

REMERCIEMENTS

A l'issue de ce travail de recherche, on tient tout particulièrement à remercier en premier M^{me} Moulessehoul Atika, Maître de Conférences(B) à l'Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed, qui nous a encadré pour ce mémoire et qui nous a aidé par son savoir-faire.

*L'*occasion est du jour pour remercier également tous ceux qui ont accepté d'associer leurs compétences et leurs savoirs afin de juger ce travail :

A M^{me} Mimouni Chahinez, Maître de Conférences (B) à l'Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance. On lui adresse nos respectueux remerciements.

A M^{me} Aoumeur Nabila, Maître de Conférences (B) à l'Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed, pour nous avoir fait l'honneur de juger ce travail.

*E*nfin, on exprime nos sincères remerciements à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

DÉDICACE

Je dédie ce travail à mes deux parents

Mes exemples de courage et de respect,

À mon frère et sœurs,

À mon binôme

Et à tous mes amis.

AMARA HALIM

DÉDICACE

Je dédie ce travail à toute ma famille,
Une dédicace particulière à ma petite fille Nacera,
À mon binôme
Et à tous mes amis.

BELHADJ SININIMOHAMMEDISLEM

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I

Risques liés à la chaîne de stockage et distribution d'essence

Introduction	3
I- Aperçu global de l'essence et de son stockage.....	3
I-1- Définition du stockage d'essence.....	3
I-2- Les types d'essences existants.....	5
I-3- Cuve de stockage et distribution d'essence	5
I-3-1- Cuve essence simple paroi.....	6
I-3-2- Cuve de ravitaillement essence.....	6
I-3-3- Cuve de ravitaillement essence et mélange huile-essence.....	7
I-3-4- Cuve essence 53L manuelle.....	8
I-3-5- Cuve essence 60L manuelle.....	8
I-4- Stockage de l'essence pour ou contre ?.....	9
II- Risques associés au stockage d'essence.....	10
II-1- Comment peut-on définir le risque professionnel ?.....	10
II-2- Risque de stockage et de distribution d'essence.....	11
II-2-1- Risques liés à la santé des individus.....	12
II-2-2- Risques liés à la fermeté et à la réactivité de l'essence	12
II-2-2-1- Risque d'incendie ou d'explosion.....	12
II-2-3- Risque de fuite accidentelle de l'essence.....	13
II-2-3-1- Risques liés à la fuite des hydrocarbures et des composés volatils	13
Conclusion.....	13

Chapitre II

COV et risque pour l'environnement

Introduction.....	14
1- Origines des émissions des COV.....	14
1-1- Sources naturelles.....	14
1-2- Sources biogéniques.....	15
1-3- Sources anthropiques.....	15
1-4- Autres activités.....	16

2-	Définition.....	18
3-	Effets et impacts des COV	20
3-1-	effets des COV sur l'environnement.....	21
3-2-	effets des COV sur la santé.....	24
4-	Echantillonnage des COV.....	25
4-1-	Echantillonnage des COV dans le sol.....	25
4-1-1-	Principe d'échantillonnage des COV.....	25
4-1-2-	Approches d'échantillonnage des COV.....	25
4-1-3-	Homogénéisation, séchage et autres prétraitements des échantillons de COV.....	25
4-1-4-	Conservation de l'échantillon.....	26
5-	Appareils utilisés pour l'analyse des COV.....	26
5-1-	Chromatographie gazeuse (GC).....	26
5-2-	HPLC (chromatographie en phase liquide à haute performance).....	27
5-3-	Spectrométrie IR (Infrarouge).....	27

Chapitre III

Description de la station-service et échantillonnage COV

Introduction.....	28
I- Présentation du site d'étude.....	28
I-1- Localisation de la station-service.....	28
I-2- Description de la station	29
I-3- Fonctionnement de la station-service.....	31
I-4- Risques de pollution liés au fonctionnement de la station.....	31
I-5- Pollution générée par la station-service.....	31
II- Echantillonnage.....	34
II-1- Méthodes d'échantillonnage.....	34
1-1- Enregistrement des échantillons.....	34
1-2- Conservation des échantillons.....	34
1-3- Notes de terrain.....	35
1-4- Echantillonnage des COV dans le sol.....	35
II-2- Présentation des échantillons pour l'analyse.....	37
III- Analyse des échantillons.....	37
III-Appareil utilisé	38

Chapitre IV

Résultats, discussion et méthodes de prévention

1- Résultats d'analyses.....	39
1-1- Echantillon n°1 : prélevé à proximité des îlots de pompes à essence..	39

1-2-Echantillon n°2 :prélevé au niveau du parking de voitures, à quelques dizaines de mètres des ilots de pompes à essence.....	41
1-3- Echantillon n°3 :prélevé au niveau d'un espace vert à quelques vingtaines de mètres des ilots de pompes à essence.....	43
2- Discussion.....	45
3- Gestion de risque et mesure de prévention	46
3-1- le stockage en réservoir entré.....	48
3-2- des techniques de dépollution du sol	49
4- Le système Optimgaz.....	49
Conclusion générale.....	50
Bibliographie.....	51

