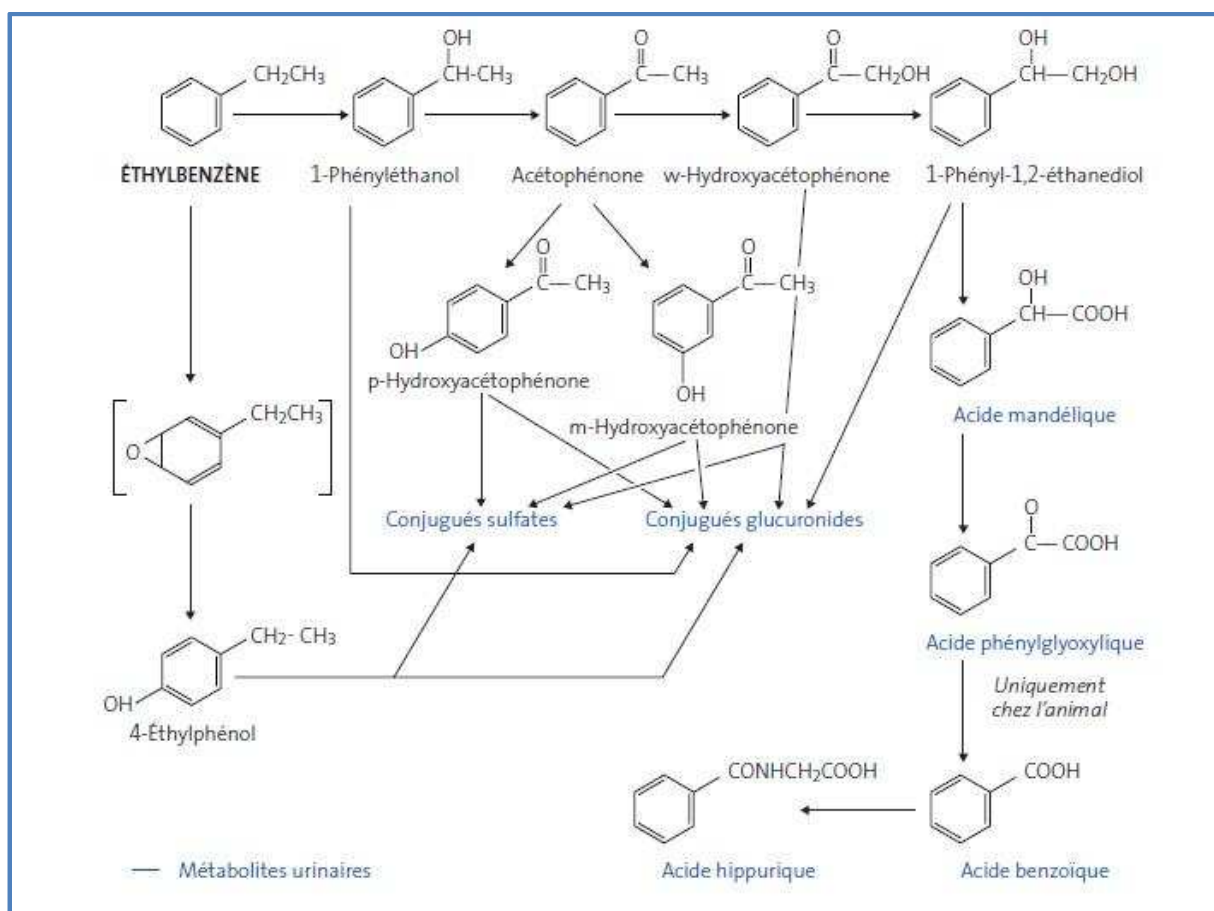


Figure n° 5 : Métabolisme de l'éthylbenzène [42].

- **Élimination :**

L'éthylbenzène est éliminé dans l'urine sous un grand nombre de métabolites. Chez l'homme, les métabolites principaux sont l'acide mandélique et l'acide phénylglyoxylique (90 %).

Le reste des métabolites est excrété sous forme conjuguée sulfates ou glucuronides (10 %) ; et 4 à 5 % de la quantité absorbée est exhalée sous forme inchangée [42].

- **Toxicité :**

L'éthylbenzène est essentiellement considéré comme un irritant cutané et muqueux. La principale voie d'exposition est inhalatoire. L'exposition de volontaires à des vapeurs d'éthylbenzène a causé une irritation transitoire des yeux qui est apparue pour une concentration de 200 ppm. Lorsque la concentration augmente, on observe un larmoiement et une irritation de la muqueuse nasale et du tractus respiratoire supérieur. Cet effet devient intolérable à partir de 5000 ppm. Il peut s'y associer des symptômes de dépression du système nerveux central et des atteintes transitoires hépatiques et rénales aux concentrations élevées.

L'inhalation répétée de doses supérieures à 100 ppm entraîne une asthénie, des céphalées et une irritation des voies respiratoires [48].

Des anomalies neurologiques fonctionnelles (syndrome psycho-organique) ont été mises en évidence chez des salariés exposés à des mélanges de solvants aromatiques dont l'éthylbenzène. Les contacts avec la peau peuvent être à l'origine d'une dermatose liée à une action sur la couche lipidique (peau sèche et craquelée) [48 , 49].

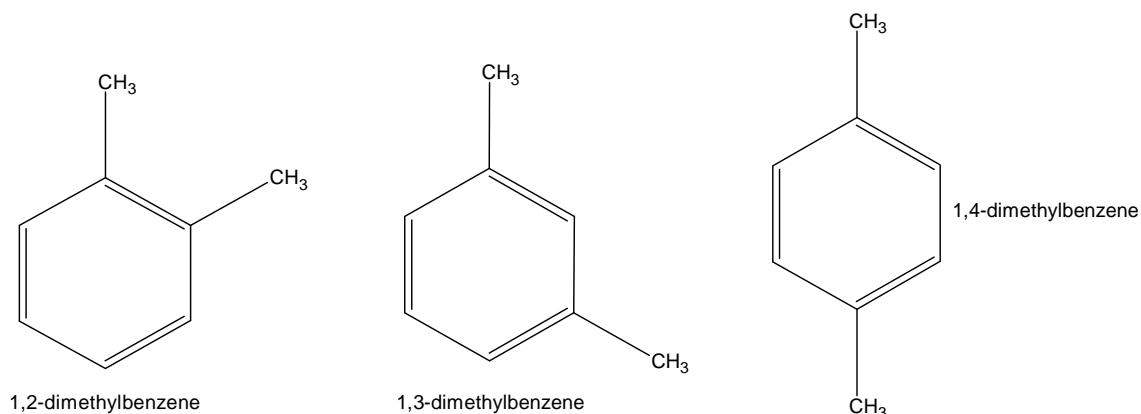
f- Normes et directives :

Selon l'arrêté du 20 avril 1994 [50], l'éthylbenzène est considéré en France comme un produit nocif (Xn ; R202), et facilement inflammable (F, R113). En revanche, selon ce même arrêté, il n'est pas classé comme dangereux pour l'environnement [46].

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 [51].

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 hydroxyles. En se basant sur des données de concentration de radicaux hydroxyles 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 [52].

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 [53].

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 , 51].

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 [54].

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 [52].

e- Pathologie-toxicologie :**▪ Absorption :**

Par voie pulmonaire, passé les 10 premières minutes d'exposition, la quantité de xylène absorbée correspond à environ 65 % de la quantité inhalée, quelque soit l'isomère considéré.

Cette quantité est d'autant plus élevée que la ventilation est importante (on constate une augmentation de 30 % de la quantité absorbée en cas d'exercice physique intermittent).

Les xylènes liquides sont absorbés par la peau : l'absorption cutanée du *m*-xylène est de $2\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{mn}$ (l'immersion des deux mains pendant 15 min correspond à une inhalation de 100 ppm pendant la même durée) [56 , 1 , 51].

▪ Distribution :

L'équilibre de distribution entre le sang et les tissus est atteint en 6 heures à l'exception des tissus adipeux pour lesquels il est de quelques jours. L'exercice physique modifie la distribution tissulaire : la concentration sanguine est multipliée par 2 à 5 en cas d'exercice physique intermittent. Lors d'une exposition de plusieurs jours consécutifs, il existe une accumulation des xylènes dans l'organisme, comme en témoigne l'augmentation de 20 % de la concentration sanguine matinale à la fin d'une semaine d'exposition chez des volontaires [55 , 57, 1 , 56].

▪ Métabolisme :

Chez l'homme, environ 95 % de la quantité de xylènes absorbée est oxydée dans le foie. La majeure partie est transformée par l'oxydation d'un groupe méthyle en acides méthylbenzoïques qui sont conjugués à la glycine pour former des acides méthylhyppuriques.

A la différence du benzène, seule une faible quantité subit une oxydation nucléaire : les xylénols représentent moins de 2 % des xylènes métabolisés. Le facteur limitant du métabolisme est la capacité de conjugaison des acides méthylbenzoïques à la glycine, qui serait saturée pour une exposition de 780 ppm au repos ou de 270 ppm en cas d'exercice physique important [51].

▪ Elimination :

La voie d'élimination principale est rénale, environ 90 à 95 % des xylènes absorbés sont éliminés dans les urines sous forme d'acides méthylhyppuriques. Les xylènes libres urinaires représentent moins de 0,005 % des xylènes absorbés. Les xylènes éliminés par voie pulmonaire ne représentent que 3 à 6 % des xylènes absorbés [51].

▪ **Toxicité :**

L'exposition aiguë à des vapeurs de xylène, ou à des vapeurs de chaque isomère du xylène, induit des troubles respiratoires, cardiovasculaires, gastro-intestinaux et neurologiques.

Chez l'homme, l'exposition par voie respiratoire à un mélange de xylènes peut induire la mort. Ainsi, après inhalation de vapeurs de peinture contenant 90 % de xylènes, une personne sur trois a trouvé la mort. L'autopsie a permis de mettre en évidence une congestion pulmonaire, une hémorragie intra-alvéolaire, un œdème pulmonaire, une hémorragie cérébrale et des signes d'anoxie.

Les deux autres personnes présentaient une cyanose des extrémités et des troubles neurologiques tels que l'amnésie et une confusion temporaire. Selon les auteurs, les individus ont été exposés pendant plusieurs heures à environ 43 500 mg/m³ (10 000 ppm) de xylène. Cette étude n'a pas vraiment permis de conclure en ce qui concerne les effets toxiques des xylènes puisque d'autres produits chimiques étaient présents dans les vapeurs de peinture [58]. Le tableau n° 5 résume les effets d'une exposition aiguë au xylène chez l'homme.

Tableau n° 5 : Effets d'une exposition aiguë au xylène chez l'homme [52].

Type de xylène	Voie d'exposition		
	Inhalation	Ingestion	Cutanée
Mélange de xylènes	Mort (43 500 mg/m ³) Irritations du nez et de la gorge (870 mg/m ³ , 3 à 5 min) Perte de mémoire, déséquilibre (435 mg/m ³ , 15 min) Tachycardie (1 301 mg/m ³ , 70 min à 1 h)	Mort Coma	Irritations des yeux et de la peau (urticatoire) (2 001 mg/m ³)
<i>m</i> -xylène	Tachycardie (870 mg/m ³ , 70 min à 1 h) Perte de mémoire, déséquilibre	/	Irritations de la peau, dessèchement, vasodilatation, desquamation
<i>p</i> -xylène	Irritations du nez et de la gorge (475 mg/m ³ , 1 à 7h30 pd 5 j) Tachycardie (652 mg/m ³ , 70 min à 1 h)	/	Irritations des yeux (435 mg/m ³)
<i>o</i> -xylène	/	/	/

De façon générale la toxicité à terme des xylènes est modérée : le syndrome psycho-organique, à un stade réversible ou irréversible, est l'effet toxique chronique majeur des xylènes.

f- Normes et directives :

Selon l'arrêté du 20 avril 1994 [50] , le xylène commercial ainsi que tous ses isomères purs sont considérés en France comme des produits nocifs (Xn ; R20/212), irritants (R383) et inflammables (R104).

En revanche, selon ce même arrêté, ils ne sont pas classés comme dangereux pour l'environnement.

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.

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE DES BTEX

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

Le principe des différents modes d'analyse des BTEX est le même : une étape de préconcentration puis l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) réalisées au laboratoire ou sur site.

II. 1. TECHNIQUES DE PRELEVEMENT DES BTEX :

Plusieurs procédures de prélèvement sont possibles :

1. Piégeage des composés de l'air à échantillonner sur support solide (cartouche d'adsorbant) : par pompage (prélèvement actif) ou par diffusion (prélèvement passif) ; aussi par microextraction en phase solide (SPME).
2. Prélèvement d'air brut dans un canister (enceinte en acier traité intérieurement pour éviter l'adsorption des composés sur la paroi). Cette méthode n'est citée que pour mémoire, car pour le seul prélèvement des BTX, elle est trop lourde en termes de coût de matériel et d'heures de mise en œuvre. Néanmoins, lorsqu'elle est utilisée pour d'autres composés (hydrocarbures légers ou réactifs notamment), elle peut permettre un dosage simultané du benzène.
3. Prélèvement réalisé de façon automatique à l'entrée d'un système analytique (analyseurs BTEX ; analyseurs de COV "on line").

II. 1. 1. Prélèvement d'air brut :

a- Les Canisters :

Les canisters sont des conteneurs métalliques en acier inoxydable (figure n° 6) qui sont utilisés pour l'analyse des BTEX dans l'air ambiant et dont la paroi intérieure est traitée de façon à éviter l'adsorption des composés sur celle-ci [59]. Le prélèvement d'air à analyser est effectué sur site par simple échantillonnage de l'air à l'intérieur du canister : avant le prélèvement, le canister est nettoyé et le vide est fait à l'intérieur de manière à ce qu'un volume d'air soit échantillonné par simple ouverture de vanne. Un régulateur de débit est placé à l'entrée du canister pour permettre de moduler la durée de l'échantillonnage de quelques secondes à 24 heures.

Au laboratoire, une partie du volume d'air contenu dans le canister (quelques litres en général) est aspirée par une pompe et envoyée vers un préconcentrateur où les composés à analyser sont retenus par un adsorbant maintenu à une température subambiante (préconcentration cryogénique). Les composés à analyser sont ensuite désorbés thermiquement et envoyés vers un chromatographe en phase gazeuse pour l'analyse.

L'utilisation de canisters permet l'échantillonnage de COV très légers et des BTEX sans problème de conservation des échantillons ; en revanche, les coûts d'équipement et de fonctionnement des canisters restent élevés.

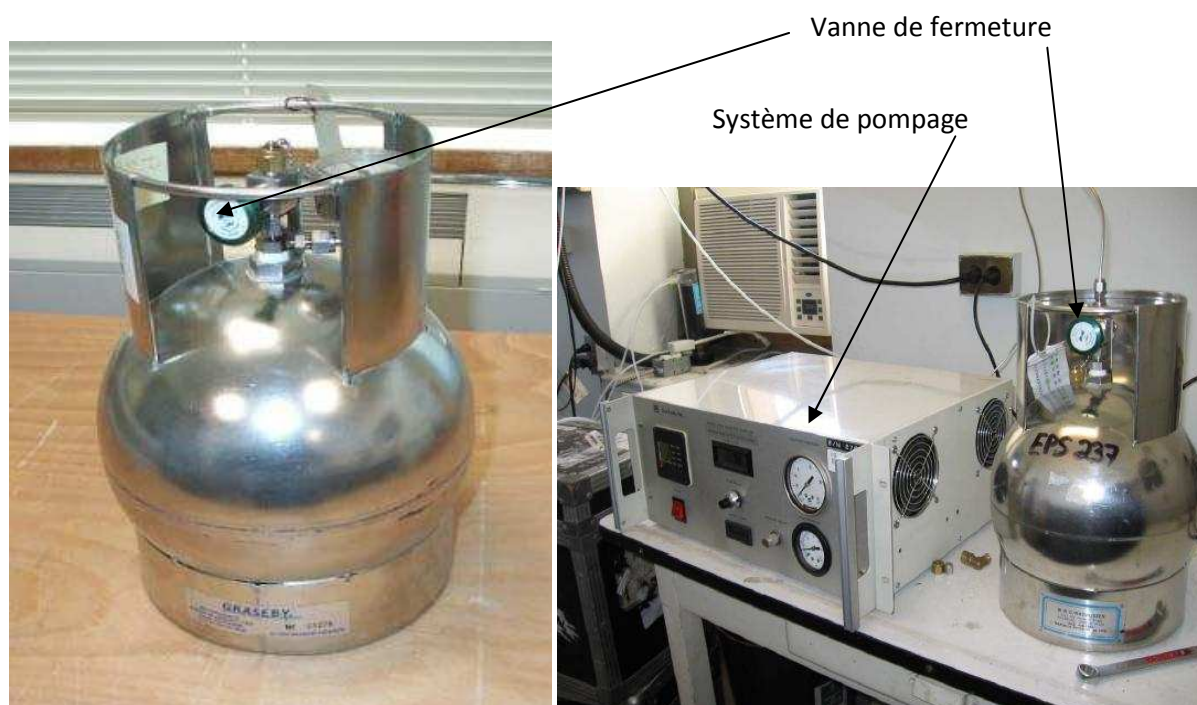


Figure n° 6 : Canister.

b- Les sacs en Tedlar :

L'utilisation de sacs en Tedlar (figure n° 7) est possible pour échantillonner les BTEX à l'aide d'une pompe ; l'analyse se fait en laboratoire. Le Tedlar est un matériau considéré comme inerte vis-à-vis d'un grand nombre de composés, les sacs en Tedlar présentent les avantages d'être faciles à transporter et peu encombrants mais avec ces sacs, la stabilité des COV est faible, même pour une conservation d'une durée inférieure à 24 heures : il faut éviter, entre autre, de les exposer au soleil et à la chaleur.



Figure n° 7 : Sac en Tedlar.

II. 1. 2. Prélèvement actif :

Ce genre de prélèvements est réalisé par pompage de l'air à échantillonner à travers des cartouches adsorbantes contenant un, deux ou trois lits d'adsorbants (c'est l'étape de préconcentration). L'utilisation d'un seul adsorbant suffit pour les BTEX. Pour les BTEX, il est recommandé d'utiliser les noirs de carbone graphités à surface spécifique moyenne (de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$). Ces adsorbants présentent l'avantage d'être peu hydrophiles, ce qui permet de prélever des volumes d'air importants même en présence de fortes humidités relatives sans piéger trop d'eau. Le Tenax, très utilisé dans les années 90 n'est plus guère recommandé pour le benzène car les volumes de perçage sont très faibles ; de plus, le Tenax qui est un polymère se dégrade avec le temps et la chaleur.

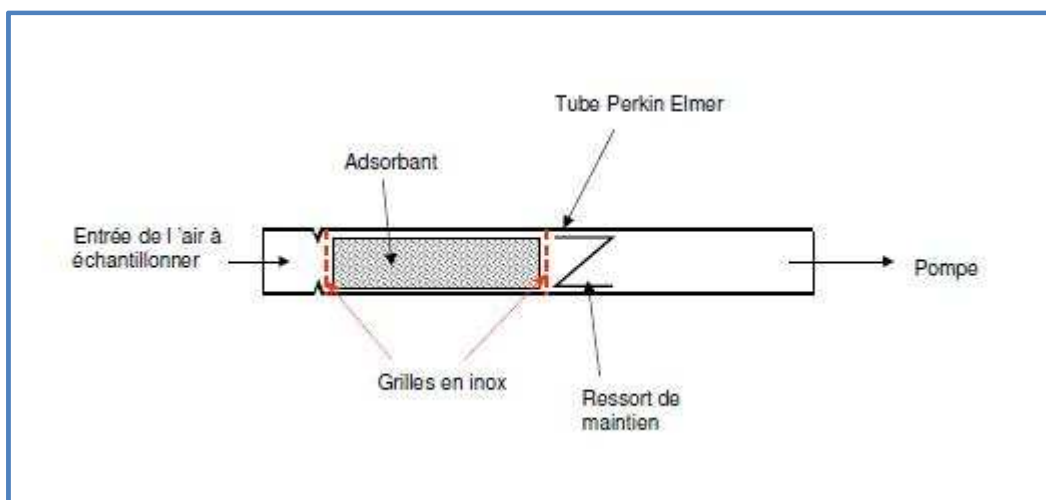


Figure n° 8 : Principe du tube actif [59].

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° 6 : Volumes de sécurité et température de désorption [59].

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

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].

II. 1. 3. Prélèvement passif (par diffusion) :

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- Prélèvement sur tube axial :

Les tubes axiaux ressemblent beaucoup aux tubes actifs à une zone d'adsorbant. 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.

Les tubes axiaux sont principalement de type Perkin Elmer, ils sont munis d'une tête de diffusion qui a pour effet de couper l'effet de vent (Figure n° 9).

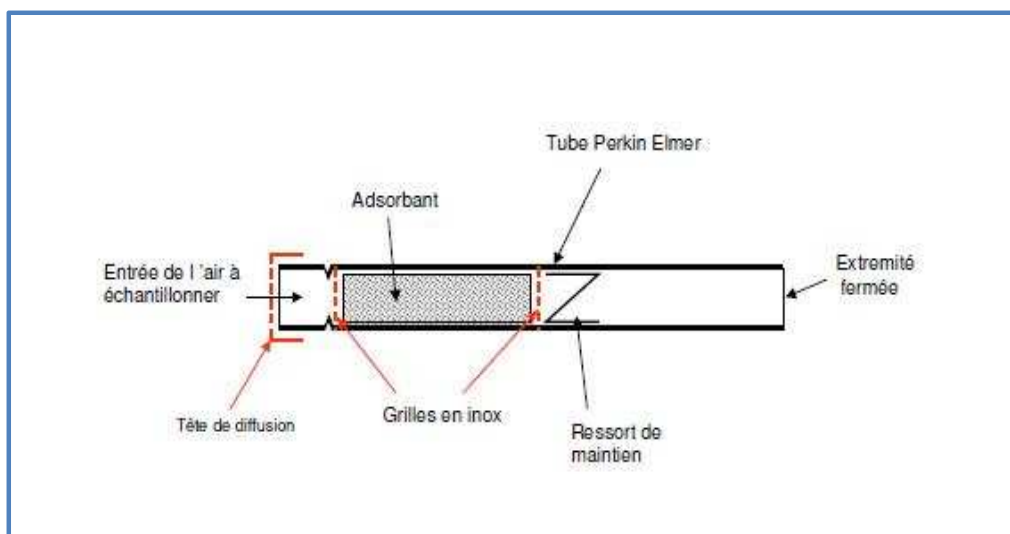


Figure n° 9 : Principe du tube passif axial [59].

b- Prélèvement sur tube radial :

Les tubes radiaux sont du type « Radiello » et sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri [63]. La cartouche contenant l'adsorbant est introduite dans un corps poreux cylindrique ; l'adsorption se fait sur toute la surface du cylindre et pas seulement sur l'extrémité (Figure n°10).