Liste des figures

Figure N°01 : Réservoir de stockage d'essence.....	4
Figure N°02 : réservoir d'une station d'essence.....	5
Figure N°03 : cuve essence simple paroi.....	6
Figure N°04 : cuve de ravitaillement essence.....	7
Figure N°05 : Cuve de ravitaillement essence et mélange huiles-essence.....	7
Figure N°06 : Cuve essence 53 L manuelle.....	8
Figure N°07 : Cuve essence 60 L manuel.....	9
Figure N°08 : approche schématique de la définition d'un COV, d'après.....	20
Figure N°09 : représentation du cycle de Chapman.....	22
Figure N°10 : représentation schématique de l'effet de serre, d'après.....	23
Figure N°11 : Localisation de la station-service choisie pour l'étude.....	29
Figure N°12 : Photo d'une vue générale de la station-service.....	30
Figure N°13 : Echantillon 1 près des pompes à essence.....	35
Figure N°14 : Echantillon 2 à quelques mètres des pompes.....	36
Figure N°15 : Echantillon 3 à l'entrée de la station-service.....	36
Figure N°16 : Analyseur Infrarouge à Transformée de Fourier FT/IR 4200.....	38
Figure N°17 : Spectre Infrarouge IRTF du premier échantillon.....	39
Figure N°18 : Spectre Infrarouge IRTF du deuxième échantillon.....	42
Figure N°19 : Spectre Infrarouge IRTF du premier échantillon.....	44

Liste des tableaux

Tableau N°01 : Conservation des échantillons du sol pour la chimie organique.....	26
-----------------------------------------------------------------------------------	----

INTRODUCTION

Introduction générale

La station-service aussi appelé essencerie engendrent une importante pollution urbaine ou environnementale et donc un risque important pouvant être sous différentes formes : physique, psychologique, chimique, environnemental. Des mesures sont donc nécessaires à prendre afin de réduire les problèmes de sécurité, à savoir, la sécurité des travailleurs, stockage et distribution d'essence, les défaillances de clients, les défaillances des fournisseurs, etc..

En effet dans les pays en développement industriel tel que l'Algérie, les risques de stockage et de distribution d'essence dans les stations –service sont souvent difficile à reconnaître, les stockages sont mal tenus et les failles sont rares on estime que le nombre de risques est beaucoup plus élevé en Algérie comparé aux pays industriels, dont la plupart sont mortels.

Notre choix d'étude s'est porté sur le secteur des stations-service et la pollution par les composés organiques volatils étant donné que les émissions essence représentent une bonne proportion parmi les autres sources de pollution et engendrent ainsi une importante pollution urbaine et donc un risque sanitaire élevé. Le carburant diesel ou essence, mêmes à faibles quantités, peut engendrer des conséquences négatives pour l'homme et l'environnement. En effet, l'exploitation des stations-service représente une source potentielle de nuisances non seulement pour l'environnement (eau, air, sol), mais aussi pour la santé des travailleurs, des utilisateurs et du voisinage.

De cet état des lieux, il nous est apparu important d'essayer de voir lors de notre étude les points suivants :

- Qu'entend-on exactement par station-service ? Quelles sont les méthodologies de détection COV ?
- Quels sont les risques liés à l'activité de stockage et de distribution de l'essence en prenant en considération les bases de la protection industrielle au sein des stations-services algériennes ? Comment peut-on faire face à ces risques ?

Introduction générale

Pour apporter des réponses à notre problématique, nous avons opté pour un travail de recherche comportant deux parties.

Partie1 : Recherche Bibliographique :

Une synthèse d'une recherche bibliographique sur le stockage et distribution d'essence dans une station-service (comment il se fait, qu'est-ce qu'on entend par le stockage..ect) et par la suite quels sont les risques associés à cette étape (**chapitre 1**).

Dans le second chapitre, un état de connaissance sur les composés organiques volatils du point de vue : définition, classification, sources et impacts ainsi que le transfert dans les écosystèmes (**chapitre2**).

Partie2 : travail expérimental

Cette partie expérimentale est subdivisée en deux chapitres :

- Le **chapitre 3** sera consacré à la présentation du site d'étude; la méthodologie d'analyse en vue d'identifier les polluants dans le site choisi.
- Le dernier chapitre (**chapitre 4**) sera consacré aux interprétations et discussion des résultats obtenus.

Et enfin une conclusion générale soulignera les solutions convenables à une gestion environnementale de la pollution aux COV issue des stations-service afin de réduire tout risque sanitaire ou urbain.

Chapitre I

Risques liés à la chaîne de stockage et
distribution d'essence

Introduction :

Une station-service est une infrastructure positionnée sur le bord d'une route ou d'une autoroute destinée à fournir du carburant aux automobilistes. Le mot *station-service* est à l'origine un américanisme.