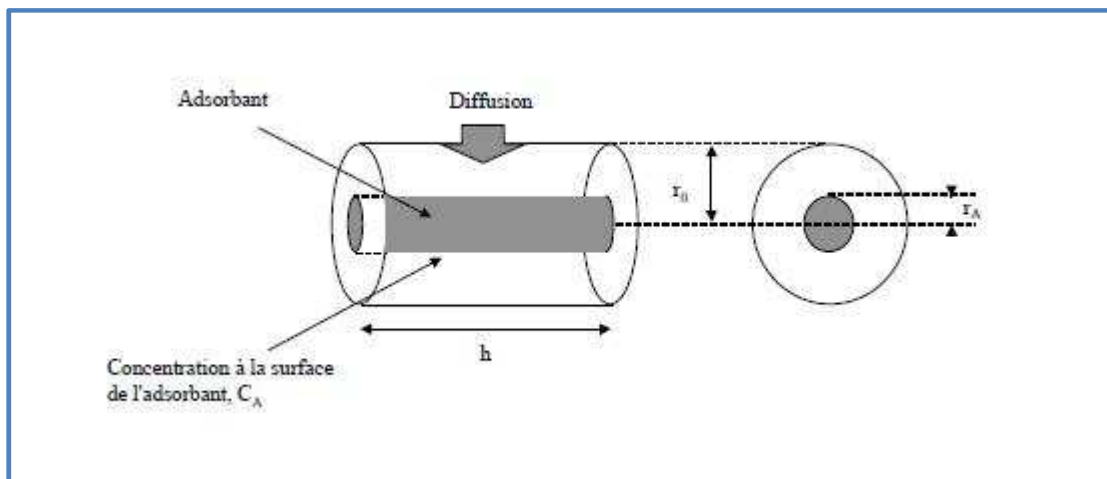


Figure n° 10 : Principe du tube passif radial [59].

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].

c- Prélèvement par badge (pour caractériser l'exposition professionnelle) :

Ce type d'échantillonneurs a 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° 11.

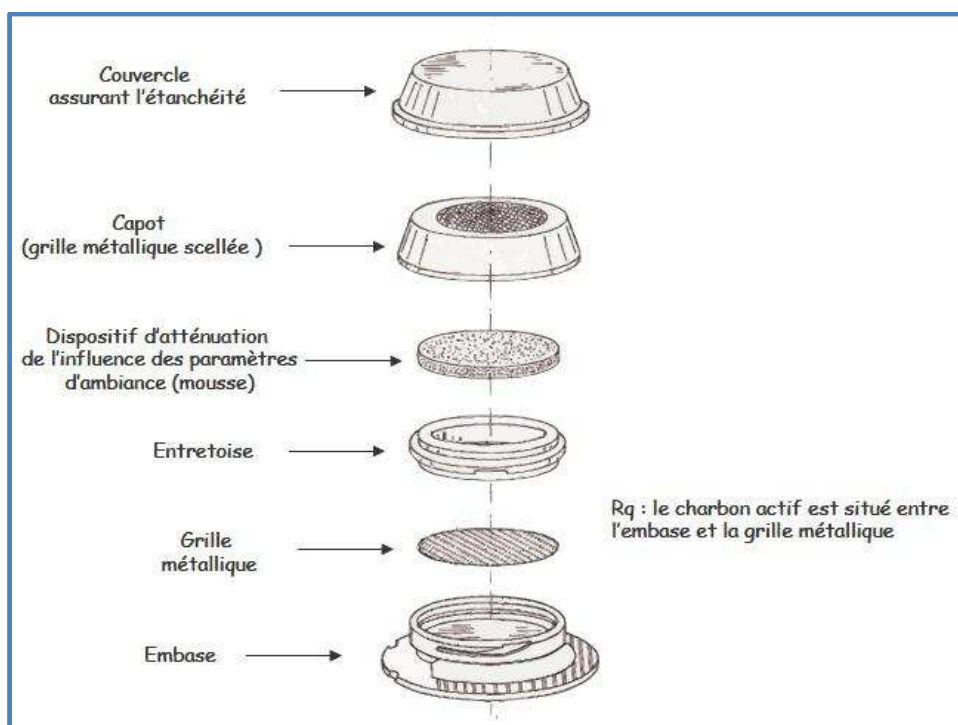


Figure n° 11 : Vue développée du badge GABIE [62].

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° 12 illustre le principe de fonctionnement de la SPME.

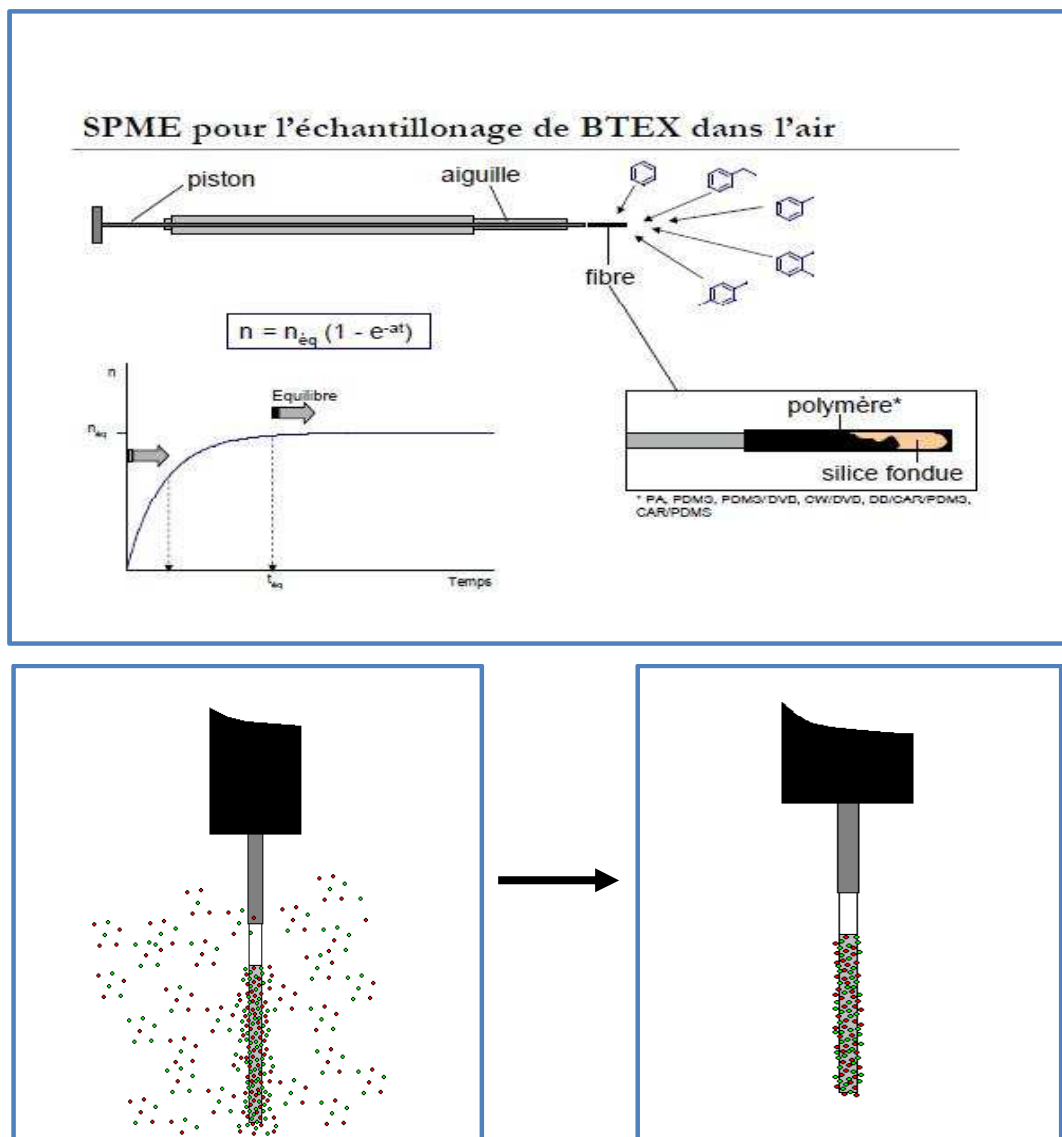


Figure n° 12 : Principe de la microextraction sur phase solide [66 , 67].

II. 1. 4. Prélèvement 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 [59].

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).

II. 2. METHODES DE SEPARATION 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. 2. 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.

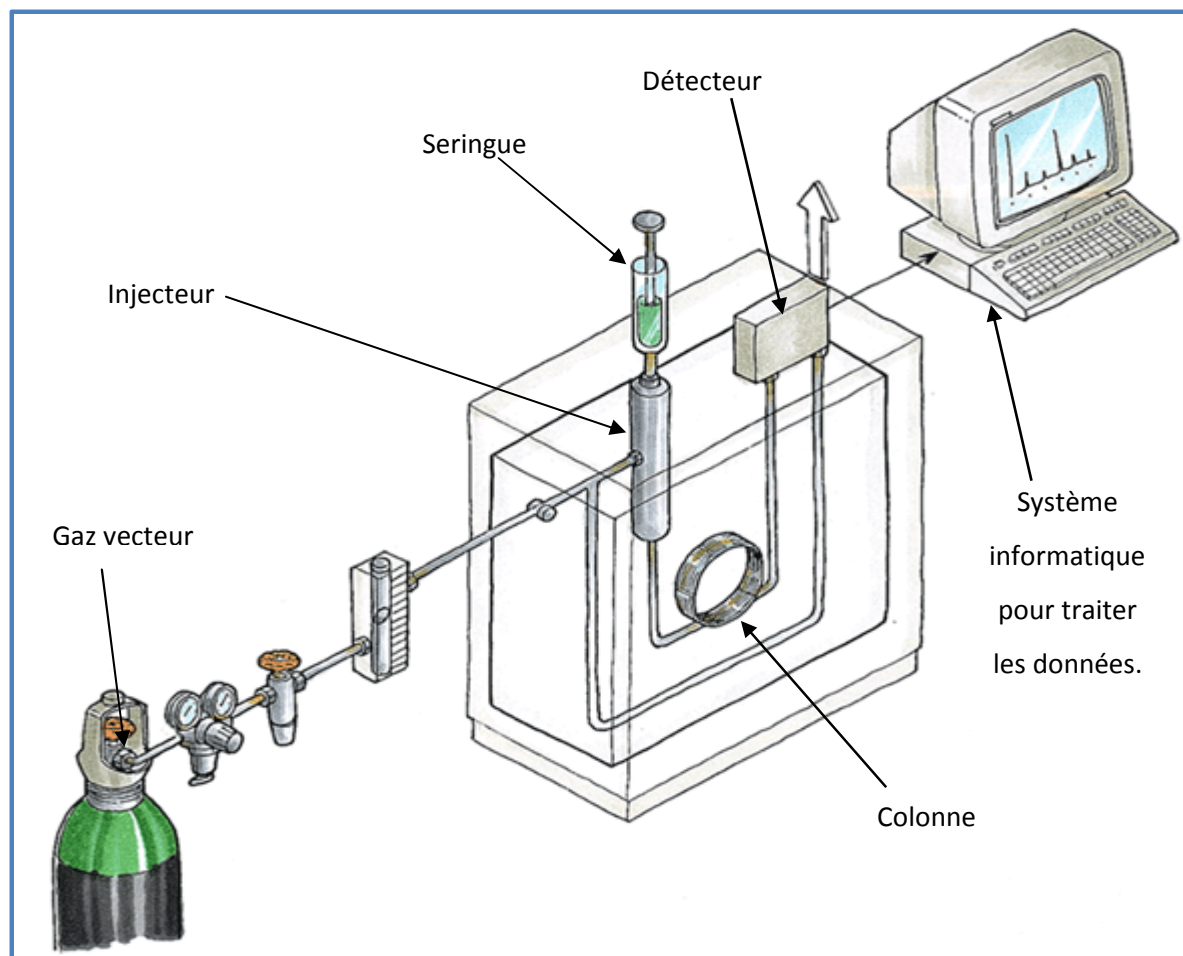


Figure n° 13 : Schéma simplifié d'un chromatographe (CPG) [68].

Les composés séparés (l'éluat) 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 [69].

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

C'est le plus usuel des détecteurs en analyse organique. L'éluat 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.

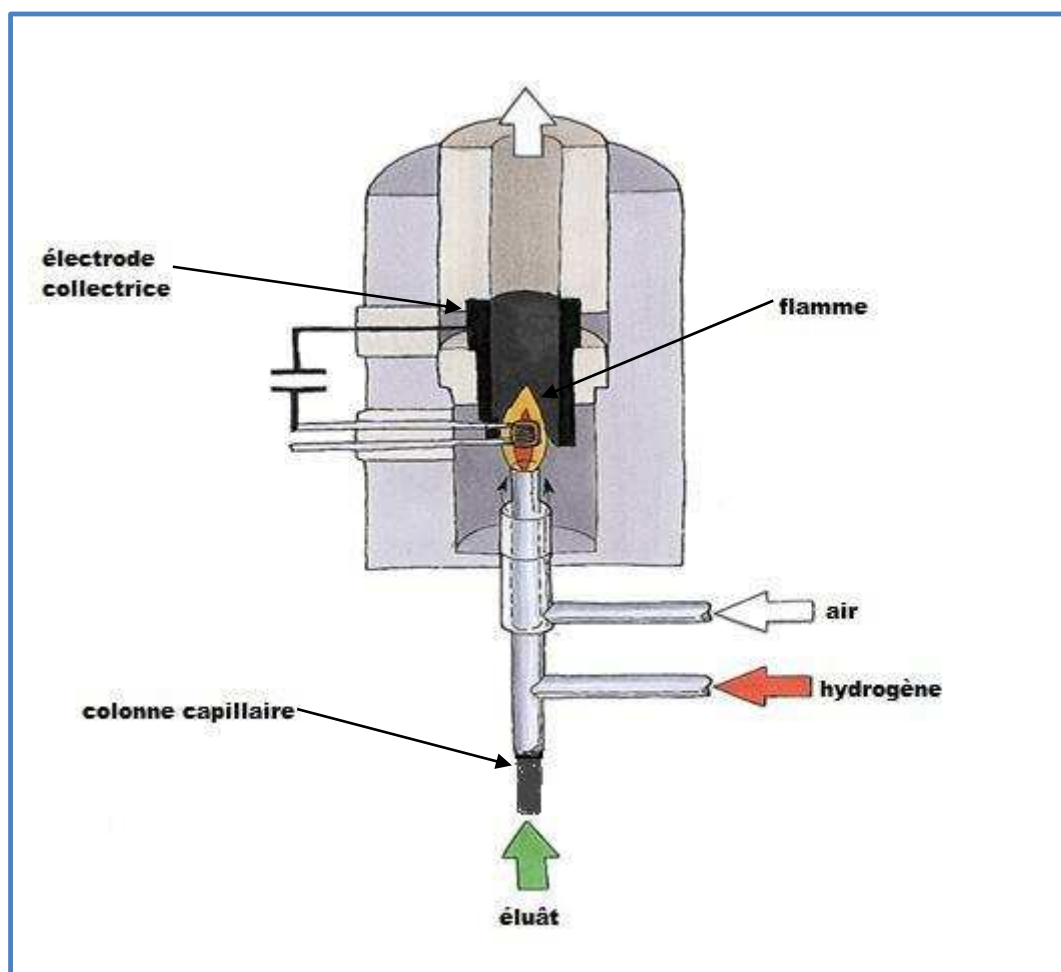


Figure n° 14 : Schéma simplifié d'un détecteur FID [68].

II. 2. 3. Spectromètre de masse :

Le spectromètre de masse, initialement conçu par le britannique Joseph John Thomson, comporte une source d'ionisation suivie d'un ou plusieurs analyseurs qui séparent les ions produits selon leur rapport m/z (masse/charge), d'un détecteur qui compte les ions et amplifie le signal, et enfin d'un système informatique pour traiter le signal. Le résultat obtenu est un spectre de masse représentant les rapports m/z des ions détectés selon l'axe des abscisses et l'abondance relative de ces ions selon l'axe des ordonnées [69].

Le spectromètre de masse se compose donc de quatre parties :

- a. **Le système d'introduction de l'échantillon :** l'échantillon peut être introduit directement dans la source, sous forme gazeuse, liquide (infusion directe) ou solide.

b. La source d'ionisation: elle consiste à vaporiser les molécules et à les ioniser. Une source d'ionisation peut être utilisée soit en mode positif pour étudier les ions positifs, soit en mode négatif pour étudier les ions négatifs. Plusieurs types de sources existent et sont utilisés en fonction du résultat recherché et des molécules analysées.

- L'ionisation électronique (EI), l'ionisation chimique (CI) et la désorption-ionisation chimique (DCI).
- Le bombardement par atomes rapides (FAB), atomes métastables (MAB) ou ions (SIMS, LSIMS).
- Le couplage plasma inductif (ICP).
- L'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et la photoionisation à pression atmosphérique (APPI).
- L'électronébulisation ou électrospray (ESI).
- La désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI), activée par une surface (SELDI) ou sur silicium (DIOS).
- L'ionisation-désorption par interaction avec espèces métastables (DART).

c. L'analyseur : permet de séparer les ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Il existe des analyseurs basse résolution : le quadripôle ou quadrupôle (Q), le piège à ions 3D (IT) ou linéaire (LIT), et des analyseurs haute résolution, permettant de mesurer la masse exacte des analytes : le secteur magnétique couplé à un secteur électrique, le temps de vol (TOF), la résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR) et l'Orbitrap. D'autres analyseurs, comme les pièges à ions ou le FT-ICR, constituent plusieurs analyseurs en un et permettent de fragmenter les ions et d'analyser les fragments directement.

Les analyseurs se différencient par leur principe de mesure du rapport m/z des ions, qui est :

- la dispersion des ions, fondée sur leur moment ou leur énergie cinétique (instruments à secteur magnétique ou électrique).
- la séparation dans le temps, fondée sur la vitesse des ions (TOF).
- la transmission des ions traversant un champ électrodynamique (quadripôle).
- le mouvement périodique dans un champ magnétique ou électrodynamique (pièges ou trappes à ions).

- d. **Le détecteur et système de traitement :** le détecteur transforme les ions en signal électrique. Plus les ions sont nombreux, plus le courant est important. De plus, le détecteur amplifie le signal obtenu pour qu'il puisse être traité informatiquement.

CHAPITRE III

METHODOLOGIE

III. METHODOLOGIE :

Dans ce chapitre, nous allons décrire la méthodologie suivie pour échantillonner les BTEX dans les différents sites de prélèvement choisis.

III. 1. CLASSIFICATION ET CRITERES D'IMPLANTATION DES SITES DE PRELEVEMENT :

L'étude des BTEX portera sur différents types de sites.

Ainsi, les échantillonneurs diffusifs seront placés en des sites à fortes émissions de polluants, en des sites urbains de fond où il y a absence d'émissions directes et enfin en un site semi-rural caractérisé par une très faible circulation automobile.

A cet effet, nous avons retenu trois types de sites :

- Sites de proximité automobile (site de type « station trafic »).
- Sites urbains de fond.
- Site semi-rural.

Dans le choix des sites ou postes de prélèvement, le positionnement des tubes doit répondre à des critères stricts afin d'obtenir un échantillon représentatif :

- Aucun obstacle ne doit empêcher la diffusion des polluants en créant des turbulences autour du tube.
- Les tubes doivent être installés à 3-5 m de hauteur pour éviter d'éventuels actes de vandalisme.
- Les supports utilisés sont des poteaux électriques, téléphoniques, des lampadaires... etc.
- Les sites « trafic » doivent se situer à une distance maximum de 5 m d'une infrastructure routière.
- Les sites dits « de fond » doivent se situer à une distance minimum de 50 m de toute source de pollution.

III. 2. LES SITES DE PRELEVEMENT :

Sur la base des considérations précédentes, nous avons choisi au total sept sites de prélèvement, portant les codes d'identification E, S, B, T, R, O et D répartis sur les cotés Est et Ouest d'Alger. En plus de ces derniers, un essai sur un poste de prélèvement mobile identifié par le code (V), a été réalisé pour évaluer la pollution moyenne par les BTEX à l'intérieure d'un véhicule.

Dans ce qui suit, nous caractériserons les sept sites en donnant les principales conditions d'emplacement.

III. 2. 1. Les sites de proximité : de type station « trafic ». Ce sont des sites qui se trouvent sous l'influence directe des émissions du trafic routier.

Ils sont au nombre de quatre :

- a. La salle des fêtes (S) :** Site implanté au niveau de la salle des fêtes « l'alliance » à Belfort, rue Hassan Badi, El-Harrach. Le poste de prélèvement a été accroché aux barres d'un mur de clôture, à environ trois mètres de hauteur (figure n° 15).

Durant la première campagne, trois échantillonneurs ont été utilisés : le premier ne travaillant que le jour, le second travaillant jour et nuit assurant un prélèvement en continu des BTEX et le troisième ne travaillant pas (témoin).

L'isolation aux émissions pendant la nuit a été effectuée à l'aide d'un cache en PVC de même forme cylindrique que le tube passif. Ce dernier a pour objectif de mesurer la pollution moyenne de proximité en BTEX pendant le jour.

Le troisième échantillonneur servant de témoin a été laissé couvert pendant toute la durée du prélèvement pour s'assurer de l'étanchéité du cache isolant (figure n° 16).

Il est important de signaler que le poste de prélèvement se trouve à proximité immédiate (à 2 m) d'un axe routier qui fait l'objet d'un trafic automobile intense durant toute la journée (engorgements).

De plus, une station de distribution de carburant se trouve en face du site de prélèvement, de l'autre côté de la route (figure n° 15).



Figure n° 15 : Photo illustrant le Poste de prélèvement du site 'S' (Salle des fêtes à Belfort).