Les stations-service sont à l'origine de plusieurs risques et pollution dû au non-respect de la réglementation ou des consignes lors du stockage ou de la distribution de l'essence à partir des réservoirs et des cuves vers les pompes de remplissage. Les principaux problèmes environnementaux sont :

- pollution chronique et parfois accidentelle des sols et des nappes, par des fuites de cuves ou à partir de carburant déversé sur le sol;
- pollution de l'air par les vapeurs nocives de carburant (contenant de puissants solvants organiques (COV), dont benzène cancérigène et mutagène)
- émissions de gaz à effet de serre (légères pertes de méthane au débranchement du pistolet)...

Nous allons voir plus en détails le fonctionnement d'une station-service ainsi que les différents risques engendrés par ces derniers.

I- Aperçu global de l'essence et de son stockage**I.1- Définition du stockage d'essence**

Un stockage d'essence a pour fonction d'immobiliser des quantités d'essences dans des capacités de stockage enterrées ou/et non-enterrés. Il est d'une surface relativement grande. Un stockage d'essence doit nécessairement être assuré aux diverses phases du cheminement d'essence à savoir : du puits de production aux lieux de consommation. En effet, une essence mal conservée provoque des risques d'extériorisation, c'est ce qui engendre plusieurs risques. C'est pourquoi le stockage d'essence doit respecter les règles suivantes :

- Avoir une matière du contenant de qualité.

- Installer le stockage d'essence dans des lieux adéquats pour le protéger de tout choc.
- Choisir un contenant adapté au stockage d'essence, ils sont souvent appelé réservoir de stockage (**Figure 1 et 2**)... etc.

En raison des constituants volatils d'essence qui s'évaporent par contact avec l'air ou par contact avec la chaleur du soleil. Il est recommandé, pour un stockage d'essence envisageable de plus de six ans, dans des récipients métalliques. Or que si c'est pour une période de moins de trois ans, il est donc conseillé de le stocker dans des bidons en plastique(**Estacio, 2004**).

- Il est utile de savoir qu'un récipient d'essence ne doit jamais être rempli à son maximum. Il faut donc respecter le marqueur indiquant la limite à ne pas déborder. Mais pourquoi ? Parce qu'en cas de chaleur, l'essence change de volume. Par exemple : les récipients en plastique se gonflent si la température est très élevé. Or que les récipients en métallique fond un ping lorsque l'essence augmente de volume. Souvent, l'essence se dégrade avec le temps, c'est pourquoi, il est conseillé de ne pas laisser vieillir les stocks(**Vanasse, 2003**).



Figure 1 : Réservoir de stockage d'essence(site web 1)



Figure 2 : réservoir d'une station d'essence (site web 2).

I.2- Les types d'essence existants :

Il existe plusieurs types d'essence, on en cite parmi ces derniers, les suivants:

- L'essence Super premier 95
- L'essence sans Plomb 95-E10
- L'essence Super premier 98
- L'essence SuperéthanolE85(site web 3).

I.3 - Cuves de stockage et de distribution d'essence

Tout d'abord, la fabrication d'essence « s'effectue à partir d'un mélange des constituants de base avec l'ajout de PTE ». Une cuve peut donc prendre deux formes : cylindrique ou encore parallépipédique. Elle désigne un récipient qui a pour effet de fabriquer et de stocker les produits liquides tel que l'essence. La cuve compte plusieurs ouvertures qui ont pour fonction nettoyer, vider, remplir et mettre en œuvre des opérations de fabrication (**Lebloub, 2020**).

Actuellement on compte un nombre important de cuves de stockage d'essence, voici ci-après les plus importantes :

I.3.1- Cuve essence simple paroi :

Cuve essence simple paroi permet de :

- Ravitailler en essence jusqu'à 2000 litres en acier laqué.
- Approvisionner tous les équipements exigeant du carburant tel que les engins industriels et les engins agricoles.
- Faciliter son déplacement par chariot élévateur.
- Résister aux chocs (**Lebloub, 2020**).
-



Figure 3 : cuve essence simple paroi(**Lebloub, 2020**)

I.3.2- Cuve de ravitaillement essence

Cuve de ravitaillement essence se caractérise par :

- Capacité : 600 ou 980L
- Sans pompe
- Homologuée selon ADR(**Lebloub, 2020**).



Figure 4 : cuve de ravitaillement essence (Lebloub, 2020).

I.3.3- Cuve ravitaillement essence et mélange huiles-essence

Cuve de ravitaillement essence et mélange huiles-essence se caractérise par :

- Pistolet automatique
- Capacité : 90 ou 200L
- Résistante aux chocs
- Une pompe manuelle simple
- Une pompe à palettes auto-amorçant
- Un coffre de protection(Lebloub, 2020).



Figure 5 : Cuve de ravitaillement essence et mélange huiles-essence(Lebloub, 2020).

I.3.4- Cuve essence 53 L manuelle

Cuve essence 53 L manuelle permet de déterminer la dégradation de l'écosystème, cette cuve est :

- Pratique
- Facile à déplacer
- Ne pas l'utiliser pour les carburantes aviations
- Bouchon de remplissage avec évent intégré 2 vannes d'arrêt
- Cloison anti-vague (**Lebloub, 2020**).