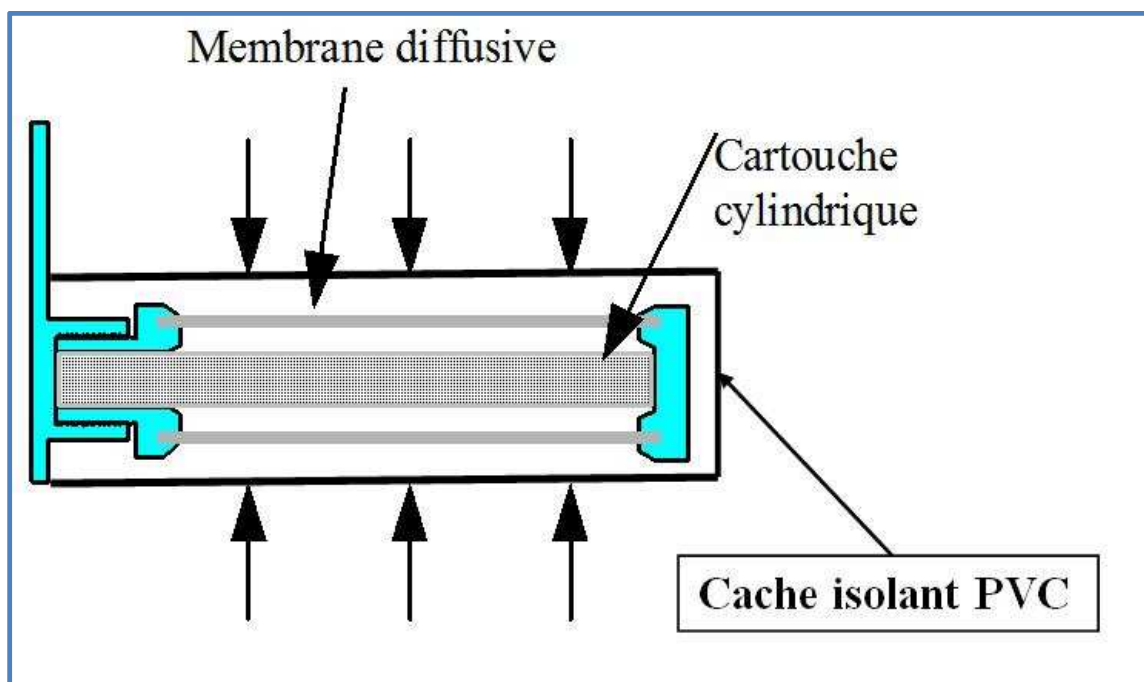


Figure n° 16 : Schéma illustrant le fonctionnement du cache isolant.

- b. **Le tunnel d'Oued Ouchayeh (T)** : Site implanté à l'intérieur du tunnel d'Oued Ouchayeh. Le poste de prélèvement se trouve sur le mur, à une hauteur d'environ 2,50 m et à moins d'un mètre de la voie de circulation. Le trafic y est intense mais fluide la plupart du temps.

- c. **L'arrêt de bus à Bab el Oued (O)** : Site implanté au niveau du balcon d'un cabinet de radiologie situé au premier étage du 14 Avenue Basta Ali dans le quartier de Bab el Oued. Le poste de prélèvement est situé à environ 4 m de haut et à 2 m de la voie de circulation. Il faut signaler aussi que le poste est situé juste à côté d'un arrêt de bus (figure n° 17).



Figure n° 17 : Poste de prélèvement du site 'O' (Bab el Oued).

- d. **La rue Didouche Mourad (D)** : Site implanté au balcon d'un appartement, au 1^{er} étage du 69 rue Didouche Mourad. Le poste de prélèvement est à environ 4 m de haut et est distant d'environ 3 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° 18).



Figure n° 18 : Poste de prélèvement du site 'D' (rue Didouche Mourad).

III. 2. 2. Les sites urbains de fond :

- a. **La mairie de Bachdjarah (B)** : Site situé sur le toit de l'APC de la commune de Bachdjarah à une hauteur d'environ 6 m. Le site est loin de tout axe routier à grande circulation ce qui en fait un site urbain de fond.
- b. **L'Ecole Polytechnique (E)** : Site implanté à l'intérieur de l'Ecole Nationale Polytechnique à El-Harrach. Le poste de prélèvement à été placé sur un lampadaire à environ 3m de haut, à plus de 50 m de l'axe routier le plus proche (figure n° 19).



Figure n° 19 : Poste de prélèvement du site 'E' (Ecole Polytechnique).

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

III. 2. 4. Le poste de prélèvement mobile (V) : Il s'agit d'un poste de prélèvement embarqué à bord d'un véhicule (voiture Peugeot 206 essence) afin de caractériser l'exposition des personnes présentes à l'intérieur de l'habitacle. Le poste de prélèvement a été accroché au rétroviseur de la voiture (figure n° 20).

Le véhicule est utilisé chaque jour et passe par des axes routiers à grande circulation.

Il est à noter aussi que cette voiture est assez vieille (8 ans) : elle fut immatriculée en 2001.



Figure n° 20 : Poste de prélèvement du site 'V' (Véhicule essence).

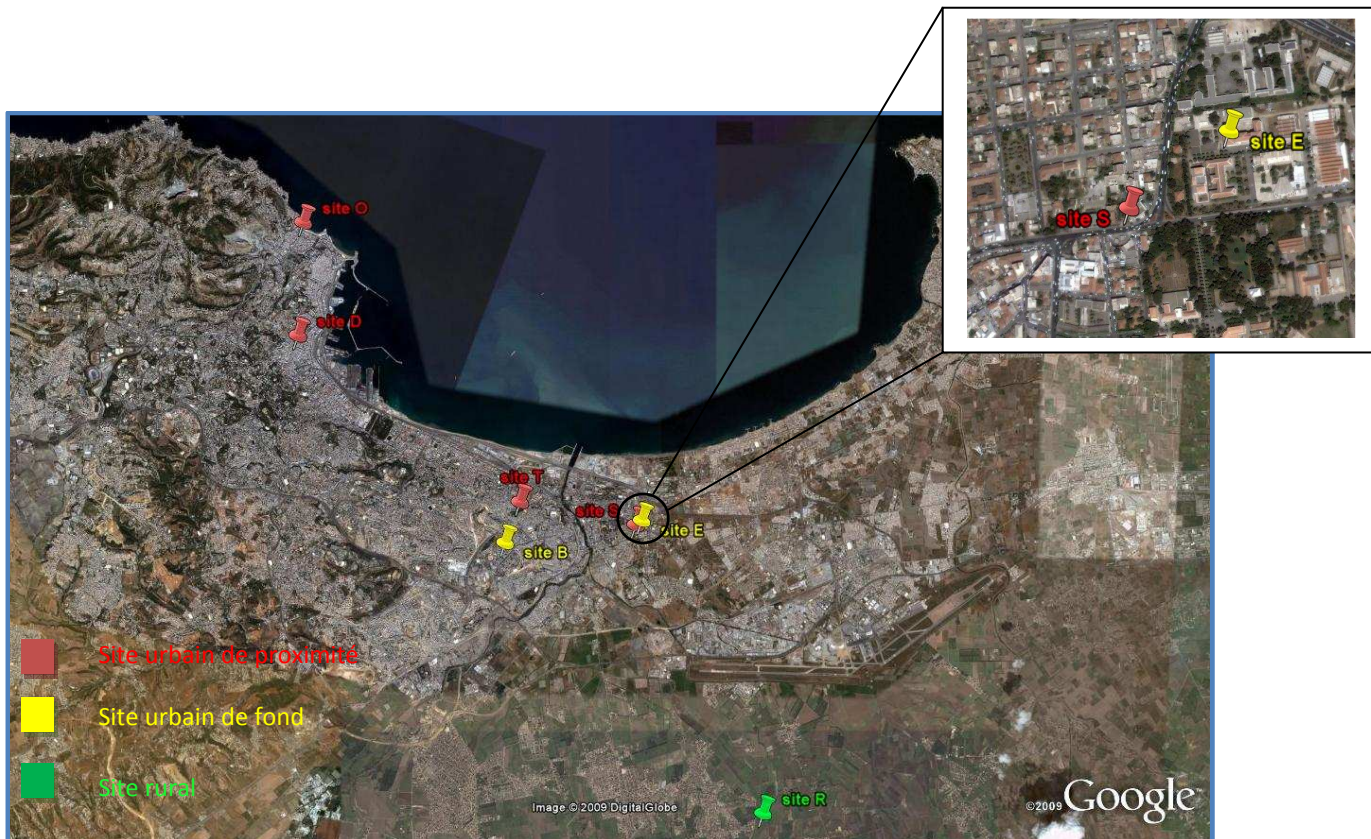


Figure n° 21 : Localisation des différents sites de prélèvement des BTEX à Alger.

III. 3. METHODE D'ECHANTILLONNAGE UTILISEE :

Dans cette étude, nous avons opté pour la technique de l'échantillonnage passif des BTEX avec adsorption sur charbon actif ; et cela, à l'aide de tubes radiaux de type Radiello.

III. 3. 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 [71]. 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 diffuseuse la première surface et adsorbante la deuxième (respectivement **S** et **A** sur la figure 22).

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 :

$$dm/dt = D.S.(dC/dl) \dots\dots\dots (1)$$

➤ **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 diffuseuse **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 :

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

- **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 µg.l⁻¹, les dimensions de **Q** sont en l.min⁻¹). 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.

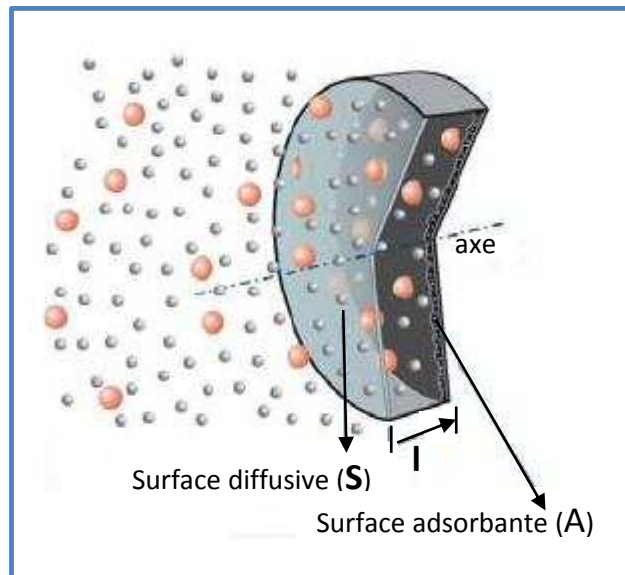


Figure n° 22 : L'échantillonneur diffusif [63].

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

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

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot 2 \cdot \pi \cdot h \cdot r \cdot \left(\frac{dC}{dr}\right) \dots \dots \dots (4)$$

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

$$\boxed{\frac{m}{t \cdot C} = D \cdot \frac{(2 \cdot \pi \cdot h)}{\ln(r_d/r_a)} = Q} \dots \dots \dots (5)$$

- **(2.π.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.

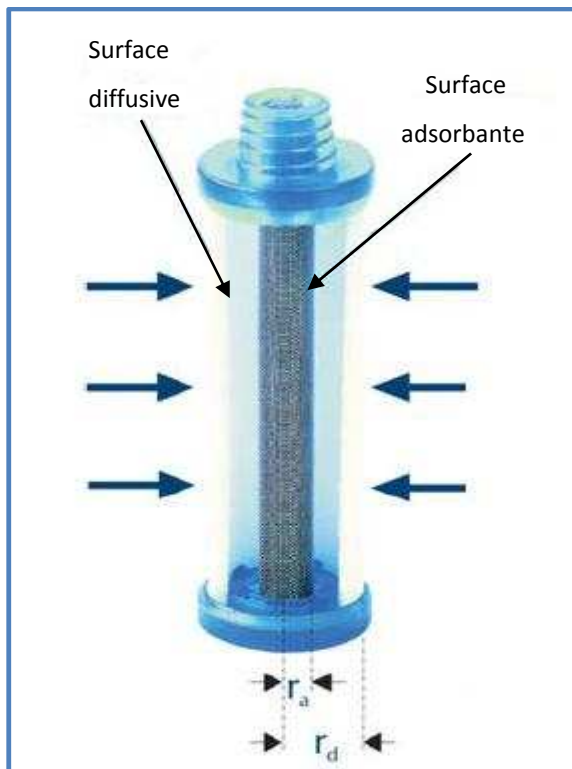


Figure n° 23 : L'échantillonneur Radiello [63].

La paroi diffusive de Radiello est en polyéthylène microporeux synthétisé ; en la traversant, les molécules suivent un parcours tortueux, dont la longueur est beaucoup plus grande que celle de l'épaisseur.

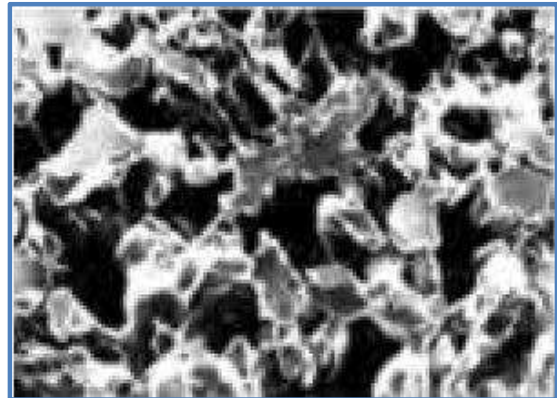


Figure n° 24 : Le corps diffusif au microscope électronique [63].

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 [63].

➤ 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 [72].



Figure n° 25 : Cartouche adsorbante Radiello.

➤ Le corps diffusif :

Pour les BTEX, il est recommandé d'utiliser le corps diffusif blanc, code 120 (figure n° 26). 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° 26 : Corps diffusif Radiello blanc, code 120.

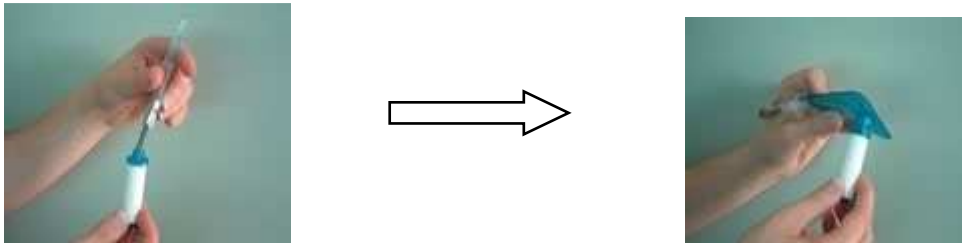
➤ **La plaque support :**

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 n° 27 : La 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 (figure n° 28).



Figure n° 28 : Echantillonneur Radiello dans son abri.

III. 3. 2. Mode opératoire :

a. La pose des échantillonneurs :

Les capteurs ont été posés aux sites de prélèvement en tenant compte de la classification de ces derniers (site urbain de proximité, de fond, site semi- rural...etc).

Deux campagnes d'échantillonnage d'une durée d'une semaine chacune ont été prévues (sauf pour le tunnel où la durée d'exposition fut de 24h et 4 jours respectivement).

Un troisième essai a été effectué au niveau du tunnel (site T).

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

Certains sites ont fait l'objet d'un seul échantillonnage : les sites B, R, O, D, et V.

❑ **Campagne n° 1 : Du 06/04/2009 au 13/04/2009.**

❑ **Campagne n° 2 : Du 11/05/2009 au 18/05/2009.**

❑ **Campagne n° 3 : Seul le site du tunnel (T) a fait l'objet d'une troisième campagne : du 29/05/2009 au 31/05/2009.**

b. La récupération 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 meilleure désorption et donc de meilleurs résultats. Ensuite, à l'aide d'une seringue, des injections de 5µl de la solution sont faites dans le chromatographe CPG.

c. L'analyse des échantillons :

Le chromatographe 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).

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 respectivement ;
- Température de l'injecteur : 220°C ;
- Température du détecteur : 220°C ;
- Split : 25/100 (25%).

On procède, pour chaque échantillon, à une double analyse. La procédure expérimentale et les courbes d'étalonnage sont données en Annexe.



Figure n° 29 : Le chromatographe CPG utilisé pour l'analyse de nos échantillons.

- 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
RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS :

IV. 1. ETUDE DES BTEX DANS L'AIR AMBIANT DE LA LOCALITE D'ALGER :

IV. 1. 1. Chromatogrammes GC des BTEX :

Afin d'identifier les BTEX présents dans nos échantillons, il est nécessaire de connaître les temps de rétention de ces composés dans la colonne capillaire. Pour cela, une solution étalon composée de l'étalon interne (1-chloro-octane), benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes (*p*, *m* et *o*-xylène) a été préparée. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau n°7.

Tableau n° 7 : Temps de rétention des composés BTEX.

Composé	1-chloro-octane	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	P.Xylène	M.Xylène	O.Xylène
T _R (min)	2.98	3,855	6,553	11,069	12,147	12,947	14,943

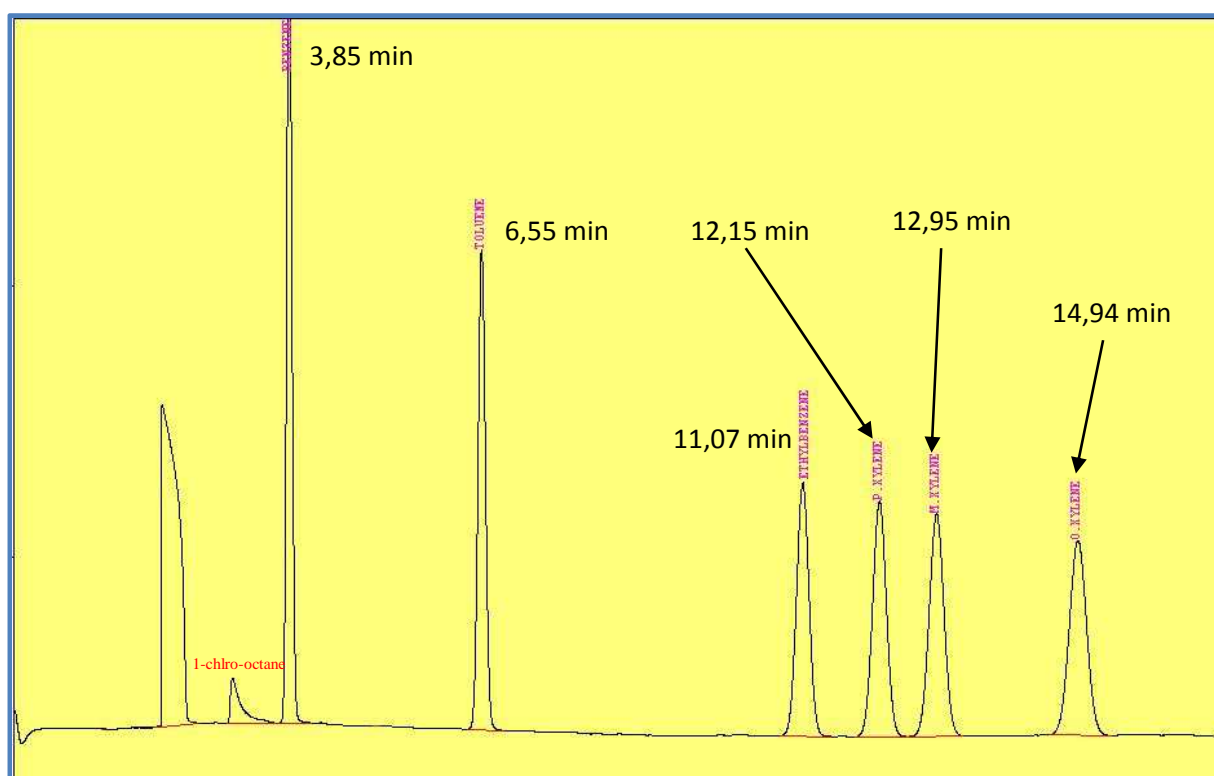


Figure n° 30 : Chromatogramme du mélange étalon de BTEX purs.

Vu la grande difficulté à séparer le *m*-xylène du *p*-xylène par chromatographie en phase gazeuse (ils sont d'habitude comptabilisés comme un seul composé et donc un seul pic), la colonne utilisée est d'une grande efficacité puisqu'elle a réussi à séparer les deux isomères.

Nous présentons dans ce qui suit quelques chromatogrammes types que nous avons obtenus à l'issue de nos analyses, (ils sont représentés avec la même atténuation pour tous) :

- 1- Un chromatogramme d'un prélèvement effectué sur un site urbain de proximité (figure n° 31).
- 2- Un chromatogramme d'un prélèvement effectué sur un site urbain de fond (figure n° 32).
- 3- Un chromatogramme d'un prélèvement effectué sur un site semi-rural (figure n° 33).

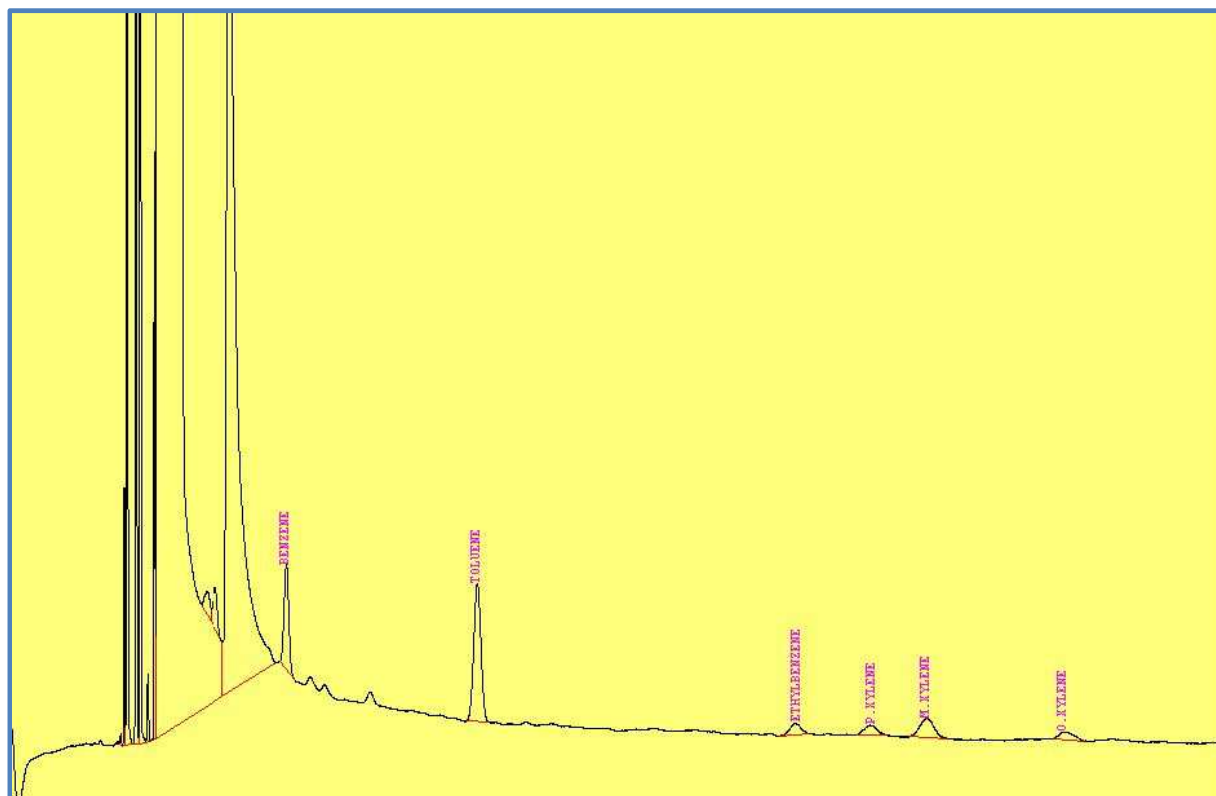


Figure n° 31 : Chromatogramme d'un prélèvement effectué au site "S", site urbain de proximité.