Figure 6 : Cuve essence 53 L manuelle(**Lebloub, 2020**).

I.3.5- Cuve essence 60 L manuel

Cuve essence 60 L manuel est prête à l'emploi, elle permet :

- D'alimenter toutes les machines, engins véhicule, etc.
- De déplacer sur tous les terrains grâce à ses roulettes.
- Pompe manuelle
- De résister aux produits dangereux.
- Poignées de manutention (**Lebloub, 2020**).



Figure 7 : Cuve essence 60 L manuel(Lebloub, 2020).

I.4-Stocker de l'essence, pour ou contre ?

Plusieurs études déjà réalisées dans le domaine d'hydrocarbure, montrent que le stockage d'essence doit répondre à plusieurs critères afin d'éviter toute explosion de l'essence. A ce sujet, l'Agence de protection de l'environnement américaine propose une limite de stockage d'essence de 4 à 19 litres. L'Association nationale de protection contre les incendies conseille de stocker un maximum de 95 litres.

La première chose à faire avant tout stockage d'essence est de trouver un endroit pour les récipients ou pour les réservoirs de stockage. Cet endroit doit être relativement frais. Il est préférable de choisir des bidons de 5 kilo pour stocker environ 19 kilos et pour un stockage massif, d'environ 208 litres, il est donc préférable de choisir des bidons de plus de 5 kilos(Khouaja, 2017).

Pour un stockage d'essence, il est conseillé de choisir une essence fraîche de la raffinerie parce que divers processus chimiques dégradent tel que : oxydation, évaporation, etc. en raison d'essence qui stagne.

L'oxydation se forme lorsque il y a une combinaison des hydrocarbures avec l'eau, c'est ainsi qu'apparaît de nouveaux composés, ces composés changent la composition chimique de l'essence. Une essence mal stockée engendre de graves conséquences(Direction des risques accidentels, 2002).

II- Risques associés au stockage d'essence

II.1. Comment peut-on définir le risque professionnel ?

Le risque professionnel est un concept qui a toujours existé, il se définit comme un acte accidentel qui entraîne des conséquences graves. Le dictionnaire Robert, 1996 définit le risque comme « *un danger éventuel plus ou moins prévisible* » (**Petit Robert, 1996**), c'est-à-dire que le risque se caractérise par une probabilité et par une importante gravité.

Pour **Hiegel, 2003**, « *le risque est donc considéré comme inconfortable qui peut être plus ou moins prévu, ce qui suppose la connaissance du danger* », d'ici nous pouvons dire que le risque est une exposition du personnel à un danger, son critère majeur est la combinaison de la probabilité d'un accident et la gravité de ses effets.

November (2002), affirme que le risque ne peut pas être considéré seulement nuisible puisqu'il dit le risque est la « *possibilité d'obtenir un gain, à condition de relever le défi posé par le risque* » (**November, 2002**).

Quant à **Brunet Et Ferras Et Thery, 2005**, ils indiquent que nous pouvons être exposé seul ou/ et en groupe au risque en disant que le risque est un « *danger auquel l'on est exposé individuellement ou collectivement dans certaines circonstances* » (**Brunet, Ferras Et Thery, 2005**).

De ces définitions, nous pouvons avancer que le risque professionnel est une possibilité d'un fait considéré comme un dommage auquel une personne est exposée dans son lieu de travail. Un risque professionnel est aussi une possibilité qu'un fait non-désiré se produit suite à un accident de travail malgré les efforts fournis pour l'éviter. Autrement dit, le risque professionnel réunit deux notions : la possibilité et la gravité. Il s'agit de lier la possibilité d'un mal à la gravité de ce mal. Cette liaison peut produire une situation dangereuse qui nuit à la santé physique et psychologique des individus concernés.

II.2- Risques de stockage et de distribution d'essence

Avant d'évoquer les risques de stockage d'essence, il est nécessaire d'avoir, qu'en cas d'urgence, les informations suivantes sur l'essence :

L'essence est un liquide volatile incolore, ce liquide est dextrement inflammables dans le cas où sa température monte à 25 °C. L'essence libère une vapeur qui se mélange à l'oxygène de l'air, chose qui peut être mortel en cas d'aspiration. En cas d'explosion d'essence, toute personne doit savoir prendre des précautions pour sécuriser sa propre santé et de pouvoir, pourquoi ne pas, tenter un sauvetage. Et ce, en éloignant la victime de la chaleur en la transportant à l'air frais. En cas de contact des flammes avec la peau, la victime doit retirer tous ses vêtements et les articles portés, elle doit essuyer en douceur mais rapidement les produits chimiques présents sur le visage. La victime doit également rincer sa bouche. En cas de vomissement, la victime doit s'incliner vers l'avant pour éviter le risque d'aspiration (CNPP, 2008).

Après avoir parlé des consignes d'urgence, nous allons passer désormais aux risques liés au stockage d'essence. La plupart des risques liés à ce type de stockage sont considérés comme des risques majeurs (Hammouya et Dhakerallah Hammouya, 2021). Les risques liés aux stations-service peuvent être accidentels ou chroniques.