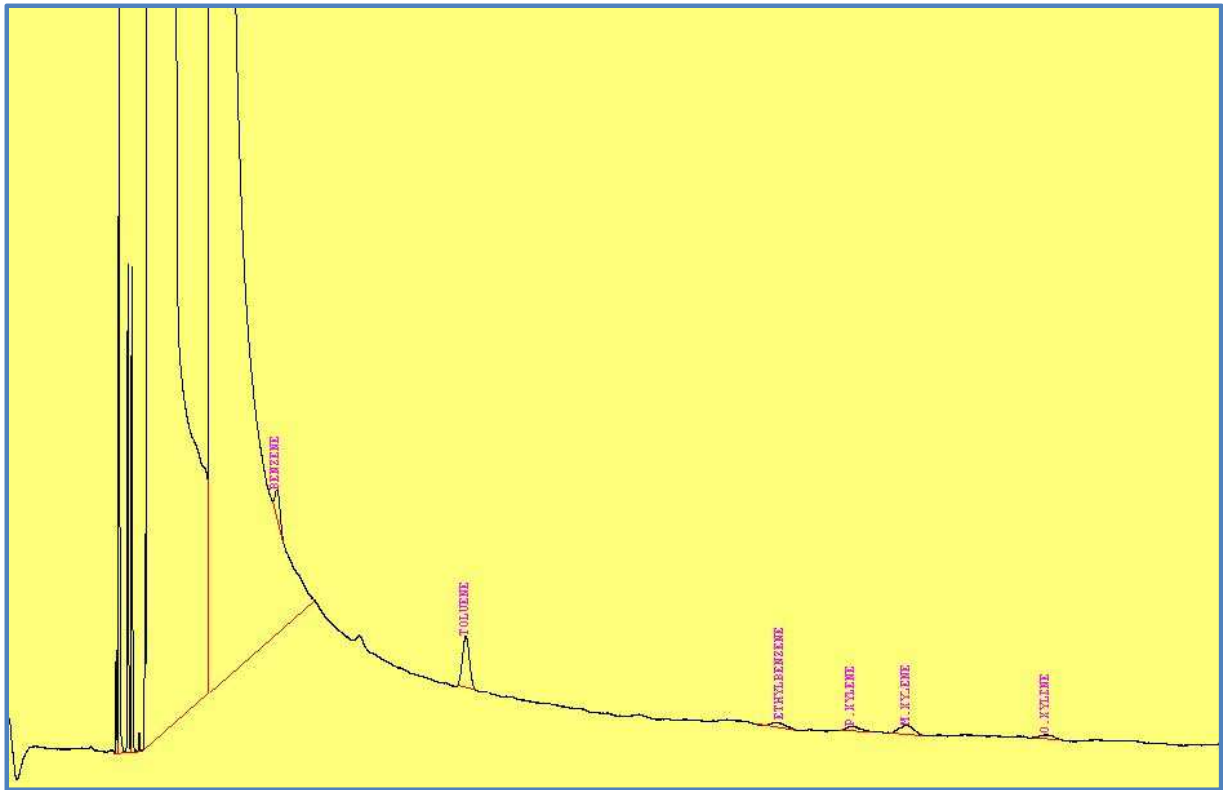


Figure n° 32 : Chromatogramme d'un prélèvement du site "E", site urbain de fond.

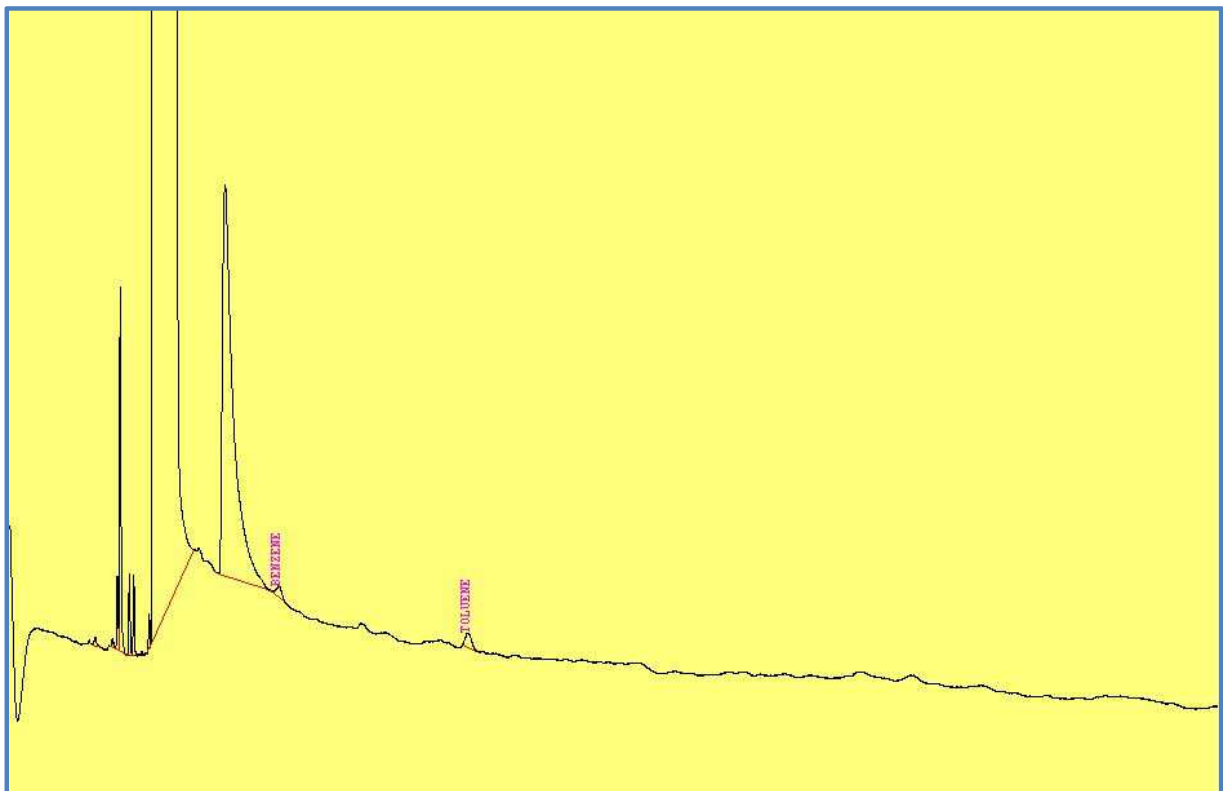


Figure n° 33 : Chromatogramme d'un prélèvement du site "R", site semi-rural.

Une analyse du désorbant (CS_2) a été effectuée, le chromatogramme obtenu montre que le solvant utilisé ne contient presque pas d'impuretés (CS_2 à très faible teneur en benzène).

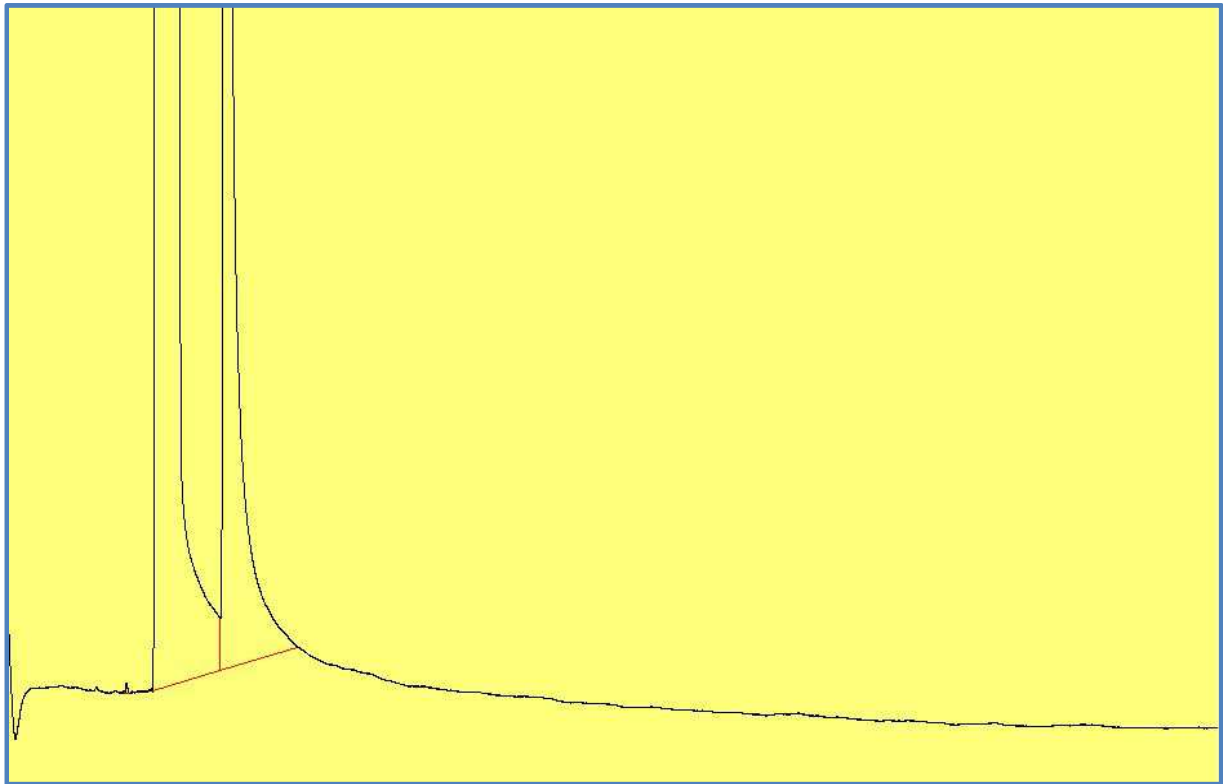


Figure n° 34 : chromatogramme du désorbant (CS_2).

Le chromatogramme ci-dessous indique que le cache au niveau du site 'S' est bien étanche.

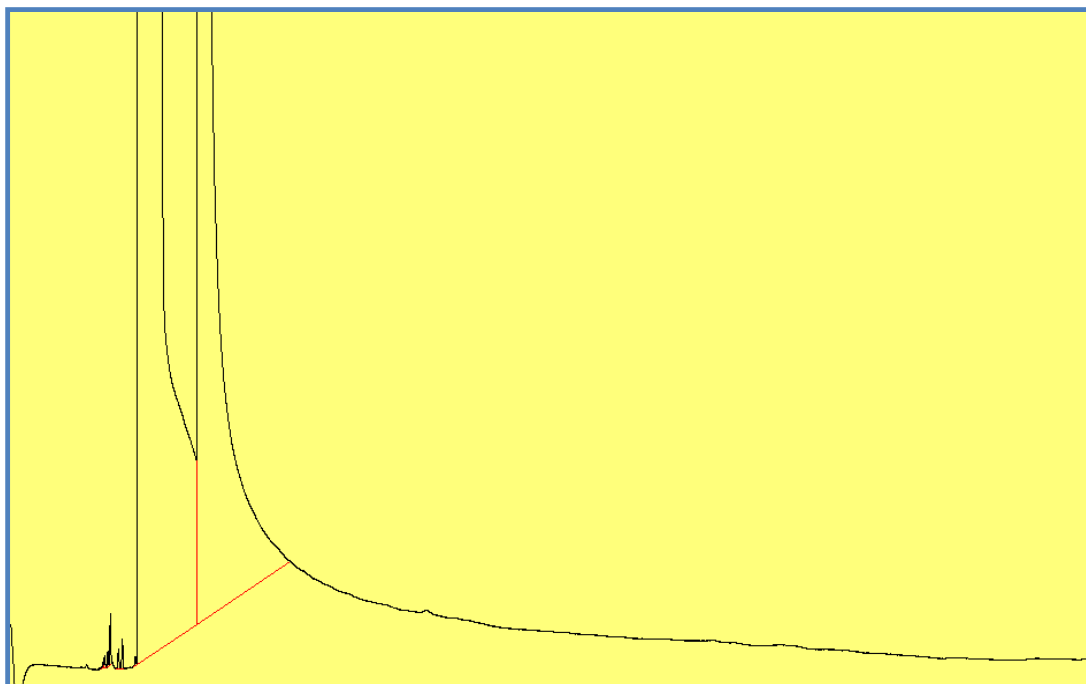


Figure n° 35 : Chromatogramme du tube couvert (tube témoin) au niveau du site 'S'.

IV. 1. 2. Teneurs atmosphériques en BTEX :

Le tableau n° 8 résume les différents sites ainsi que le nombre de prélèvements effectués au niveau de chaque site :

Tableau n° 8 : Les différents sites de prélèvement.

Code	Site	Nombre de prélèvements
E	Ecole Polytechnique	2
S	Salle des fêtes (Hassan Badi)	3
T	Tunnel (Oued Ouchayeh)	4
B	Mairie (Bachdjarah)	1
O	Bab El Oued (Avenue Basta Ali)	1
D	Rue Didouche Mourad	1
V	Véhicule essence (Peugeot 206)	1
R	Site semi-rural (Cherarba)	1

- L'échantillonneur passif Radiello a été testé sous différentes conditions d'exposition dans le but de valider son utilisation sur tous types de sites afin de quantifier les BTEX.
- Différents résultats obtenus en faisant varier le temps d'exposition (de 1 à 7 jours) montrent qu'il n'y a pas de facteur influençant de manière significative les performances de Radiello [73].

L'analyse des échantillons prélevés nous a permis de quantifier la pollution de l'air par les BTEX dans l'air ambiant de la localité d'Alger et de constater les variations des teneurs atmosphériques des composés étudiés.

Le tableau n°9 résume les teneurs en BTEX enregistrées au cours de notre étude.

Tableau n° 9 : Teneurs atmosphériques des BTEX (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) mesurées à Alger.

Site	Campagne	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	P.Xylène	M.Xylène	O.Xylène	BTEX totaux	
E(f)	C 1	3,67	5,36	ND	ND	ND	ND	9,03	
	C 2	4,71	12,82	3,03	2,39	4,79	2,16	29,90	
S(p)	C 1	t o*	16,55	35,54	5,01	4,68	10,45	4,17	76,40
		t o/f*	25,38	60,72	8,41	7,43	24,29	10,99	137,22
	C 2	11,29	25,69	3,64	3,20	9,31	4,27	57,40	
T(p)	C 1	T _D *	15,92	39,41	ND	ND	25,54	ND	80,87
		T _V *	15,36	29,11	ND	ND	23,79	ND	68,26
	C 2	8,25	23,59	3,72	3,80	9,17	4,67	53,20	
	C 3	16,15	39,54	4,92	2,97	19,42	5,59	88,59	
B(f)	C 1	1,11	10,25	1,99	1,73	3,19	4,03	22,30	
O(p)	C 2	9,32	27,48	3,98	3,71	8,70	4,94	58,13	
D(p)	C 2	26,79	63,28	12,04	14,42	32,43	14,72	163,68	
V	C 2	58,92	107,88	12,65	13,01	31,09	15,34	238,89	
R(r)	C 1	2,22	3,54	ND	ND	ND	ND	5,76	

(*) : t_O : échantillonneur avec tube ouvert jour et nuit.

t_{O/f} : échantillonneur avec tube ouvert le jour et fermé la nuit (la nuit, il n'est pas exposé).

T_D : capteur échantillonnant le dimanche, jour où le trafic automobile est le plus important (jour de semaine).

T_V : capteur échantillonnant le vendredi, jour où le trafic routier est moins dense (week end).

(p), (f), (r) : site de proximité, de fond et rural.

Pour une meilleure lisibilité des niveaux de pollution, nous présentons dans le tableau N°10 les teneurs moyennes enregistrées en chaque site.

Tableau n° 10 : Teneurs atmosphériques moyennes des BTEX (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) mesurées à Alger.

Site	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	P.Xylène	M.Xylène	O.Xylène	BTEX totau
E(f)	4,19	9,09	3,03	2,39	4,79	2,16	19,46
B(f)	1,11	10,25	1,99	1,73	3,19	4,03	22,30
S(p)	13,92	30,62	4,33	3,94	9,88	4,22	66,91
O(p)	9,32	27,48	3,98	3,71	8,70	4,94	58,13
D(p)	26,79	63,28	12,04	14,42	32,43	14,72	163,68
T(p)	13,92	32,91	2,16	1,69	19,48	2,56	72,72
R(r)	2,22	3,54	ND	ND	ND	ND	5,76
V	58,92	107,88	12,65	13,01	31,09	15,34	238,89

IV. 1. 3. Interprétation des résultats et discussion :

Pour l'interprétation et la discussion des résultats, il est préférable de les présenter par type de site.

A- Les sites urbains de proximité :

a- La Salle des fêtes (S) :

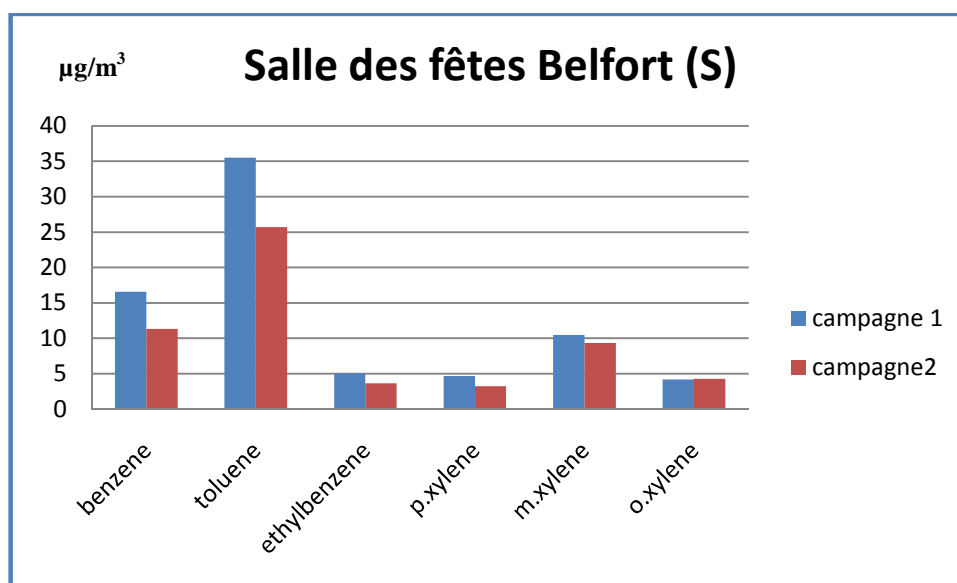


Figure n° 36 : Teneurs atmosphériques en BTEX au site 'S' (µg/m³).

Nous remarquons que les composés majoritaires sont le benzène et le toluène qui sont présents à des teneurs importantes : des moyennes de 13,92 et 30,61 µg/m³ respectivement sont relevées.

Quand aux autres composés ils sont présents mais à des teneurs moindres, ne dépassant pas les 5 µg/m³ mis a part le *m*-xylène qui est plus abondant.

Ces concentrations importantes sont dues au trafic routier, très intense en ce lieu : il y a des encombrements presque toute la journée ; et, la vitesse des véhicules circulant étant très réduite, les émissions d'imbrûlés augmentent considérablement au niveau de ce site.

De plus, ici les émissions de COV par évaporation ne peuvent être négligées ; celles-ci sont dues à la présence d'une station de distribution de carburant juste en face du poste de prélèvement et d'une autre un peu plus loin.

Pendant la première campagne, il a été constaté que les teneurs en BTEX pendant le jour ($137,22 \mu\text{g}/\text{m}^3$), du tube *to/f* (**ouvert le jour et fermé la nuit**), sont beaucoup plus importantes que celles trouvées dans le tube *to* laissés ouverts en continu ($76,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

En effet un passant circulant à proximité de notre site 'S' le jour, ne sera pas exposé à $16,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mais plutôt à $25,38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzène (voir tableau n° 9). (Dans les deux cas les teneurs sont largement supérieures aux normes européennes).

Ceci s'explique par le fait que la principale source d'émission de BTEX au niveau du site 'S' est le trafic routier (celui-ci est très faible la nuit). Toutefois nous avons pu estimer, grâce à un calcul simple, la concentration en benzène que l'on pourrait trouver la nuit à 4 - 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (voir annexe). Ces teneurs, qui restent à vérifier expérimentalement (en effectuant un échantillonnage de la pollution la nuit seulement), résultent de la persistance des émissions de la journée. Comme la nuit la photochimie est nulle, les BTEX ne sont pas détruits et persistent à des teneurs non négligeable soit environ 20 % des teneurs du jour.

La figure n° 37 représente les teneurs atmosphériques moyennes en BTEX au site S.

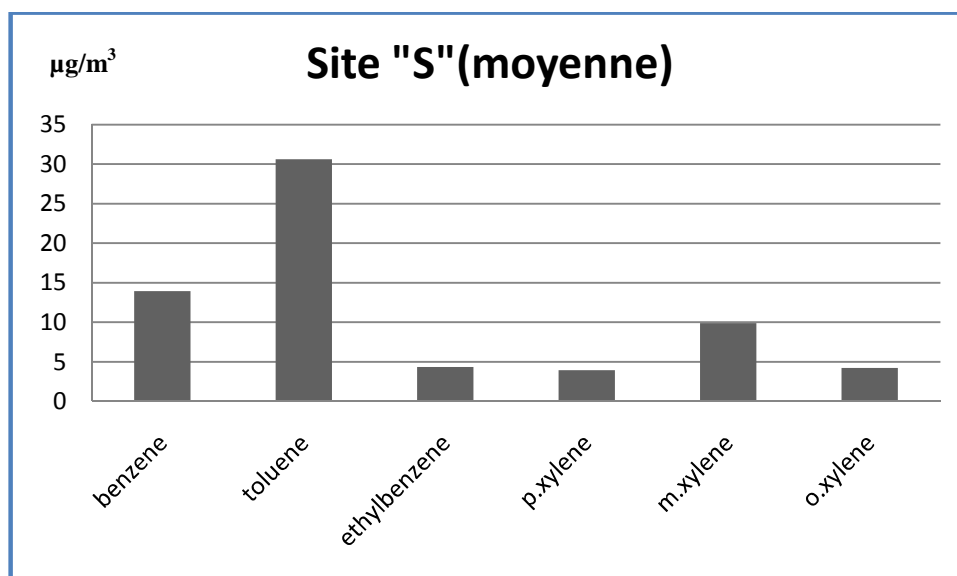


Figure n° 37 : Teneurs atmosphériques moyennes en BTEX au site 'S' ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

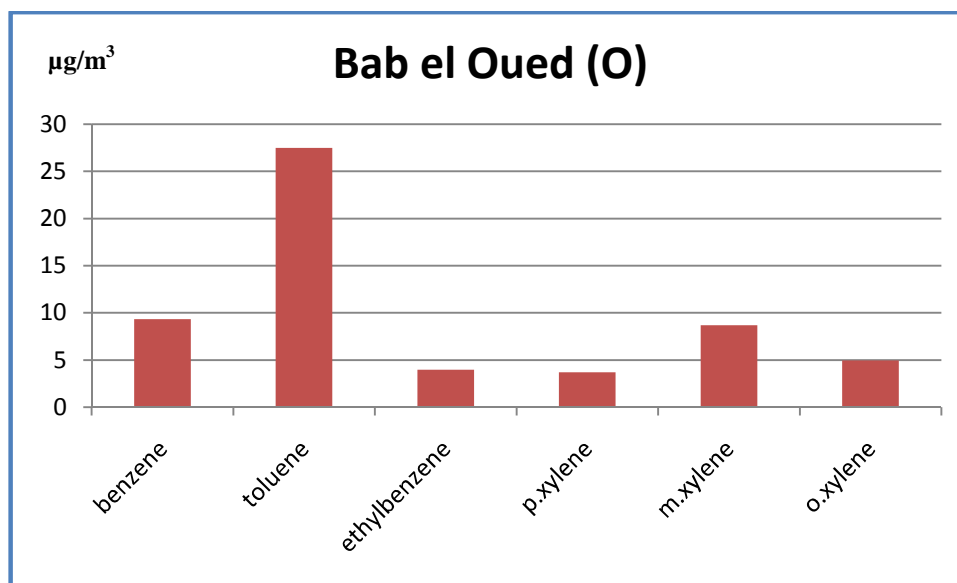
b- L'avenue Basta Ali (O) :

Figure n° 38 : Teneurs atmosphériques en BTEX au site 'O' (µg/m³).

Les composés majoritaires sont toujours le benzène et le toluène, suivis de près par le *m*-xylène à des teneurs de 9,32 ; 27,48 et 8,70 µg/m³ respectivement.

Le site 'O' est assez bien aéré puisqu'il se situe pas très loin de la mer, donc exposé à des brises et vents marins qui diluent la pollution ; aussi, la hauteur des immeubles est assez basse en cet endroit.

Le nombre de véhicules circulant à proximité n'est pas très élevé mais l'étroitesse de la chaussée fait qu'il y a presque toujours des encombrements, les véhicules circulent à de faibles vitesses donc les émissions d'imbrûlés augmentent.

La présence, juste en face du poste de prélèvement, d'arrêts de bus est probablement à l'origine d'une bonne partie des émissions en BTEX dont les teneurs ont été enregistrées en ces lieux.

c- La rue Didouche Mourad (D) :

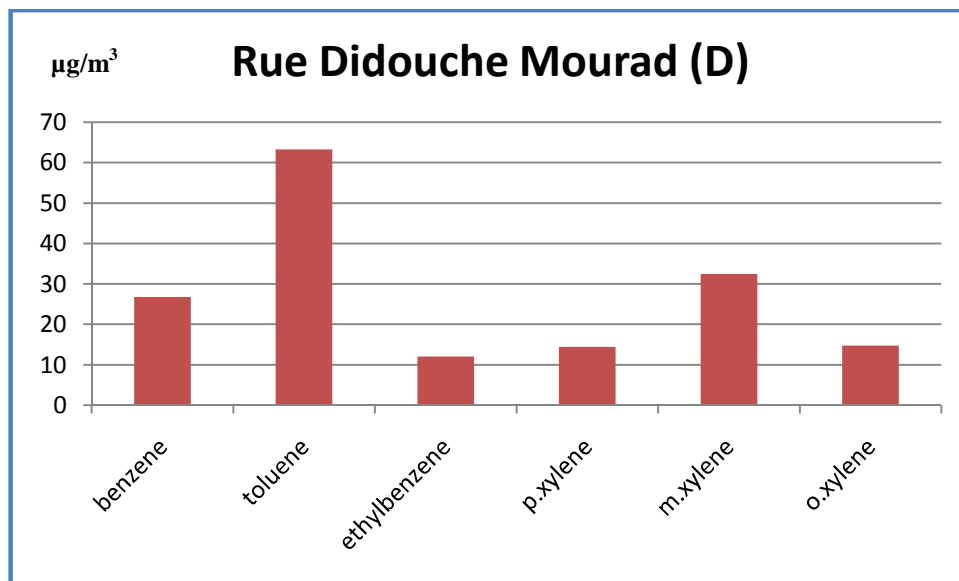


Figure n° 39 : Teneurs atmosphériques en BTEX au site 'D' (µg/m³).

Les teneurs trouvées en ce site sont les plus élevées. Les composés majoritaires sont le benzène, le toluène et le *m*-xylène avec des teneurs considérables : 26,79 µg/m³ pour le benzène, 63,28 µg/m³ pour le toluène et 32,43 µg/m³ pour le *m*-xylène, plus abondant que le benzène.

Les autres composés sont présents à des teneurs moindres mais toujours importantes puisqu'elles dépassent toutes les 10 µg/m³.

Ces fortes teneurs sont dues d'une part, à l'intensité du trafic et d'autre part, au phénomène d'accumulation des polluants. En effet, au site 'D', la configuration de la rue où circulent les voitures est défavorable à la dispersion des polluants émis : la rue est bordée de part et d'autre de la chaussée de bâtiments ; ces derniers sont plus hauts (5 à 6 étages en moyenne) que ceux rencontrés au niveau du site 'O' par exemple, ce qui empêche une bonne aération et donc une bonne dispersion des polluants par le vent : c'est l'effet canyon.

Il faut ajouter qu'un peu plus loin en descendant, se trouve un arrêt de bus dont la présence pourrait contribuer à l'augmentation des teneurs en BTEX enregistrées.

d- Le tunnel (T) :

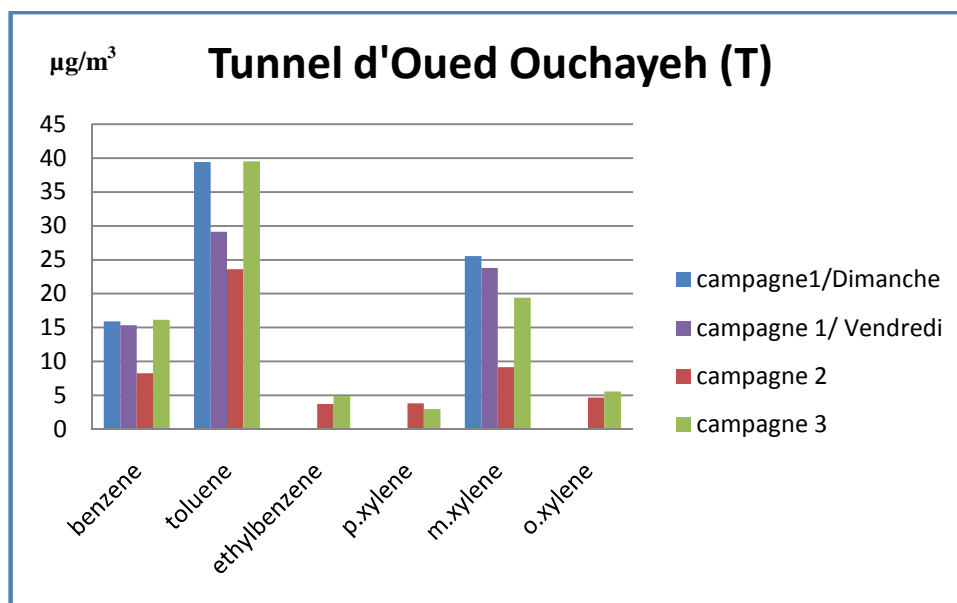


Figure n° 40 : Teneurs atmosphériques en BTEX au site 'T' (µg/m³).

Le benzène et le toluène sont toujours des composés majoritaires ; on remarque pourtant que, dans le tunnel, les teneurs en *m*-xylène sont plus élevées que celles en benzène. Les autres composés sont à des teneurs faibles, ils n'ont pas été détectés durant la première campagne.

Les teneurs moyennes en benzène, toluène et *m*-xylène enregistrées dans le tunnel au cours des trois campagnes sont de 13,92 ; 32,91 et 19,48 µg/m³ respectivement.

La faible différence entre les teneurs observées au cours du Dimanche, jour de pointe et celles observées au cours du Vendredi, en fin de semaine, indique que le trafic automobile à travers le tunnel est à peu près le même pour tous les jours de la semaine.

Les fortes teneurs enregistrées dans le tunnel sont dues au fait que ce dernier soit un endroit clos, où les polluants sont piégés. L'aération étant presque inexistante dans le tunnel, les polluants n'y sont pas dilués.

De plus, ce site est à l'abri du soleil, donc à l'abri des rayonnements responsables des réactions photochimiques de dégradation de nombreux polluants. Ces réactions n'ayant pas lieu, certains composés tels le *m*-xylène ne sont pas détruits et s'accumulent, c'est pourquoi leurs teneurs sont beaucoup plus importantes dans le tunnel que dans d'autres sites à l'air libre.

Les teneurs maximales en benzène toluène et *m*-xylène enregistrées dans le tunnel sont égales à 16,15 ; 39,54 et 25,54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement, teneurs largement supérieures aux normes.

En ce site, il n'y a pas d'apport de polluants, autres que ceux du trafic routier. C'est en fait la preuve que le trafic routier est à l'origine d'une forte pollution par les BTEX [72].

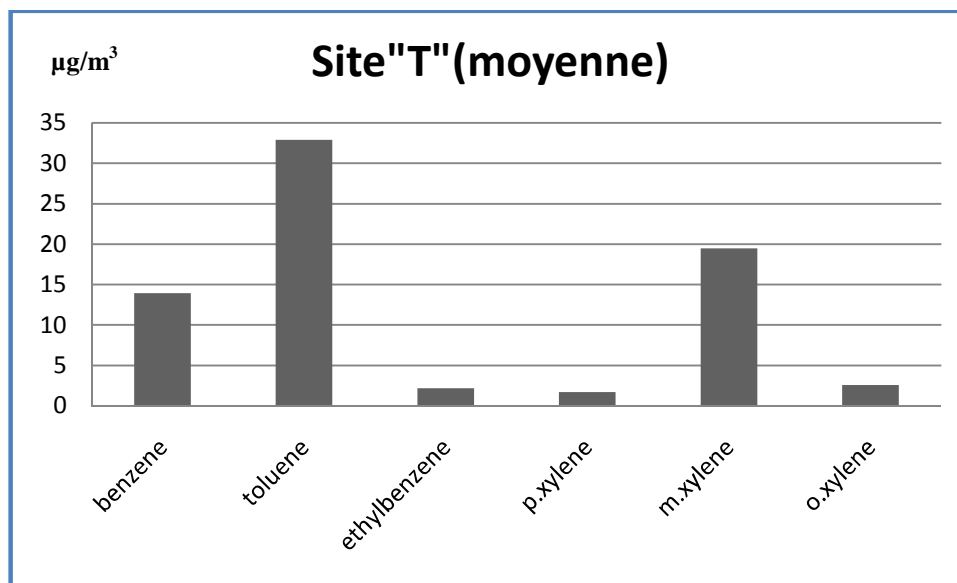


Figure n° 41 : Teneurs atmosphériques moyennes en BTEX au site 'T' ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

❖ **Comparaison intersites :**

Pour les sites urbains de proximité, des teneurs atmosphériques en BTEX relativement importantes sont enregistrées. Les composés majoritaires sont le benzène, le toluène et le *m*-xylène.

Le tableau n° 11 résume les teneurs moyennes, les maximas et les minimas enregistrés pour chacun des trois composés majoritaires.

Tableau n° 11 : Teneur moyenne, maximale et minimale pour chacun des trois composés majoritaires rencontrés au niveau des sites urbains de proximité, (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Composé	Teneur moyenne	Teneur maximale	Teneur minimale
Benzène	14,95	26,79 (site D)	8,25 (site T)
Toluène	35,45	63,28 (site D)	23,59 (site T)
M. Xylène	17,35	32,43 (site D)	8,70 (site O)

Les teneurs maximales de ce tableau, excèdent largement les normes surtout pour le benzène ; elles sont 1,8 fois plus importantes que les teneurs moyennes, ce rapport étant pratiquement le même pour chacun des trois composés majoritaires.

On remarque que les teneurs en benzène et en toluène trouvées au niveau de la salle des fêtes sont comparables à celles enregistrées dans le tunnel. Cela veut dire que les émissions y sont extrêmement importantes vu que le site 'S' est assez bien aéré. Cela est dû à un trafic intense durant presque toute la journée.

Quant aux BTEX totaux, leurs teneurs aux sites de proximité varient de 53,20 à 163,68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, avec une teneur moyenne de 80,82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

B- Les sites urbains de fond :

a- L'Ecole Polytechnique (E) :

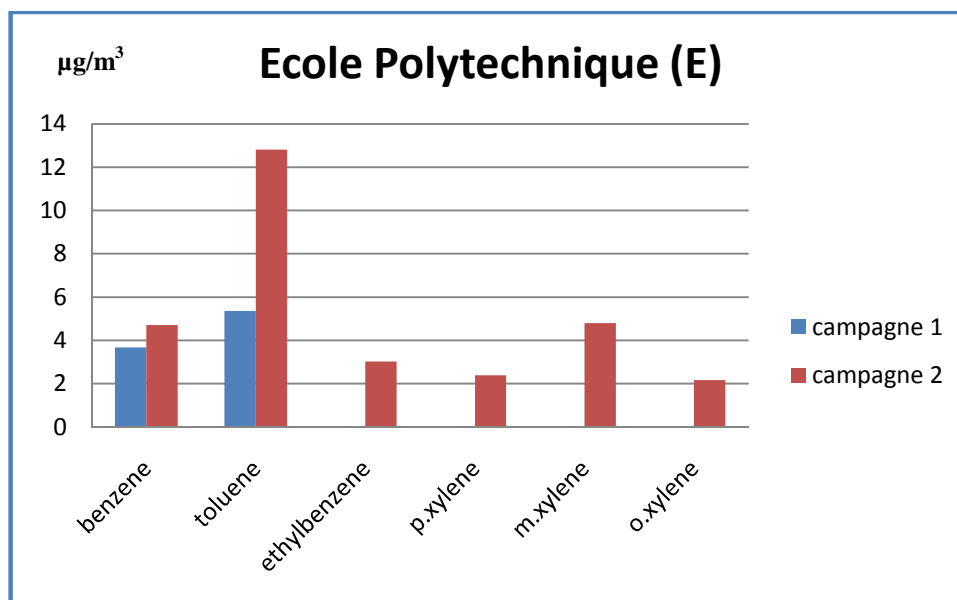


Figure n° 42 : Teneurs atmosphériques en BTEX au site 'E' (µg/m³).

Comme dans les sites de type station « trafic », les composés majoritaires sont le benzène et le toluène. On les trouve avec des teneurs nettement plus faibles que celles observées aux sites de proximité : une teneur atmosphérique moyenne de 4,19 µg/m³ pour le benzène et de 9,09 µg/m³ pour le toluène sont enregistrées.

Les autres composés sont à des teneurs inférieures à 5 µg/m³. Cela est dû au fait que le site 'E' n'est pas directement soumis à l'influence d'un trafic intense puisque l'axe routier le plus proche se trouve à plus de 50 m.

Durant la première campagne les composés autres que le benzène et le toluène n'ont pas été détectés tandis que lors de la seconde campagne d'échantillonnage, nous avons détectés ces composés à des teneurs relativement importantes : par exemple, la teneur en *m*-xylène trouvée fut de 4,79 µg/m³, teneur supérieur à celle du benzène. Cela pourrait être expliqué : D'une part, par le fait que le site 'E' pourrait recevoir les polluants déplacés par le vent depuis d'autres sites de proximité : en effet, le site de proximité 'S', très pollué, est à moins de 200 m de notre site de fond. D'autre part, par le fait que quelques véhicules stationnent à proximité immédiate de notre poste de prélèvement (voir figure n° 19).

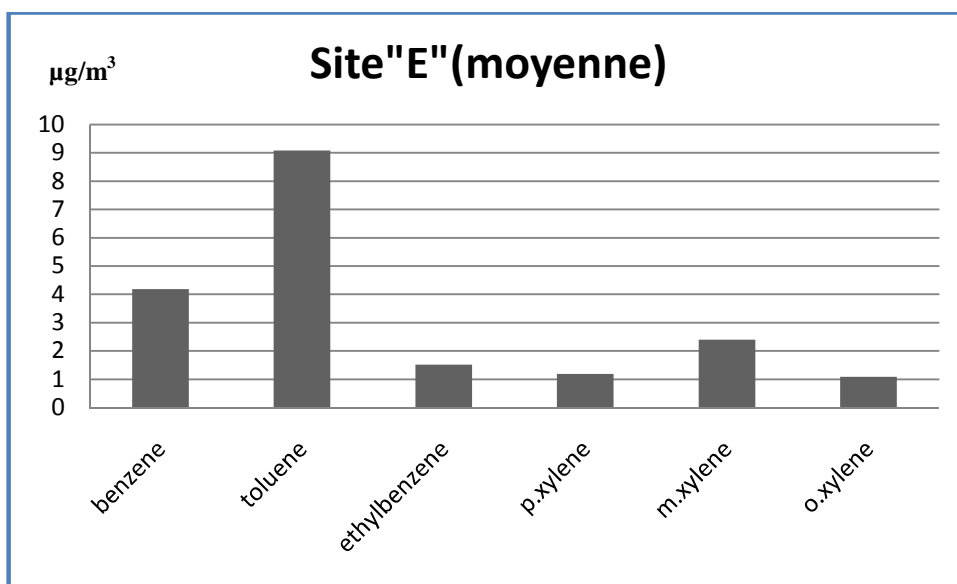


Figure n° 43 : Teneurs atmosphériques moyennes en BTEX au site 'E' (µg/m³).

b- La mairie de Bachdjarah (B) :

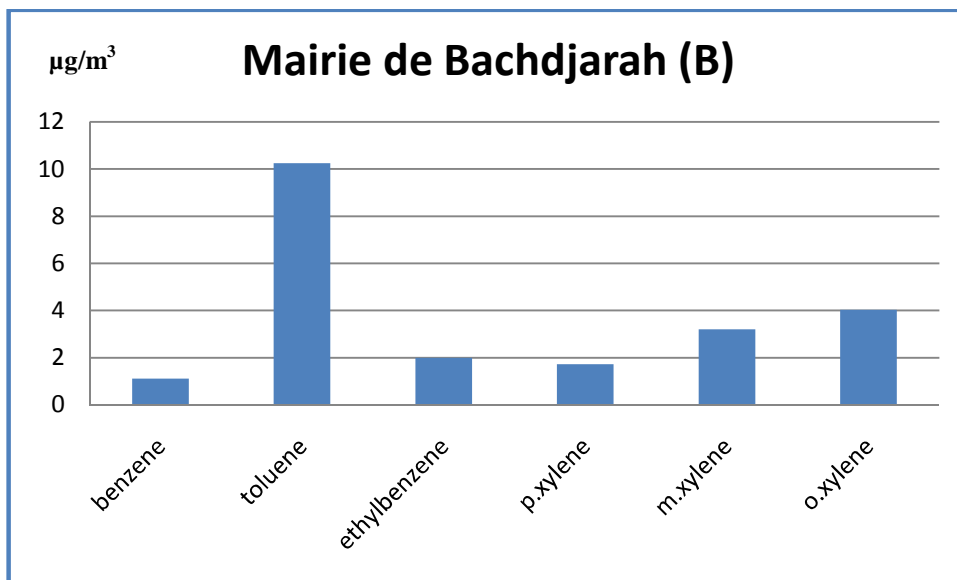


Figure n° 44 : Teneurs atmosphériques en BTEX au site 'B' (µg/m³).

Contre toute attente, le benzène (avec 1,11 µg/m³) n'est pas un composé majoritaire au niveau de la mairie de Bachdjarah. Seul le toluène dépasse le seuil des 10 µg/m³. Pour les autres composés, c'est l'*o*-xylène qui prédomine mais à une teneur faible : 4,03 µg/m³.

Le site 'B' étant bien aéré, loin de tout axe routier à grande circulation et l'échantillonnage s'étant effectué à une altitude assez importante (6 à 10 m) ; il est possible que les polluants aient été dilués assez rapidement, ce qui explique les faibles teneurs en BTEX obtenues.

Mais l'obtention de pareilles teneurs est plus probablement due au fait que les sources des émissions ne sont pas les mêmes que précédemment, c'est pourquoi, on ne trouve pas les mêmes rapports en BTEX que les autres sites étudiés jusque là : le trafic routier n'est probablement pas l'unique source de BTEX en ce site.