Les risques accidentels concernent notamment :

- l'incendie ;
- l'explosion ;
- la pollution aqueuse ;
- la pollution de l'air ;
- la pollution des sols.

Les risques chroniques concernent notamment :

- les risques sanitaires liés aux émissions de composés organiques volatils (COV) ;
- les pollutions des eaux, de l'air et des sols ;

- les pollutions et les nuisances liées aux flux de carburants (bruits des véhicules de transport...

Parmi tous ces risques nous citerons :

II.2.1- Risques liés à la santé des individus :

- Inhalation des yeux ou/ et de la gorge qui peut même provoquer la perte de connaissance à la victime.
- Brûlures pulmonaires qui peuvent provoquer des risques d'aspiration
- Intoxication et ingestion qui peuvent être provoquées par une explosion sévère et chronique et qui touche la bouche, l'estomac et la gorge.
- Cancérogénicité peut causer le cancer du système sanguin, le cancer du rein, etc(Hammouya et DhakerellahHammouya, 2021)

II.2.2- Risques liés à la fermeté et à la réactivité de l'essence :

- Incendie (dû des sources d'inflammation)
- Décharge électrostatique
- Explosion (du contact avec de nouveaux composants chimiques) (Hammouya et DhakerellahHammouya, 2021).

II.2.2.1- Risque d'incendie ou d'explosion :

Les phénomènes d'explosion et d'incendie sont moins fréquents que la pollution mais peuvent cependant entraîner des dégâts matériels importants et même humains. En général, l'explosion succède à l'incendie. Les accidents se produisent sur les zones de distribution, dans les cuves de stockage durant leur maintenance. Dans ces cas, des remontées de gaz inflammables par les gaines électrique sont à l'origine de formation d'atmosphères explosibles qui se sont enflammées en raison d'étincelles électriques (allumage d'un radiateur électrique, ...).(INERIS, 2002).

II.2.3- Risque de fuite accidentelle de l'essence :

Pour éviter ce risque, il est conseillé d'éliminer toutes les sources de déversement d'essence et ce en usant des équipements :

- Mis à la terre de préférence antidéflagrante
- De production en cas de besoin

Il est également recommandé de signaler immédiatement les fuites accidentelles de l'essence (**Hammouya et Dhakerellah Hammouya, 2021**).

II.2.3.1. Risques liée à la fuite des hydrocarbures et des composés volatils :

-Le risque pour les gaz et les liquides volatils sont l'asphyxie et incendie ou explosion, car la plupart des hydrocarbures et des composés volatils sont inflammables.

- Ou encore, la toxicité (par inhalation, ingestion, contact cutané), qui est variable selon les produits, parfois élevée, avec risque cancérigène pour certains d'entre eux, parmi notamment la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont le benzène (**Le Cloirec, 1998**).

Conclusion

La recherche effectuée au cours de ce premier chapitre nous a permis d'apporter un éclairage au terme stockage d'essence et des différents risques que cette étape peut engendrer. Lors du prochain chapitre nous allons nous pencher sur un risque sanitaire en particulier engendré par le stockage non adéquat de l'essence et les fuites éventuelles de ce dernier.

Le deuxième chapitre comportera la propagation des composés organiques volatils dans les stations-service, leur définition, sources et effets.

Chapitre II

COV et risque pour l'environnement

Introduction :

Les Composés Organiques Volatils, ou COV, sont des substances qui se caractérisent par leur grande volatilité, c'est-à-dire qu'ils émettent des vapeurs même à pression et température ordinaire de travail, et donc se répandent aisément sous forme gazeuse dans l'air ambiant des ateliers, bureaux ou dans l'atmosphère extérieure environnante. Ils font partie des principaux polluants atmosphériques, ils sont souvent évoqués dans le cadre de la surveillance de la pollution atmosphérique, de même que les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre ou encore l'ozone (**Le Cloirec, 1998**).

1- Origines des émissions des COV

L'origine des COV est multiple. En effet, ce sont des composés émis de façon naturelle par les processus géologiques ou biologiques (origine biogénique tant animale que végétale) mais aussi par les activités humaines du fait de leur utilisation directe dans les processus industriels, majoritairement sous la forme de solvants mais aussi de façon indirecte lors de la combustion d'hydrocarbures notamment (origine anthropique). En raison de leur forte volatilité, ces composés sont très majoritairement émis dans la troposphère sous forme de gaz. Une fois dans l'atmosphère, les COV interagissent avec les différentes phases (gaz, liquide, solide) et sont soumis à de très nombreuses réactions chimiques (**Déruelle, 1996**).

1-1- Sources naturelles

Ces émissions sont encore mal connues car difficiles à chiffrer, mais elles sont principalement de type hydrocarbures non méthaniques. Même s'il existe plus de 400 composés différents rejetés, les principaux sont des terpènes, provenant des conifères, et de l'isoprène issu des arbres à feuilles caduques, type chêne ou hêtre ; d'autres composés de type aldéhydes ou encore acides organiques sont également émis naturellement dans l'atmosphère (**ADEME, 1997**).