❖ Comparaison intersites :

Au niveau du site 'E', l'histogramme obtenu est comparable à ceux obtenus pour les sites de proximité si ce n'est que les niveaux de pollution sont nettement plus faibles.

Quant au site 'B', on y trouve des rapports en BTEX différents et le benzène n'est pas un composé majoritaire. Au niveau de ce site, c'est l'*o*-xylène au lieu du *m*-xylène qui abonde, après le toluène bien sur, qui prédomine sur ce site. Les sources émettrices de BTEX ne sont surement pas identiques au niveau des sites 'E' et 'B'.

Ces faibles concentrations sont dues au fait que les sites de fond ne sont pas directement exposés au trafic automobile car ils se situent loin des axes routiers à grande circulation.

Le tableau n° 12 résume les moyennes, maximas et minimas trouvés pour les teneurs en benzène et toluène au niveau des sites urbains de fond.

Tableau n° 12 : Teneur moyenne, maximale et minimale pour chacun des composés majoritaires rencontrés au niveau des sites urbains de fond, (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Composé	Teneur moyenne	Teneur maximale	Teneur minimale
Benzène	3,16	4,71 (site E)	1,11 (site B)
Toluène	9,47	12,82 (site E)	5,36 (site B)

Les teneurs moyennes enregistrées aux sites de fond sont 3 à 4 fois moins importantes que celles enregistrées aux sites de proximité.

Les BTEX totaux quant à eux varient de 9,03 à 29,90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec une moyenne de 20,41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

C- Le site semi-rural à Cherarba (R) :

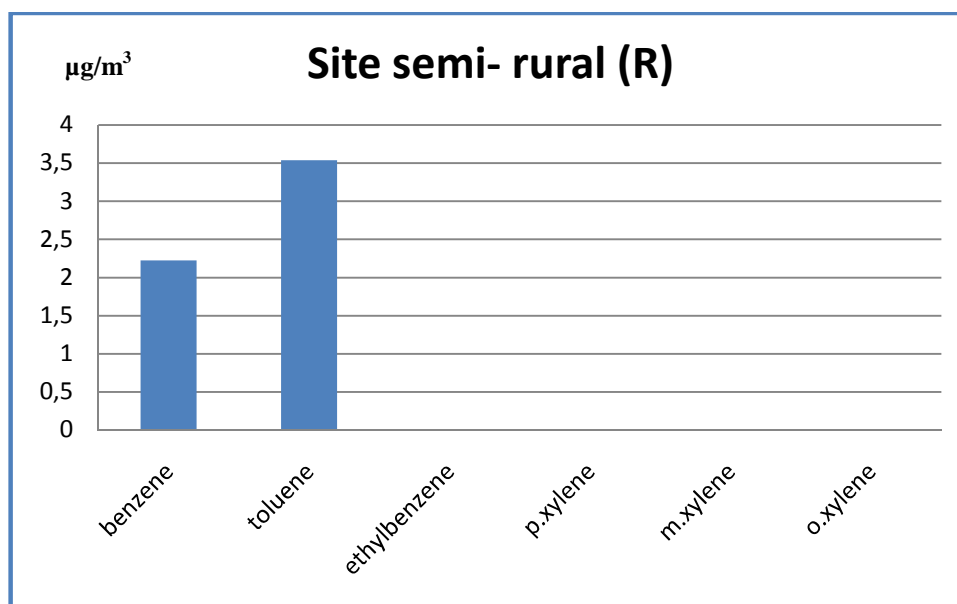


Figure n° 45 : Teneurs atmosphériques en BTEX au site 'R' (µg/m³).

Seul le benzène et le toluène ont été détectés et à des concentrations très faibles comparées à celles enregistrées auparavant : 2,22 µg/m³ pour le benzène et 3,54 µg/m³ pour le toluène. Tous les autres composés sont inexistantes.

Cela est dû au fait que le site est éloigné et ne se trouve pas sous l'influence des émissions du trafic routier urbain.

Les teneurs observées à Cherarba sont causées par le possible transport par le vent des polluants émis depuis les agglomérations et les axes routiers les plus proches, et ce, sur d'assez longues distances.

Les temps de vie des xylènes (plus spécialement le *m*-xylène) dans l'air qui sont inférieurs à ceux du benzène et du toluène, expliquent pourquoi ils sont absents au niveau de notre site ; puisqu'ils sont dégradés par photochimie bien avant leur arrivée sur la zone rurale.

Les concentrations enregistrées au site rural sont 6 à 10 fois inférieures à celles enregistrées aux sites de proximité.

Quant aux BTEX totaux, on enregistre les plus basses teneurs en ce site 'R' à savoir : 5,76 µg/m³.

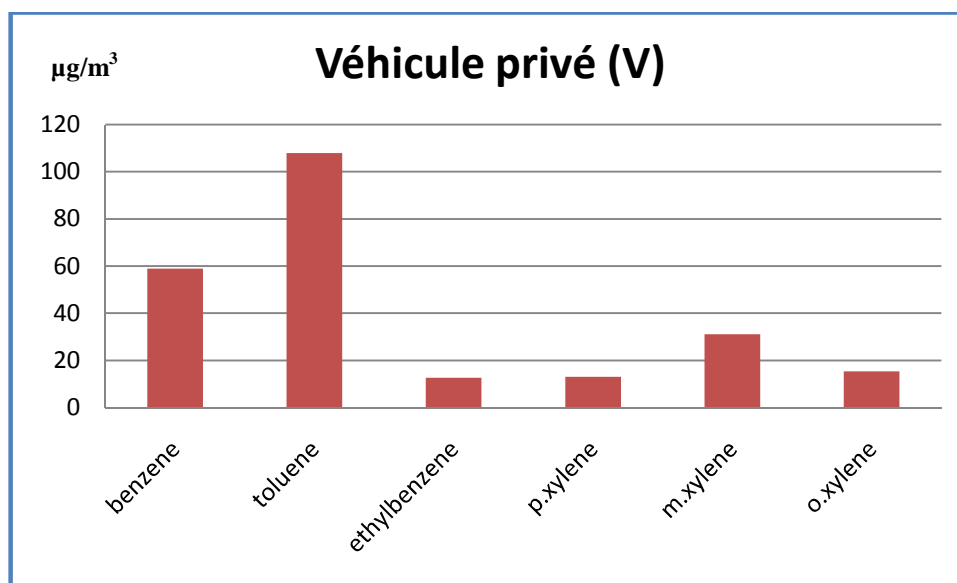
D- Le véhicule privé (V) :

Figure n° 46 : Teneurs atmosphériques en BTEX dans le véhicule 'V' (µg/m³).

Le cas de la voiture est assez particulier en ce sens qu'il représente la source même des émissions en BTEX. C'est pourquoi, nous avons enregistré dans la voiture des concentrations bien plus importantes que toutes celles relevées jusque là.

Lorsqu'un véhicule circule sur un axe routier, et lorsque le trafic y est intense, ce même véhicule se trouve exposé aux émissions polluantes émises par les autres véhicules se trouvant à proximité immédiate, ceci en plus de ses propres émissions.

Une personne se trouvant à l'intérieur d'une voiture se trouve directement exposée aux polluants émis par les véhicules se trouvant à proximité ; et ce, même les fenêtres fermées car les polluants entrent dans l'habitacle du véhicule en passant par le système d'aération.

Une personne se tenant assise à l'intérieur d'une voiture n'est pas à plus d'un mètre de haut, donc reçoit les polluants directement émis des pots d'échappement des autres véhicules se trouvant à côté. Les émissions polluantes auxquelles est soumise cette même personne se trouvant dans la voiture sont donc extrêmement concentrées, et donc les teneurs mesurées en 'V' sont représentatives de celles des gaz d'échappement.

L'habitacle de la voiture étant un espace clos, les polluants qui y entrent sont piégés à l'intérieur lorsque les fenêtres et les portières sont fermées.

Il faut ajouter à tout ça que l'âge du véhicule est de 8 ans (immatriculé en 2009). Plus un véhicule est vieux et plus il pollue.

Il faudrait aussi ne pas oublier les émissions de COV par évaporation. En effet le véhicule étant vieux, il est possible qu'il existe des fuites de carburant, au niveau du réservoir, de la tuyauterie ou bien du moteur ; ces fuites entraîneraient, par évaporation, des émissions en BTEX non négligeables.

Les concentrations enregistrées dans le véhicule sont de $58,92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le benzène, de $107,88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le toluène et de $31,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le *m*-xylène ; et l'histogramme obtenu est typique d'un site urbain de proximité si ce n'est que les teneurs sont deux fois plus importantes qu'au site 'D'.

Quant aux BTEX totaux, leur concentration culmine en ce site à $238,89 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

➤ On constate en analysant les histogrammes obtenus que pour un même site, les teneurs en BTEX peuvent varier sur différentes campagnes. Ces fluctuations sont dues aux variations des facteurs météorologiques (principalement la direction du vent et la température) et aux variations de l'intensité des activités humaines (principalement le trafic routier).

Le classement des sites selon l'ordre croissant des concentrations en BTEX totaux est donné en figure n° 47 (voir tableau n° 10).

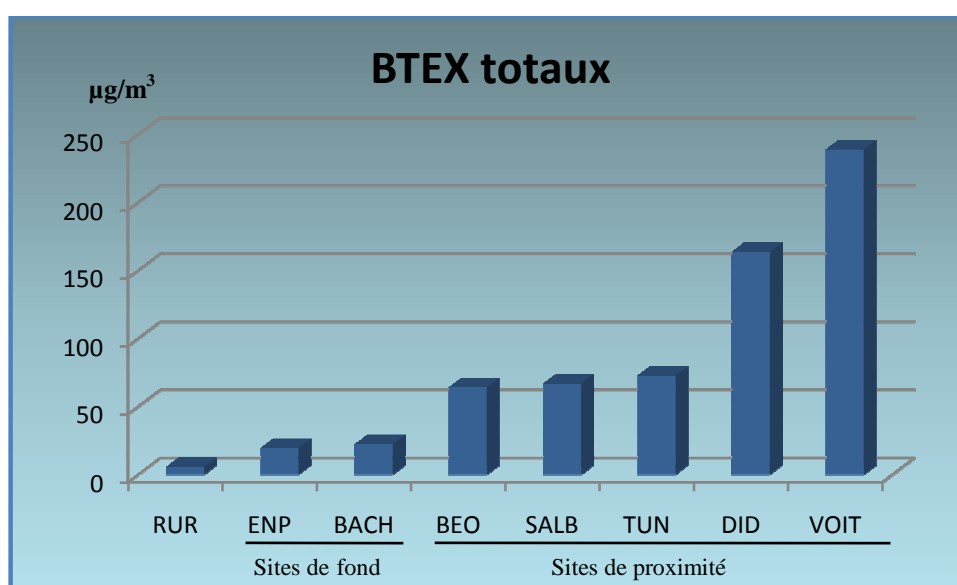


Figure n° 47 : Classement des sites par ordre croissant de pollution en BTEX totaux ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

IV. 1. 4. Répartition massiques des BTEX :

Les taux de répartition massique des BTEX par composé et pour chaque site sont résumés dans le tableau n°13. La figure n° 48, quant à elle, illustre cette répartition massique.

Tableau N°13 : Taux de répartition massique des BTEX dans les sites étudiés (%).

Sites	benzène	toluène	éthylbenzène	<i>p</i> -xylène	<i>m</i> -xylène	<i>o</i> -xylène
E(f)	21,52	46,68	7,78	6,15	12,32	5,55
S(p)	20,81	45,76	6,46	5,89	14,77	6,31
T(p)	19,14	45,25	2,97	2,32	26,78	3,54
B(f)	4,98	45,96	8,92	7,76	14,3	18,08
O(p)	16,03	47,27	6,85	6,38	14,97	8,5
D(p)	16,37	38,66	7,36	8,81	19,81	8,99
V	24,65	45,12	5,28	5,53	13	6,42
R	38,54	61,46	0	0	0	0
Moyenne	20,26	47,02	5,70	5,36	14,49	7,17

En moyenne, le benzène contribue à environ 20 % en masse des émissions en BTEX, quant au toluène, sa contribution est d'environ 47% des BTEX émis, il est suivi du *m*-xylène avec une contribution de presque 15%. Les autres composés ne constituent qu'une petite fraction des BTEX émis dans l'atmosphère.

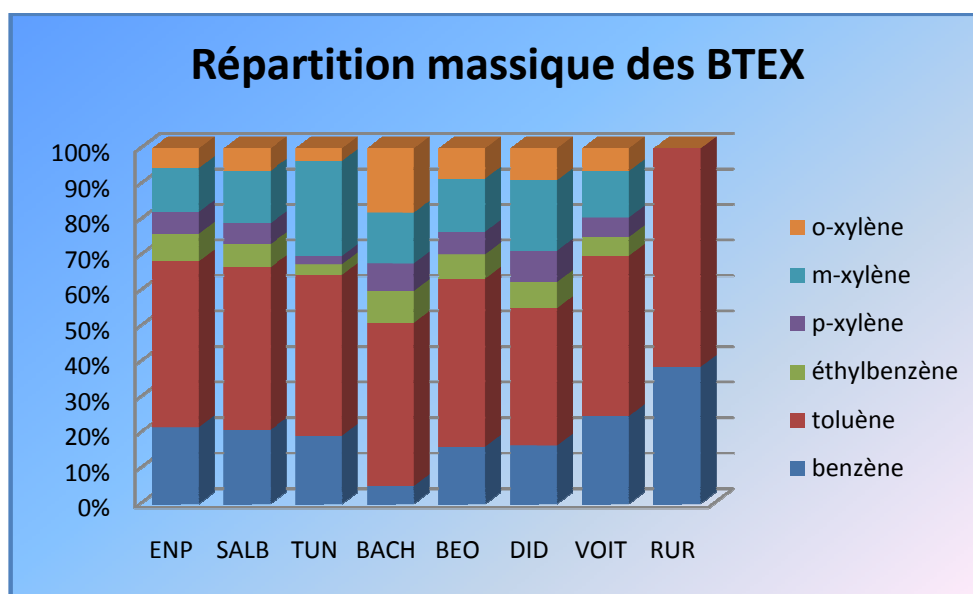


Figure n° 48 : Répartition massique des BTEX (%).

En analysant l'histogramme de la figure n° 48, on voit bien que le composé le plus abondant est le toluène dont les teneurs sont à peu près le double de celles en benzène.

Pour tous les sites la composition est pratiquement la même à part :

- Au site 'R' où seuls le benzène et le toluène existent.
- Au site 'B' où le benzène a une contribution négligeable.
- Au site 'T' où l'on remarque clairement la forte proportion en *m*-xylène.

Les proportions que l'on trouve au niveau de la voiture sont les plus représentatives de la composition en BTEX des gaz d'échappement.

On voit bien que la composition en BTEX des émissions polluantes est pratiquement la même au niveau de la salle des fêtes et de l'école polytechnique. Cela s'explique par le fait que ces deux sites sont proches l'un de l'autre et sont donc soumis à la même source polluante, à savoir le trafic routier.

IV. 1. 5. Rapports et corrélations entres BTEX :

Des rapports et corrélations entre les différents BTEX ont été calculés pour mieux identifier et comprendre leurs sources d'émission. Le rapport T/B (toluène/benzène) caractérise les émissions du trafic routier. Les émissions de BTEX à la source ne dépendent pas seulement de la composition du carburant, mais aussi du véhicule, de la vitesse, du régime du moteur, et de la présence ou pas d'un catalyseur [74]. Le rapport T/B mesuré à la source d'émission (gaz d'échappement) varie entre 2 et 3 selon la nature du carburant. Quant aux autres composés, leurs rapports dépendent de la technique d'échantillonnage [75].

Au cours de notre étude, nous avons trouvé des rapports moyens T/B variant entre 1,59 pour le site rural et 2,95 pour l'avenue Basta Ali à Bab el Oued. Le site de Bachdjarah n'a pas été pris en compte car on y a trouvé un rapport de 9,23 trop élevé qui n'est pas représentatif des émissions en BTEX par le trafic routier.

Tableau N°14 : Rapports T/B trouvés aux différents sites.

Site	E	S	T	B	O	D	R
Rapport T/B	2,17	2,20	2,36	9,23	2,95	2,36	1,59

Globalement, on constate que quand on est proche de la source d'émission des BTEX (les gaz d'échappement), le rapport T/B est grand comme au niveau des sites D, T et O. Au contraire, lorsqu'on est loin de la source d'émission, comme au niveau du site E et du site rural R, le rapport T/B est faible. Le rapport T/B diminue lorsque la distance à la source de pollution augmente [76].

Des rapport TEX/B élevés sont susceptibles d'être trouvés dans des zones où l'activité photochimique est faible [74]. Inversement, si l'on trouve des rapports TEX/B élevés, on peut dire que l'activité photochimique au niveau du site concerné et au moment du prélèvement était faible. C'est le cas de notre site T où l'activité photochimique est presque nulle puisqu'il s'agit d'un tunnel ; nous y avons trouvé un rapport T/B est égal à 2,36.

Quant aux corrélations, elles servent à déterminer si les polluants rencontrés au niveau d'un site ou d'un groupe de sites sont issus de la même source.

Si, pour une corrélation T/B par exemple, le coefficient de corrélation R^2 est proche de 1, cela veut dire que les concentrations de toluène et celles de benzène varient de manière linéaire et sont dépendantes l'une de l'autre ; autrement dit, le benzène et le toluène sont issus de la même source qui est probablement le trafic routier.

Les figures n° 49, n° 50, n° 51, n° 52 et n° 53 représentent quelques corrélations qui nous aideront à identifier la principale source d'émission en BTEX dans la localité d'Alger.

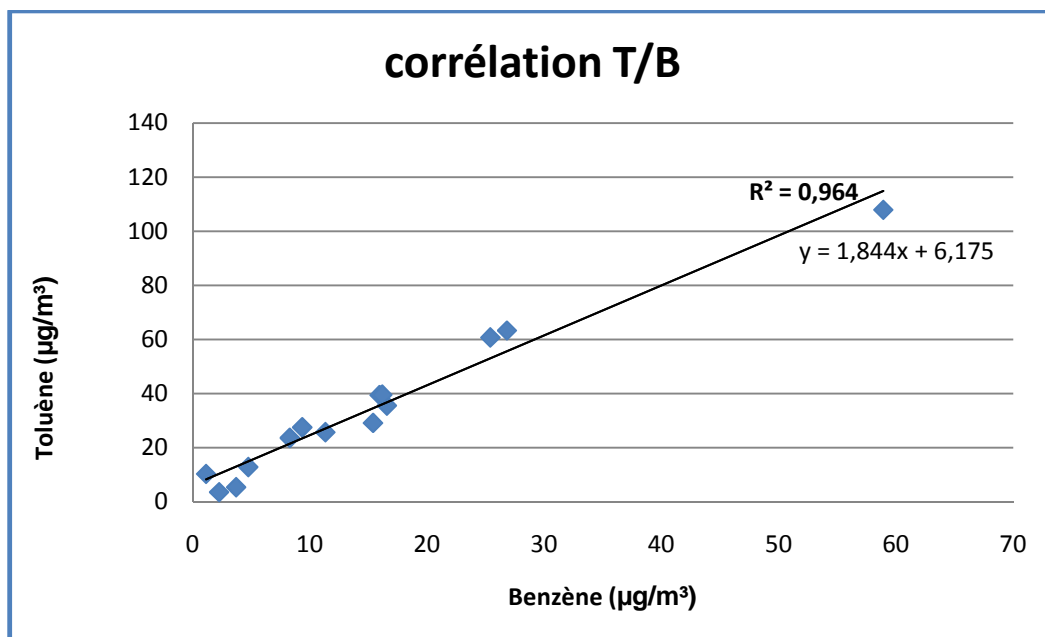


Figure n° 49 : Corrélation T/B ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

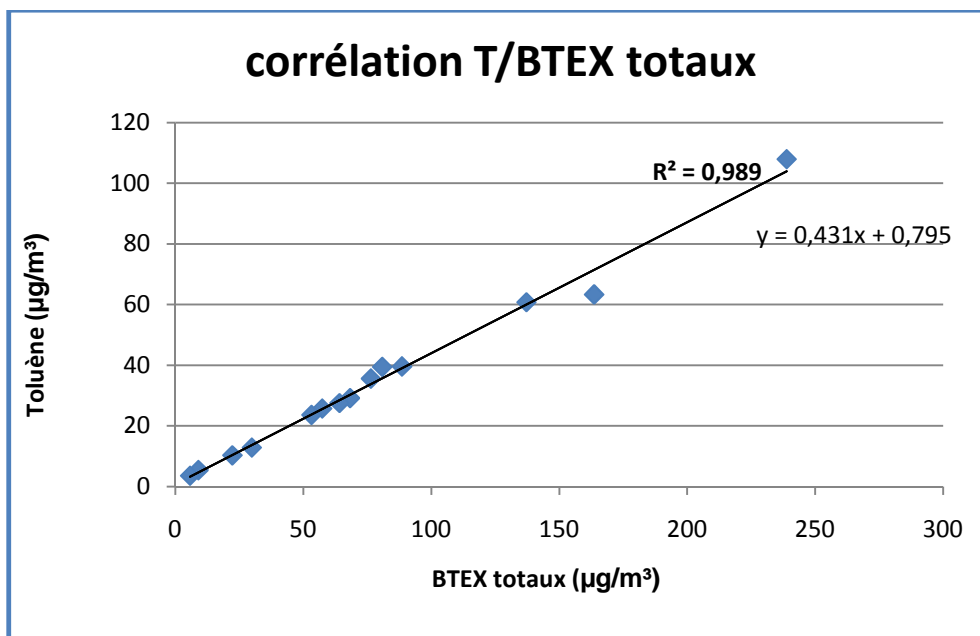


Figure n° 50 : Corrélacion T/BTEX totaux (µg/m³).

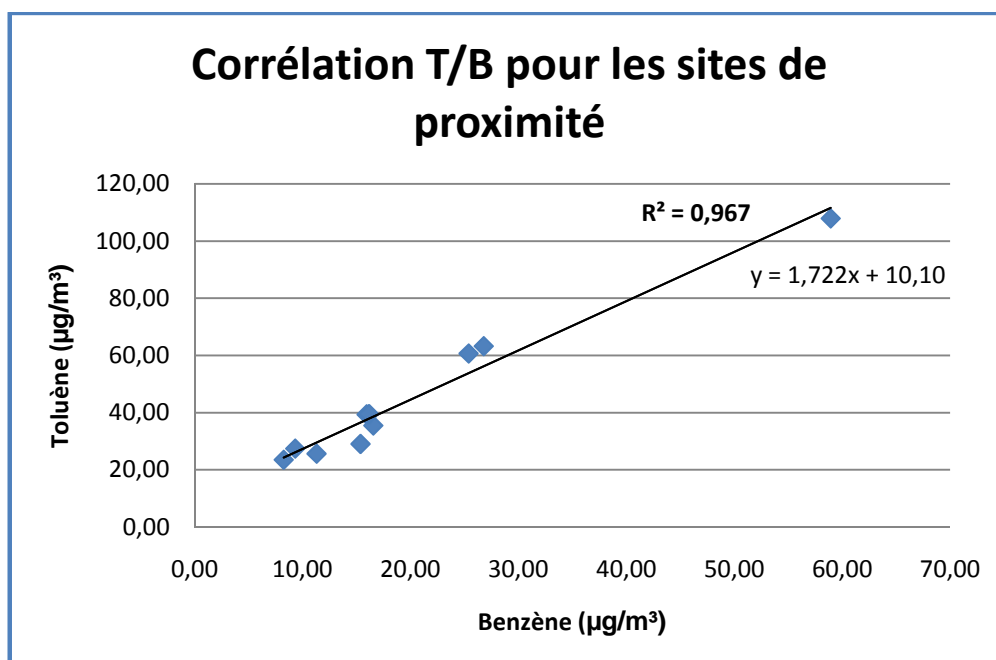


Figure n° 51 : Corrélacion T/B pour les sites de proximité (µg/m³).

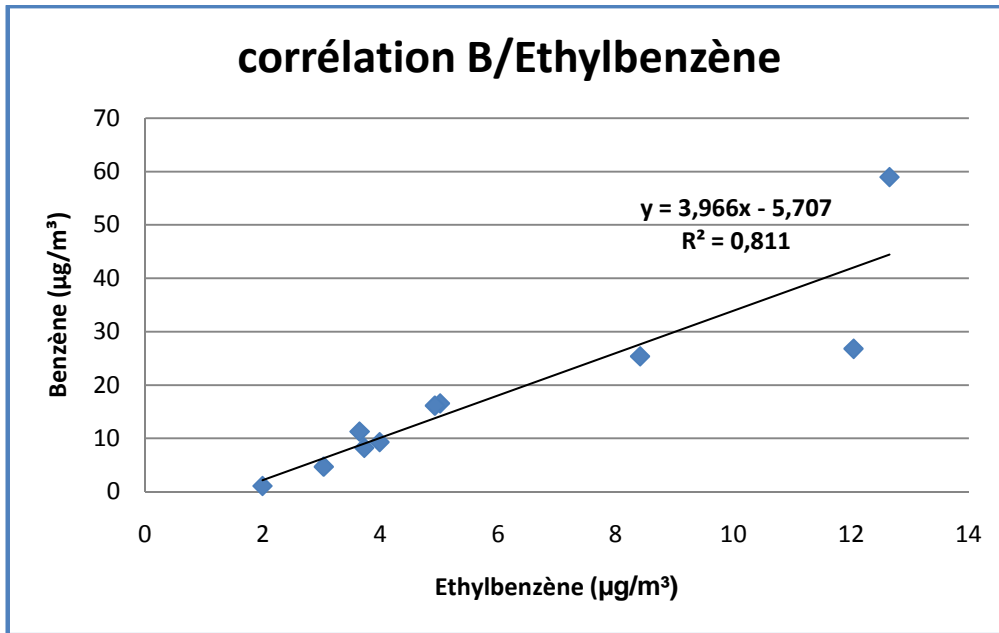


Figure n° 52 : Corrélacion B/Ethylbenzène (µg/m³).

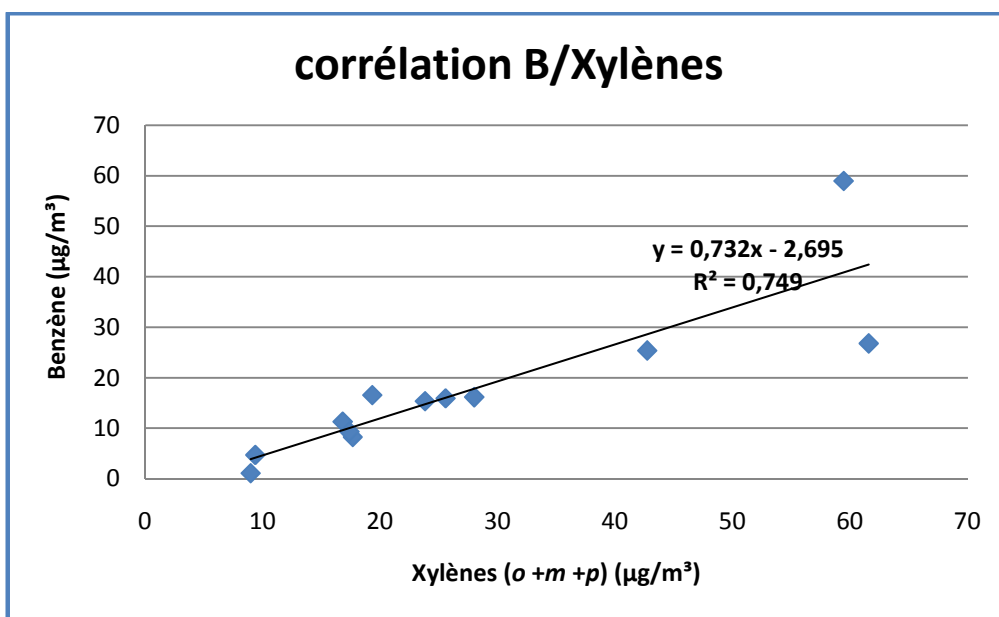


Figure n° 53 : Corrélacion B/Xylènes (o+m+p) (µg/m³).

Nous remarquons que les coefficients de corrélation obtenus sont très proches de 1 : $R^2 = 0,964$ pour la corrélation T/B ; $0,989$ pour la corrélation T/BTEX totaux, $0,967$ pour la corrélation T/B au niveau des sites de proximité, $0,811$ pour la corrélation B/Ethylbenzène et enfin $0,749$ pour la corrélation B/Xylènes. Ce sont de bonnes corrélations qui confirment nos soupçons : le trafic routier est bien à l'origine des émissions polluantes en BTEX.

IV. 2. COMPARAISON DES TENEURS MESUREES A ALGER AVEC D'AUTRES RESULTATS :

Nous présentons dans le tableau n° 15, 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°15 : 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	0,5-1,5	0,8-3,5	0,13-0,8	0,2-2,3	[77]
	Urbain	0,8-3,6	0,5-1,5	0,6-2,4	0,6-5,2	
Yokohama (japon)	Plusieurs types	1,7-3,7	4,7-34,3	0,5-3,8	0,8-2,0	[78]
Seoul (Corée du Sud)	Urbain	5,10	48,20	7,80	22,50	[79]
Sao Paolo (Brésil)	Urbain	4,80	45,10	15,60	38,5	[80]
Rio de Janeiro (Brésil)	Urbain	1,10	4,80	3,60	13,40	[81]
Santiago (chili)	Urbain	19,5	83,5	ND	63,4	[82]
Guangzhou, Nanhua et Macao (chine)	Urbain	15,4-67	28-106	2,4-31,2	11,4-111,5	[83]
Bombay (Inde)	Urbain	13,7	11,1	0,4	3,5	[84]
Delhi (Inde)	Urbain	48	85	7	45	[85]
Karachi (Pakistan)	Urbain	18,2	27,2	ND	13,5	[86]

Cross Harbor tunnel in Hong Kong	Tunnel	30,51	200,82	15,07	45,67	[87]
Izmir (Turquie)	Urbain	56,9	106,5	36,9	84,4	[88]
Le Caire (Egypte)	Urbain	87,45	214,52	42,25	212,82	[89]
Caio Duilio- Naples (Italie)	Proche du Tunnel	14,2	180,6	58,3	280,9	[74]
Paris (France)	Urbain	1,6	10,0	ND	ND	[90]
Londres (Angleterre)	Urbain	2,70	7,20	1,40	5,2	[91]
Hambourg (Allemagne)	Urbain	1,40	4,70	ND	0,88	[92]
Hanovre (Allemagne)	Urbain	4,27	24,00	2,99	10,46	[93]
Toronto (Canada)	Urbain	0,8-2,3	ND	ND	ND	[94]
Nice (France)	Urbain	3,00	21,00	ND	21,90	[95]
Alger (Sept2005)	Urbain	9,6	15,2	0,9	3,2	[96]
Alger Est	Plusieurs types	2,28	2,35	0,76	1,34	[97]
Alger Centre	Plusieurs types	0,65	1,45	0,23	0,88	[98]
Alger (Sept2007)	Plusieurs types	1,29	1,89	0,35	0,62	[99]
Alger (juin2008)	Plusieurs types	3,11	0,5	0,44	0,48	[72]
Alger (juin 2009)	Urbain	10,95	26,30	3,19	18,99	Présente étude.

On voit bien que les concentrations en BTEX dans l'air d'Alger que nous avons obtenu durant cette étude sont beaucoup plus importantes que celles enregistrées auparavant.

Sachant que le parc automobile algérois ne cesse de croître, les concentrations en polluants ont augmenté de manière significative au cours des dernières années ; c'est pourquoi, les teneurs enregistrées durant notre étude sont plus importantes que celles relevées au cours des études précédentes.

On remarque aussi, en analysant les données du tableau n° 14, 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, le Pakistan, la Chine ou l'Egypte. Tandis que dans les pays développés tels l'Angleterre, l'Allemagne ou le Canada, de faibles teneurs en polluants sont observées.

Ceci est probablement dû au fait qu'en Europe, aux Etats Unis et au Canada, 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 ; c'est le cas de l'Algérie.

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

En l'absence de normes algériennes régissant les BTEX, on se réfère à la réglementation française et européenne, qui fixe pour le benzène $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (moyenne annuelle) comme seuil limite à ne pas dépasser et $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (moyenne annuelle) comme objectif de qualité.

Les teneurs que nous avons obtenu au cours de cette étude sont largement supérieures aux normes et ce, au niveau de tous les sites de proximité. Par contre, au niveau des sites de fond, les seuils limite cités plus haut n'ont pas été atteints.

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 :

Cette étude, qui a porté sur l'évaluation de la pollution de l'air à Alger par les composés aromatiques BTEX, nous a permis de constater que :

- Le benzène et le toluène sont les composés majoritaires au niveau de tous les sites.
- La comparaison intersites montre que le trafic routier est la principale source de pollution de l'air par les BTEX à Alger.
- Au niveau des sites de proximité, la teneur moyenne en benzène enregistrée est de $14,95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avec un taux de contribution massique de 18,03%, le pic le plus élevé à été enregistré au niveau de la rue Didouche Mourad avec $26,79 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Pour le toluène, nous avons enregistré une valeur moyenne de $35,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et un maximum de $63,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ au même site que pour le benzène, le taux de contribution était de 44,23%.
- Les teneurs trouvées au niveau des sites de fond sont 3 à 4 fois moins importantes que celles enregistrées au niveau des sites de proximité.
- Au niveau du site semi-rural, nous avons enregistré les plus faibles teneurs en benzène et en toluène (6 à 10 fois moins que dans les sites de proximité) ainsi que l'absence de tous les autres homologues supérieurs.
- On relève une très bonne corrélation entre le benzène et le toluène qui suggère leur même source d'émission : le trafic routier.
- Les teneurs enregistrées aux sites de proximité excèdent largement les valeurs limites indiquées par les normes européennes, ce qui n'est pas le cas pour les sites de fond et le site rural.
- Les teneurs enregistrées au niveau de la voiture sont énormes, et de ce fait, il est clair que les automobilistes sont fortement exposés, plus particulièrement les taxieurs et les conducteurs de bus et de camions (exposition professionnelle).
- La pollution par les BTEX à Alger a fortement augmenté durant ces dernières années.

Le parc automobile algérois ne cessant de croître, si rien n'est fait pour réduire les émissions de BTEX, on risque une grave détérioration de la qualité de l'air de la ville d'Alger dans les prochaines années, avec tout ce que cela impliquerait comme conséquences sur la santé publique.

Cette pollution de l'air due au trafic routier peut être réduite, pour cela il faudrait :

- Réduire l'âge du parc automobile.
- Réduire la consommation de carburant par un meilleur entretien du moteur.
- Eviter le gaspillage de carburant lors de son transport et pendant le remplissage des réservoirs.
- Réduire les teneurs en benzène dans les carburants (au niveau des raffineries).
- Intégrer, au niveau des stations service, des systèmes de récupération des vapeurs d'essence.
- L'intégration du catalyseur dans tous les véhicules.
- L'utilisation des énergies propres comme le gaz naturel et le GPL.

Enfin, il faudrait élargir cette étude à d'autres polluants et d'autres villes afin de constituer une bonne base de données qui servirait à fixer des seuils limite, à mettre au point des normes algériennes et au-delà, respecter les normes internationales.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CIRC, Monographies du CIRC sur l'évaluation des risques de cancérogénicité pour l'homme.
- [2] ONS : (Office National des Statistiques).
- [3] Bruno Sportisse ; Pollution atmosphérique : des processus à la modélisation. Springer, 2008.
- [4] <http://www.techno-science.net>
- [5] 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.
- [6] Kerbachi R., et al., Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in algiers. Atmospheric Environment 40 (2006) 3995-4003.
- [7] <http://www.epa.gov> (U.S Environmental Protection Agency, National Summary of VOC Emissions. 2002).
- [8] Klaus et.al., Eds. Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere VI , Proc. SPIE Vol. 4539, p. 247-257.
- [9] 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.
- [10] Colls J, Air pollution, FN Spon, London, 1997.
- [11] www.ec.gc.ca (Environnement Canada).
- [12] INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), Bases de données, Fiches toxicologiques, Benzène : FT49, 2007, France.
- [13] <http://environnement.wallonie.be> , *portail environnement de Wallonie (portail de la région wallonne)*.
- [14] Atkinson, R., Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds, 1995.

- [15] Kirk R.E et Othmer D.F, Encyclopaedia of chemical technology, Wiley Interscience, New-York, 1978.
- [16] Donati J, Teneur en hydrocarbures aromatiques monocycliques dans l'air ambiant à Paris, Pollution atmosphérique, janvier-mars 1995, pp.43-51.
- [17] 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.
- [18] Gaessler J.P et P.Obe, Pétrole et pollution atmosphérique, Pétrole et Technique N°361, janvier février 1991, pp.29-33.
- [19] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for benzene.
- [20] Benzène. European Union Risk Assesment Report. European Chemicals *Bureau*, 2003.
- [21] Garnier R, Hydrocarbures aromatiques in Bismuth C et al., Toxicologie clinique. Paris, Flammarion Médecine-Sciences , 2000.
- [22] Wright A-P et al., Une revue de littérature récente sur la toxicologie du benzene. European Chemical Industry Ecotoxicology & Toxicology Centre, rapport technique n° 16, décembre 1964.
- [23]Truhaut R, Compte rendu et resolutions finales du Workshop international sur la toxicologie du benzène. 1977.
- [24] CEE Directive 79/831(1979), annexe V partie B-Méthodes pour la détermination de la toxicité.
- [25] AFSSET (Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail) ; Valeurs guides de qualité d'air intérieur pour le benzène. 2008.
- [26] 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.
- [27] Journal officiel de la république Française, Décret n° 98-360 du 6 mai 1998, pp, 7196-7200.

- [28] Bundes-Immissionsschutzgesetz- BImSchG (Federal Clean Air Act), Artikel 40, Section 2, Berlin, 1998.
- [29] 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.
- [30] Australian Occupational Health and Safety, Guidance Note on the Interpretation of Exposure Standards for Atmospheric Contaminants in the Occupational Environment.
- [31] INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), Bases de données, Fiches toxicologiques, Toluène : FT74, 2007, France.
- [32] I N E R I S - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. 2006. Fiche Toluène.
- [33] ECB (European Chemicals Bureau), 2003. European Union Risk assessment Report, toluene, volume 30.
- [34] ECB (European Chemicals Bureau), 2000. IUCLID Dataset, toluene, 119p.
- [35] Sato A., Toxicokinetics of benzene, toluene and xylenes, IARC Sci. Publ. France, vol. 85, ch.3, 1988, p.47-64.
- [36] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for toluene.
- [37] Chemical summary for toluene prepared by Office of Pollution Prevention and Toxics. EPA (U.S Environmental Protection Agency).
- [38] Base de données BIOTOX, INRS.
- [39] Lauwerys RR, Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. Masson, 1999.
- [40] Arrêté relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substance chimiques complété jusqu'à la directive 2004/73/CE de la commission du 29 avril 2004 portant la 29^{ème} adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE.
- [41] WHO, Air Quality Guidelines for Europe 2ed Ed., WHO Regional Publication Copenhagen, European Series, n°91, 1999.

- [42] INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), Bases de données, Fiches toxicologiques, Ethylbenzène : FT266, 2007, France.
- [43] 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.
- [44] Sengel, J.L., Ethylbenzène. Styrène. Techniques de l'ingénieur, 2005.
- [45] OECD SIDS, 2002. Ethylbenzène. UNIEP Publication.
- [46] INERIS, 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Ethylbenzène.
- [47] Toxicity summary for ethylbenzene. The Risk Assessment Information System, 1998.
- [48] Ethylbenzene IN. Base de données HSDB. Hamilton : Canadian Centre for Occupational Health and Safety.
- [49] ACGIH, Ethylbenzene; 2002. American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
- [50] Arrêté relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques complété jusqu'à la directive 2004/73/CE de la commission du 29 avril 2004 portant la 29^{ème} adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE.
- [51] INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), Bases de données, Fiches toxicologiques, Xylènes : FT77, 2007, France
- [52] INERIS, 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Xylènes.
- [53] Fishbein L., An overview of environmental and toxicological aspects of aromatics hydrocarbons III. Xylene, Sc. Tol. Environ., n°43, 1985, pp.165-183.
- [54] Verschueren K. (1996) - Xylènes. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. New York, Van Nostrand Reinhold Co, pp. 2189-2195, 3rd Ed.

- [55] Rihimäki V.; Pfäffli P.; Savolainen K. –Kinetics of m-xylene in man:influence of intermittent physical exercise and changing environmental concentrations on kinetics. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health* 1979.
- [56] Synder R. –Ethel Browning's toxicity and metabolism of industrial solvents, 2ème éd. Amsterdam Elsevier, 1967.
- [57] Rihimäki V.; Savolainen K. – Human exposure to m-xylene. Kinetics and acute effects on the central nervous system.
- [58] Morley R., Eccleston D.W., Douglas C.P., Greville W.E., Scott D.J. and Anderson J. (1970) - Xylene poisoning: a report on one fatal case and two cases of recovery after prolonged unconsciousness. *Br Med J*, 3, 720, 442-443.
- [59] 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.
- [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 a` 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] www.radiello.com (Fondazione Salvatore Maugeri).
- [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] 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.

[66] P.Y. Schüpfer, C.K.Huynh, T. Vu Duc ; La microextraction en phase solide (SPME) comme technique d'échantillonnage pour l'évaluation de l'exposition professionnelle sur courte durée aux BTEX. Institut Universitaire Romand de Santé au Travail (IST).

[67] www.wikipedia.com

[68] <http://hiq.linde-gas.fr>

[69] Cours Kerbachi – 2009. Méthodes Physiques d'Analyse.

[70] ADME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) ; Classification et critères d'implantation des stations de surveillance de la qualité de l'air.

[71] aspa ; Suivi de la qualité de l'air en atmosphère intérieure dans les locaux de la bibliothèque de l'INSA après travail .Rapport relatif à la campagne de mesure du 03 au 04 avril 2007 - Mai 2007

[72] Hadj Kali Hocine, « Contribution à l'étude de la pollution atmosphérique par les BTEX à Alger ». Mémoire de projet de fin d'études. ENP. 2008.

[73] Anne Pennequin-Cardinal, Hervé Plaisance, Nadine Locoge, Olivier Ramalho, Séverine Kirchner and Jean-Claude Galloo ; Performances of the Radiello diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. Atmospheric Environment ; Volume 39, Issue 14, May 2005, Pages 2535-2544.

[74] Fabio Murena ; Air quality nearby road traffic tunnel portals: BTEX monitoring . Journal of Environmental Sciences, Volume 19, Issue 5, 2007, Pages 578-583.

[75] Joumard R, André J M, André M et al., 2004. Exhaust emissions of regulated and nonregulated pollutants of passenger cars [N]. 10th CONAT Congress, automotive and future technologies, 20–22 Oct, 2004, Brasov, Romania, paper CONAT20042079.

[76] Gelencser A, Siszler K, Hlavay J. Toluene-Benzene Concentration Ratio as a Tool for Characterizing the Distance from Vehicular Emission Sources. Environ Sci Technol. 1997; 31 : 2869-72.

- [77] 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.
- [78] Yamamoto N., H. Okayasu, S. Murayama, S. Mori, K. Hunahashi, K. Suzuki, Measurement of volatile organic compounds in the urban atmosphere of Yokohama, Japan, by an automated gas chromatographic system, *Atm. Env.* 34, 2000, pp.4441- 4446.
- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] Martins E.M., Arbilla G., Bauerfeldt G.F. et De Paula M., Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area, *Chemosphere*, 67, 2007, pp 2096-2103.
- [82] 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.
- [83] Wang X.M., Gey. Sheng, J. M. Fu, C.Y.Chan, S.C. Lee, L.Y. Chan, Z.S. Wang, Urban roadside aromatic hydrocarbons in the three cities of the Pearl River delta, People's Republic of China, *Atm. Env.*, 36, 2002, pp35141-5148.
- [84] Mohan. Rao A.M., G.G.. Pandit, P.Sain, S. Sharma, T.M. Krichnamoorthy, K.S.V. Nambi, Non-methane hydrocarbons in industrial locations of Bombay, *Atm.Env.*, 31, 1997, pp. 1077-1085.
- [85] 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.