Une autre source naturelle est la combustion de la biomasse, qui produit de grandes quantités d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote lors de feux de forêts ou de savane. Enfin, certaines zones géologiques peuvent être considérées comme étant des sources

naturelles de COV, puisque les mines de charbon ou d'autres sous-sols renferment parfois des gaz naturels ou des huiles de pétrole (**Le Cloirec, 1998**) (**Popescu et al., 1998**).

1-2- Sources biogéniques

Les mesures d'émissions de COV des végétaux ont mis en évidence l'importance de ces sources de COV. **Helmig et al. (1999)** et **Janson et Serves (2001)** ont montré que les émissions d'acétone varient fortement en fonction de l'espèce considérée. De plus, ces émissions sont fonction de la latitude, la température, l'ensoleillement, du stress de la plante ou de l'humidité notamment.

L'origine des émissions de COV par les plantes est relativement méconnue.

Cependant, **Fall et al. (2001)** proposent une explication à ces émissions. En effet, les plantes émettent du cyanure d'hydrogène comme moyen de défense contre d'éventuels «prédateurs» comme les herbivores. Le cyanure d'hydrogène est stocké dans les cellules sous forme d'acides aminés. Les composés carbonylés émis sont des déchets de cette réaction de défense.

Les plantes ne sont pas les seules sources de COV biogéniques. Les océans jouent aussi le rôle de puits et de sources d'acétone, et de méthylglyoxal par exemple selon **Zhou et Mopper (1997)**. L'origine de ces composés est due à la photo dégradation de la matière organique dissoute à la surface des océans.

1-3-Sources anthropiques

Les COV peuvent aussi être directement issus des activités humaines. En effet, les composés carbonylés dont l'acétone, la MEK, le MIBK et le méthylglyoxal, sont présents dans les carburants automobiles et sont émis lors de la combustion incomplète de ces carburants (**Kean et al., 2001 ; Staehelin et al., 1998**). Avec l'utilisation de plus en plus grande d'essences dite de nouvelle génération contenant de plus en plus de composés oxygénés comme substituts aux composés organiques plus toxiques, les émissions de ces COV sont en augmentation.

Les feux de forêts, dont la majorité est issue des activités humaines, sont aussi d'importantes sources de COV. En effet, d'après les simulations faites en laboratoire par **Holzinger et al (1999)**, les feux de forêts et de savanes sont des grands émetteurs de COV.

Toujours dans le même contexte (**Charpin et al., 2004**) confirment qu'on retrouver les COV aussi en atmosphère intérieure, dans l'habitat, où ils sont présents dans de nombreux produits et matériaux (mousses isolantes, peintures, moquettes, linoléum, vernis, bois des charpentes et des planchers, *etc.*) ou issus de l'utilisation de produits domestiques : bombes aérosols (produits insecticides, cosmétiques, cire, parfums, *etc.*), colles, produits de nettoyage (détergents, décapants, détachants, diluants, alcool à brûler, essence de térébenthine, *etc.*).

Les processus de combustion lors de la cuisson des aliments au gaz ou dans la fumée de tabac produisent aussi des COV de manière non négligeable (**Grange et Host, 2007**).

1-4-Autres activités

D'autres activités peuvent contribuer, de manière plus marginale, aux émissions franciliennes de COV. Il s'agit notamment du traitement et de l'élimination des déchets et de l'agriculture. En effet, la plupart des sites de traitement et d'élimination des déchets sont susceptibles de rejeter des COV, que ce soit les incinérateurs, les plates-formes de compostage ou de méthanisation ou les centres de stockage. Cependant, les quantités émises sont généralement très faibles. Parmi ces installations, ce sont les décharges qui contribuent le plus aux émissions de COV (**Saint-Ouen et al., 2007**).

Les COV sont aussi trouvés à l'état de traces dans les imbrûlés des installations d'incinération et de combustion (sous la forme de benzène, toluène, xylène et acétone). Les émissions essence (stockage, transport, réservoir, moteur chaud, station-service) peuvent constituer jusqu'à 25 % des COV d'origine automobile (**Zmirou, 2000**).

- **Composés organiques émis par le trafic routier :**

Les émissions essence (stockage, transport, réservoir, moteur chaud, station-service) peuvent constituer jusqu'à 25 % des COV d'origine automobile selon **Zmirou et al (2000)**. Les différents COV émis par le trafic routier sont causés d'après **Déruelle (1996)**, soit par :

1. évaporation à la pompe, au niveau du carburateur et du réservoir (provoquée par les variations de températures.
2. perte (éclaboussures à la pompe ou au niveau du réservoir) ;
3. dans les gaz d'échappement.

La composition spécifique des émissions de COV, qu'elles soient produites par combustion ou évaporation, varie très fortement en fonction des carburants et de leurs additifs (**OCDE, 1995**).

Cela explique que les véhicules à essence et diesel (ou autre carburant) donnent différents spectres d'émissions même si les émissions totales de COV sont équivalentes car d'après l'**OCDE (1995)**, si les véhicules diesel émettent beaucoup moins de COV par kilomètre, leurs rejets contiennent une forte concentration des COV les plus réactifs (composés aromatiques, aldéhydes et oléfines) qui fait que les moteurs diesel contribuent de manière beaucoup plus importante à la formation d'ozone.

De ce fait, les stations-service en Algérie répondent à une réglementation précise selon le (**Journal officiel, 1983**) :

- Loi N°05-07 du 19 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 28 avril 2005, modifiée et complétée, relative aux hydrocarbures, le présent décret a pour objet de : Définir le tarif pour l'utilisation de l'infrastructure de stockage, applicable aux produits pétroliers.
- Décret exécutif n° 97-40 du 9 Ramadhan 1417 correspondant au 18 Janvier 1997 relatif aux critères de détermination et d'encadrement des activités et professions réglementées soumises à inscription au registre de commerce.

- Décret exécutif n° 97-435 du 16 Rajab 1418 correspondant au 17 Novembre 1997 portant réglementation du stockage et de la distribution des produits pétroliers.
- Décret exécutif n°06-198 du 31 mai 2006 définissant la réglementation applicable aux établissements classés pour la protection de l'environnement.

2- Définition du COV :

Les composés organiques volatils (COV) regroupent un ensemble de substances appartenant aux multiples familles chimiques telles que : hydrocarbures aromatiques, alcanes, cétones, alcools, aldéhydes, etc.

De manière simplifiée, les COV sont des gaz émis par la combustion de carburants ou l'évaporation de solvants contenus dans certains matériaux et produits. Leur point commun est de s'évaporer plus ou moins rapidement à température ambiante et de se retrouver dans l'air¹. On compte aujourd'hui plus de 300 types de COV dans l'air et entre 50 et 100 COV peuvent être rencontrés dans des ambiances intérieures (**Mosqueron et al, 2002**).

Il n'y a pas d'accord sur une définition exacte des COV. D'une manière générale les COV sont des substances organiques, c'est-à-dire contenant au moins un atome de carbone, qui passent facilement à l'état de gaz.

Dans le langage courant, les COV sont souvent synonymes des solvants organiques.

Aux Etats-Unis, sous l'influence des problèmes environnementaux, on appelle COV tous les composés organiques qui contribuent à la création de l'ozone photochimique. La plupart des définitions reposent sur les propriétés physiques et chimiques de ces composés : le point d'ébullition, l'équilibre gaz/liquide ou la tension de vapeur. La propriété qui est généralement prise en compte est la pression de vapeur saturante.

Aux Etats-Unis, les COV sont des composés organiques dont la pression de vapeur est au dessus de 13,3 Pa à 25 °C (**Dewulf et Langenhove, 2002**). En Europe, la Directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999 définit les COV comme des produits chimiques organiques dont la pression de vapeur est au-dessus de 10 Pa à

20°C. En Australie les COV sont définis comme des composés chimiques ayant une pression de vapeur supérieure à 0,27 kPa à 25 °C (**Dewulf et Langenhove, 2002**).

La notion de COV est également définie comme regroupant l'ensemble des hydrocarbures d'origine humaine, autre que le méthane, capables de produire des polluants photochimiques en réagissant dans l'atmosphère, en présence d'oxydes d'azote et de lumière solaire (**Le Cloirec, 1998**) (**Le Cloirec, 2008**). Un critère supplémentaire a été proposé par (**Moretti et Mukhopadhyay, 1993**) ; il est basé sur la durée de vie des COV dans le milieu naturel (c'est-à-dire le temps nécessaire à leur dégradation naturelle) ainsi que sur leur réactivité lors de réactions photochimiques susceptibles d'intervenir dans l'atmosphère.

Les divergences qui existent au niveau de la définition des COV rendent difficile de dresser une liste exhaustive de ces composés.

Les familles de COV qui reviennent le plus souvent dans la littérature sont : (**Rafson, 1998**)

- *Les aliphatiques (heptane, hexane, pentane, ...)
- *Les aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène appelé aussi famille des BTEX)
- *Les alcools (éthanol, méthanol, butanol, IPA : alcool isopropanol ...)
- *Les cétones (acétone, méthyléthylcétone, cyclohexanone...)
- *Les esters (acétates d'éthyle, de butyle, d'isopropyle...)
- *Les composés chlorés (perchloréthylène, trichloréthylène, dichlorométhane)
- *Les composés azotés (amines, nitriles...)
- *Les composés soufrés (mercaptans, diméthylsulfure...)
- *Les éthers (1,4-Dioxane)
- *Les aldéhydes (formaldéhyde)

En conclusion, la **Figure 8** représente schématiquement les différentes dénominations des COV. Elle met en évidence que la notion de COV est relative, et qu'il appartient à

chacun de définir les composés qui seront pris en compte ou non dans la classification employée.