- [86] Barletta B., S. Meinardi, I.J. Simpson, H.A. Khawja, D.R. Blake, F.F. Rowland, Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan, *Atm.Env*, 36, 2002, pp.3429-3443.
- [87] K.F. Ho, S.C. Lee, H. Guo, W.Y. Tsai Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong *Science of the Total Environment* 322 (2004) 155–166.
- [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] Schneider P., Gebefugi I., Richter K., Wolke G., Schnelle J., Wichmann H.E. et Heinrich J., Indoor and outdoor BTX levels in German cities, *Total Environment*, 267, 2001, pp 41-51.
- [93] Ilgen E., Levsen K., Angerer J., Schneider P., Heinrich J. et Wichman H.E., Aromatic hydrocarbons in the Atmospheric Environment: Part I: personal monitoring, *Atmospheric Environment*, 35, 2001, pp 1265-1279.
- [94] Germain A., Rousseau J. et Dann T., Problématique du Benzène dans l'Est de Montréal (Québec), Canada, *Pollution atmosphérique*, 185, Janvier-Mars 2005, pp 91-99.
- [95] Tumbiolo S., Gal J.F., Maria P.C., Laborde P. et Teton S., Échantillonnage rapide des BTEX dans l'air par SPME dans la ville de Nice et à l'aéroport Nice-Côte d'Azur, *Pollution atmosphérique*, 190, Avril-Juin 2006, pp 185-195.
- [96] A.BOUKADOUM « Etude de la pollution de l'air par les composés aromatiques benzène, toluène et xylène (BTX) à Alger » Mémoire de magister, ENP, 2005.

[97] Aboun N., Etude par échantillonnage passif de la pollution de l'air par les BTEX à Alger Est, Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique – Alger, 2008.

[98] KHATRAOUI Hichem. « Contribution à l'étude de la pollution de l'air par les composés aromatiques BTEX - Cartographie de la pollution à Alger » Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique – Alger, 2009.

[99] L.BENAMARA « Contribution à l'étude de la pollution atmosphérique par les BTEX à Alger » mémoire de projet de fin d'étude, ENP, 2007.

ANNEXE

I. DOSAGE DES BTEX :

Afin d'évaluer les teneurs en benzène, toluène, éthylbenzène, et en xylènes de nos échantillons prélevés, cinq gammes d'étalonnage ont été préparées avec les concentrations suivantes : 0,02 ; 0,03 ; 0,04 ; 0,06 ; et 0,08 $\mu\text{l/ml}$ de CS_2 . Dans chaque solution, nous avons ajouté 0,005 $\mu\text{l/ml}$ de 1-chloro-octane, c'est l'étalon interne que nous avons utilisé.

La préparation de ces gammes a nécessité l'utilisation d'étalons pur en BTEX, nous

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

présentons dans le tableau ci-dessous les caractéristiques.

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

Nous présentons dans le tableau suivant les surfaces des pics des BTEX aux différentes concentrations utilisées de CS_2 .

C ($\mu\text{l/ml}$)	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	(m+p) xylène	O Xylène	Cyclo octane
0,02	61828	53042,5	41198	44415,5	42368,5	185523
0,03	94256,5	85696	56777	74531,25	75312	185523
0,04	108269,5	90846	68737	73453	72496	185523
0,06	174370,05	146767,5	118722,5	127470,75	128726	185523
0,08	247329	207022,5	168556	182552,75	185464	185523

Les figures A, B, C, D, et E illustrent les courbes d'étalonnage pour les composés BTEX, le *p*-xylène et le *m*-xylène ont été dosés ensemble.

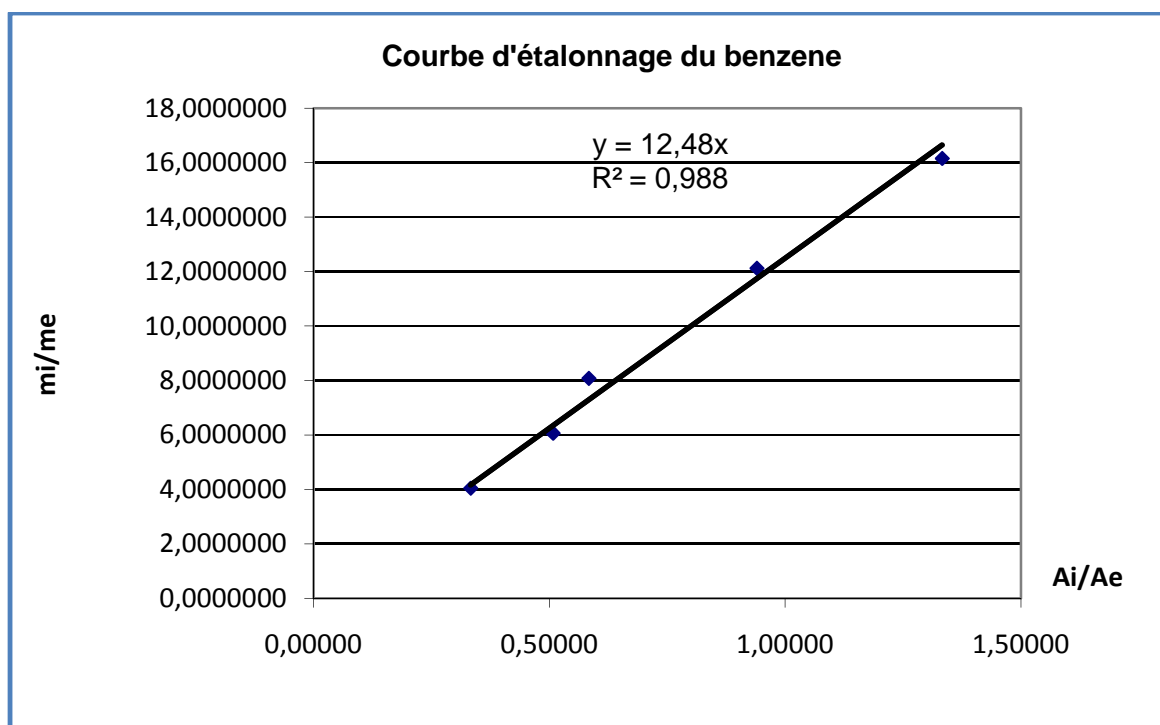


Figure A

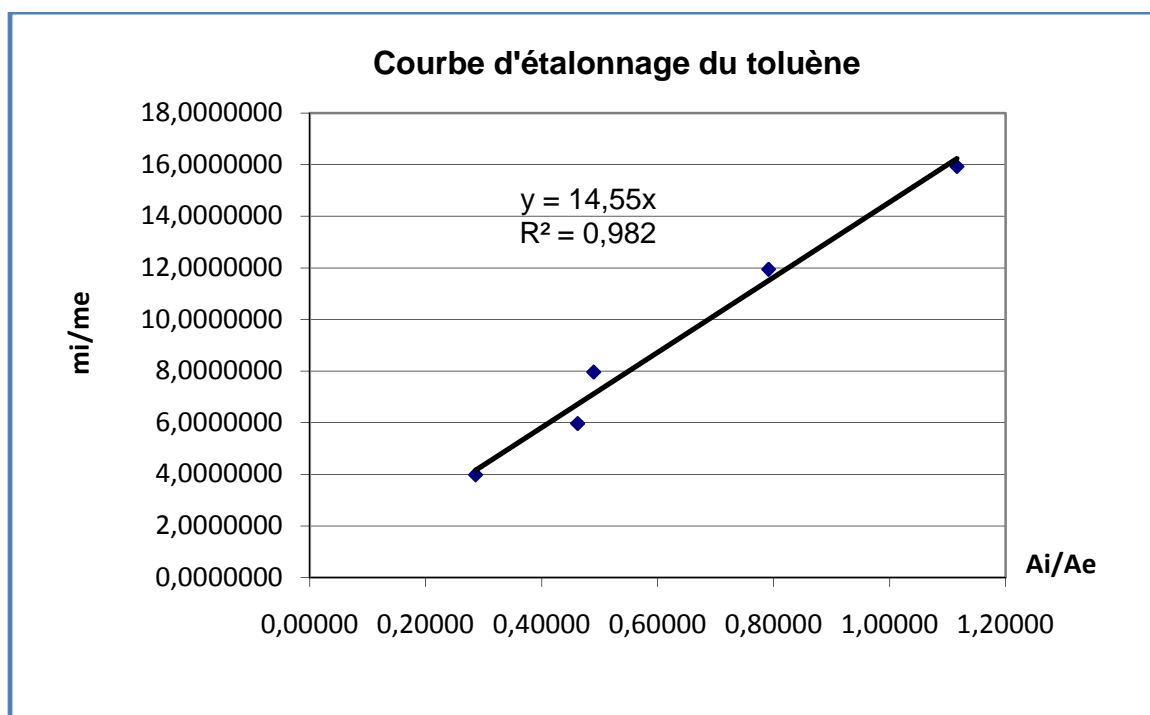


Figure B

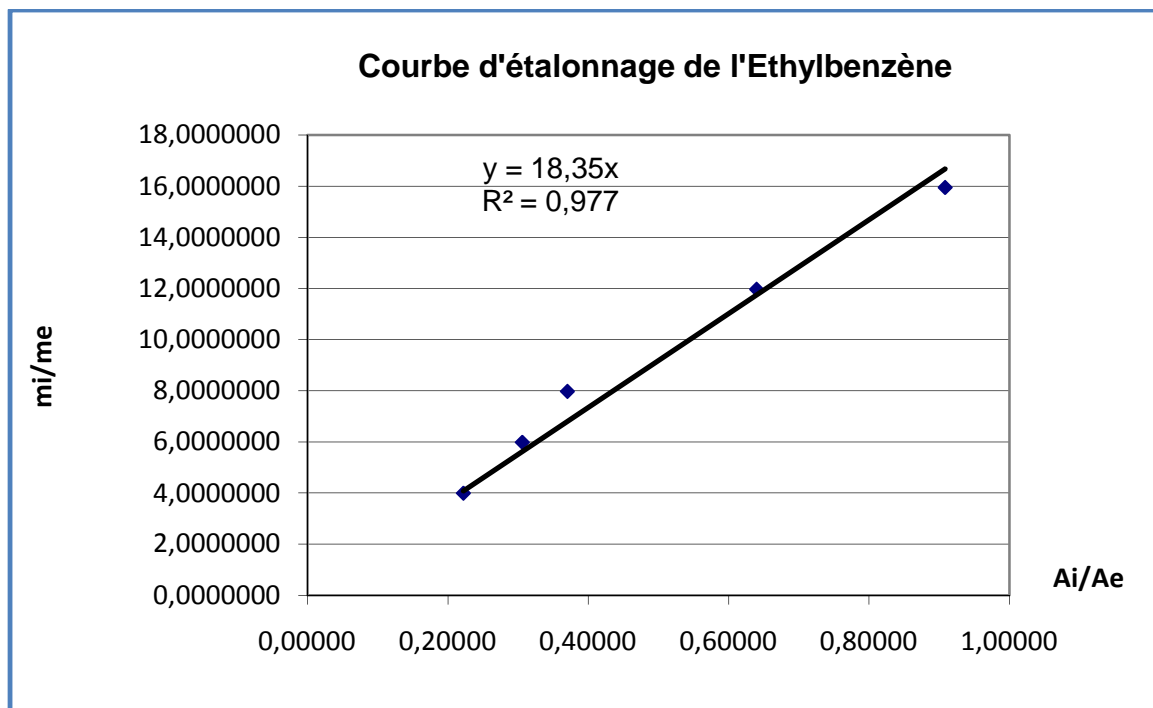


Figure C

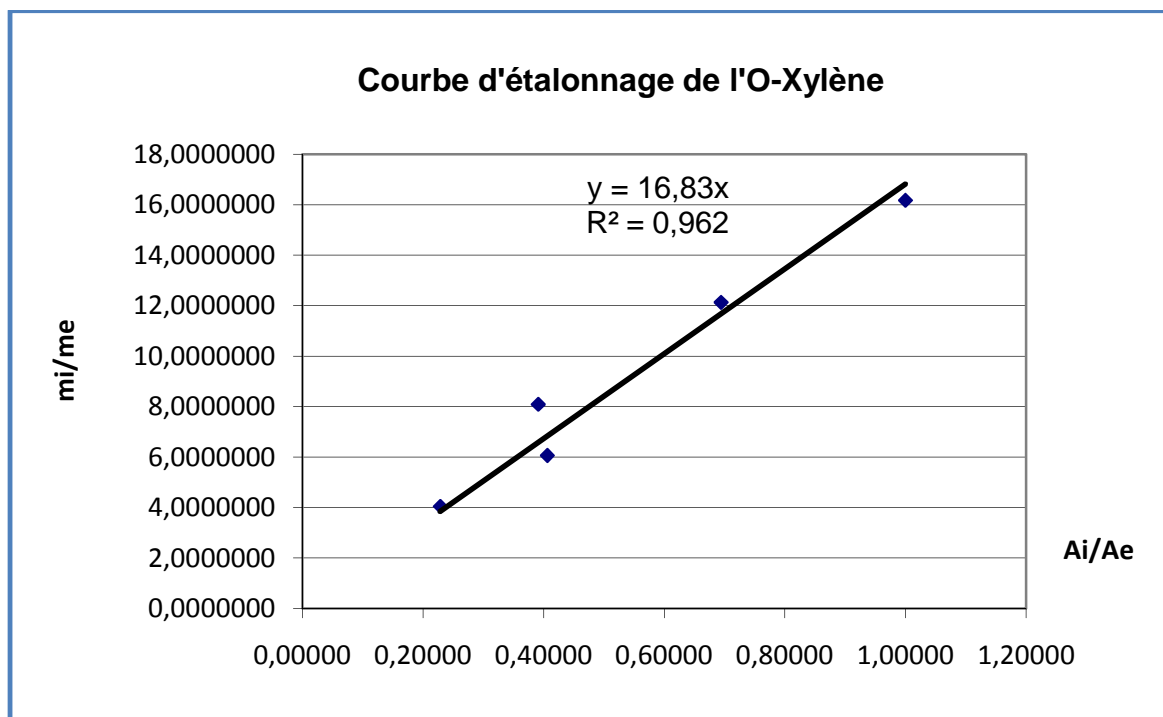


Figure D

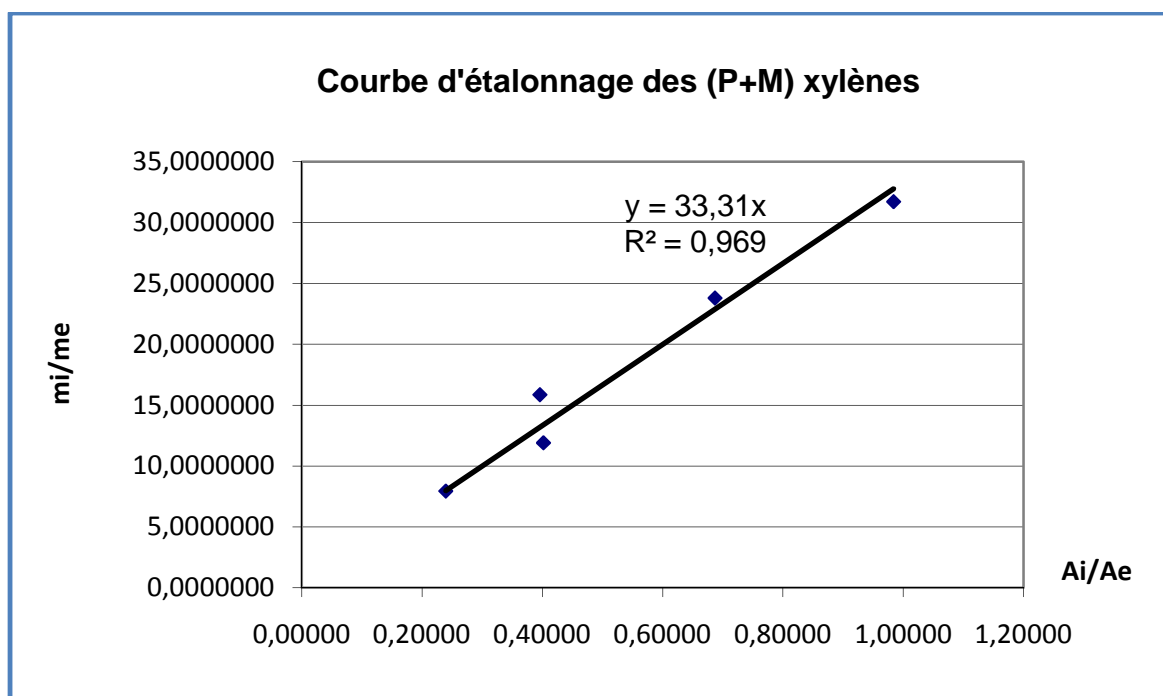


Figure E

II. EXPLOITATION DES RESULTATS :

Les résultats trouvés après analyse pour les 2 campagnes d'études sur les 7 sites de prélèvements sont portés sur le tableau ci-dessous :

Site	Campagne	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	P.Xylène	M.Xylène	O.Xylène	
E(f)	C 1	4776	6448	ND	ND	ND	ND	
	C 2	6263	15767	3420	2777	5579	2338	
S(p)	C 1	t o*	21675	43043	5578	5361	11972	4437
		t o/f*	18586	41136	5238	4762	15571	6544
	C 2	15049	31663	4122	3735	10852	4620	

T(p)	C 1	T _D *	2919	6682	ND	ND	4096	ND
		T _V *	2916	5112	ND	ND	3953	ND
	C 2		6212	16433	2383	2505	6043	2859
	C 3		6323	14320	1636	1019	6179	1916
B(f)	C 1		1455	12429	2216	1985	3667	4296
O(p)	C 2		12397	33827	4506	4319	10133	5343
D(p)	C 2		35683	77984	13632	16809	37802	15925
V	C 2		78289	132590	14283	15121	36149	16558
R(r)	C 1		2598	3823	ND	ND	ND	ND

III. CORRECTION DES DEBITS DE PIEGEAGE :

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

$$Q_k = Q_{298} \left(\frac{K}{298} \right)^{1,5} \dots\dots(1)$$

Où :

- Q₂₉₈ est le débit de prélèvement de la littérature, à 25°C ; 298 K.
- T est la température moyenne lors du prélèvement, en °C.

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

Débits de piégeage des différents BTEX.

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

IV. CALCUL DES TENEURS ATMOSPHERIQUES :

Les concentrations des BTEX sont trouvées en combinant ces surfaces avec les courbes d'étalonnages et la formule de calcul.

En tenant compte de la vitesse (ou débit) de prélèvement et la durée d'exposition, la formule menant à la concentration est donnée par :

$$C[\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}] = \frac{m [\mu\text{g}]}{Q_k [\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}] \cdot t [\text{min}]} 1.000.000 \quad \dots\dots\dots (2)$$

Où :

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

m : masse de produit analysée en μg .

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

t : temps d'exposition en min.

V. CALCUL DE LA TENEUR NOCTURNE EN BENZENE AU SITE 'S' :

Le site de la salle des fêtes à Belfort est exposé aux émissions issues par le trafic routier les 3/5^{ème} de la journée, en effet, le trafic apparaît vers 7h du matin et disparaît vers 22h.

On peut donc estimer approximativement la teneur nocturne en benzène par la formule suivante :

$$\text{Teneur (jour)} \times (3/5) + \text{Teneur (nuit)} \times (2/5) = \text{Teneur moyenne (jour et nuit)}$$

La teneur le jour étant de 25,38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et la teneur moyenne sur 24 h de 16,55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, on trouve une teneur nocturne en benzène de 6,61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Seulement, des contraintes de terrain nous ont empêché d'échantillonner pendant les heures de pointe du matin de 7h à 8h (pour le tube ouvert/fermé), et nous avons estimé que le pourcentage du temps d'exposition ainsi perdu était de 13 %.

Donc au final on obtient une teneur nocturne de 5,74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Cette teneur résulte de la persistance des émissions de la journée.

ملخص : دراسة التلوث الجوي بال **BTEX** بالعاصمة على مرحلتين في سبعة مناطق مختلفة سمحت لنا بتحليل كمي لمركبات **BTEX**.

بعد التحليل وجدنا أن البنزين و الطولوين هما المركبان الموجودان بكثرة بتراكيز على التوالي : 10,95 و 26,30 ميكروغ/م³، بينما لاحظنا تراكيز منخفضة بالنسبة للمركبين الآخرين.

في المناطق القريبة من حركة المرور تنتحصر معدلات التراكيز للبنزين و الطولوين بين 9,32-26,79 ميكروغ/م³ و 27,48-63,28 ميكروغ/م³ على التوالي، بينما تنخفض هاته التراكيز من 3 إلى 10 مرات في المناطق الحضرية والريفية

هذه الدراسة أظهرت لنا أن حركة المرور هي المصدر الرئيسي للـ **BTEX**.

نسبة هذه المركبات في الهواء زادت كثيرا خلال السنوات الأخيرة.

كلمات مفتاحية : تلوث الهواء، **BTEX**، تركيز، حركة المرور، الجزائر العاصمة.

Résumé : L'étude de la pollution atmosphérique par les BTEX à Alger sur sept sites de types différents sur deux campagnes de mesure par la méthode d'échantillonnage passif, nous a permis de quantifier les différents composés BTEX.

Nous avons constaté que le benzène et le toluène sont les composés majoritaires avec des teneurs moyennes de 10,95 et 26,30 µg/m³ respectivement, par contre les teneurs des autres composés sont plus faibles.

Aux sites de proximités les teneurs moyennes en benzène et toluène varient respectivement entre 9,32-26,79 µg/m³ et 27,48-63,28 µg/m³, tandis qu'aux sites urbains de fond et au site rural les teneurs sont 3 à 10 fois plus faibles.

L'étude a montrée que le trafic routier est la source principale d'émission des BTEX, par ailleurs leurs teneurs à Alger ont fortement augmenté ces dernières années.

Mots clés : pollution atmosphérique, benzène, toluène, éthylbenzène, xylène, teneur, trafic routier, Alger.

Abstract: The atmospheric pollution by BTEX was assessed in seven sites of different types in Algiers. The passive sampling method was employed to quantify the concentration of each element within two experimental sampling campaigns.

The results show that benzene and toluene are the main components, found respectively with an average concentration of 10,95 and 26,30 µg/m³.

For the nearfield sites, the average concentration for the two components is around 9,32-26,79 µg/m³ for benzene and 27,48-63,28 µg/m³ for toluene. These concentration levels are 3 to 10 times lower for background urban sites and for the semi-rural area.

This study highlights that urban road traffic is the main source of BTEX emissions but also that these emissions highly increased during the last years.

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