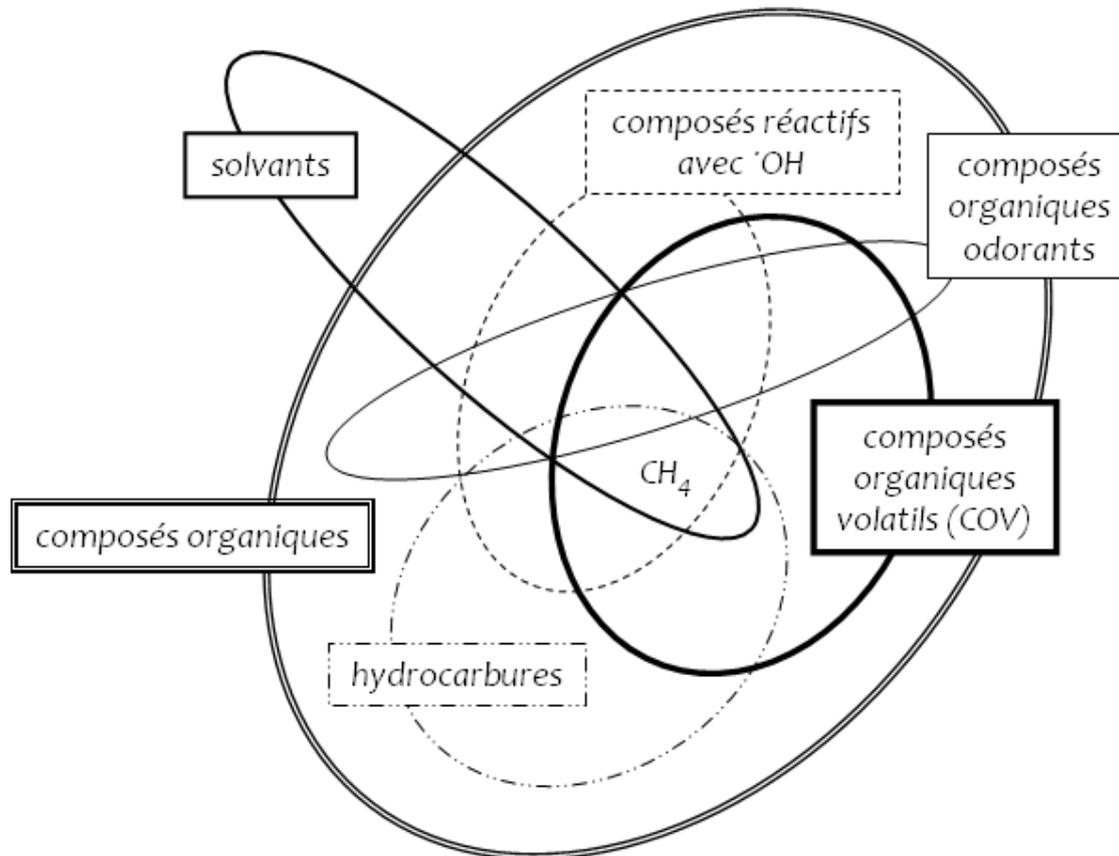


Figure 8: approche schématique de la définition d'un COV, d'après
(Le Cloirec, 1998)

3- Effets et impacts des COV

Qu'ils soient sous forme liquide ou gazeuse, la présence de COV dans l'environnement se répercute à différents niveaux. Alors que les vapeurs partent dans l'atmosphère, des quantités non évaporées (ou déversées accidentellement) peuvent polluer les sols et les eaux.

3.1. Effets des COV sur l'environnement :

La présence de COV dans l'atmosphère présente des risques directs et indirects pour la santé humaine et pour l'environnement. Cependant, c'est un sujet complexe et encore malconnu du fait de la rareté des travaux réalisés.

L'effet principal des COV sur l'environnement est lié à leur participation à des réactions *photochimiques* complexes avec d'autres composés présents dans l'atmosphère : Les COV sont oxydés par l'ozone ou par sa réaction avec des alcènes et des polyènes. Des composés carbonylés ($R'CHO$) en résultent. Ces composés carbonylés jouent un rôle prépondérant dans l'ensemble des mécanismes photo-oxydants, en tant que générateurs de radicaux libres, activateurs de la photochimie, mais également parce qu'ils conduisent à la formation d'autres photo-oxydants à durée de vie plus longue (Koffi, 2002).

Dans l'atmosphère, les COV conduisent à la formation d'ozone par perturbation du cycle de Chapman (**Figure 9**), et la présence importante de ce composé dans l'atmosphère présente de nombreux risques.

Le cycle photolytique des oxydes d'azote (*cycle de Chapman*) existe naturellement au sein de l'atmosphère. Il est déclenché par la photolyse de NO_2 sous l'effet des rayonnements ultra-violet (hv), générant du monoxyde d'azote NO et un radical oxygène $O\cdot$.

En présence d'oxygène, le radical $O\cdot$ réagit pour former de l'ozone. L'ozone va finalement être consommé en réagissant avec NO pour former du NO_2 et de l' O_2 : le cycle est bouclé.

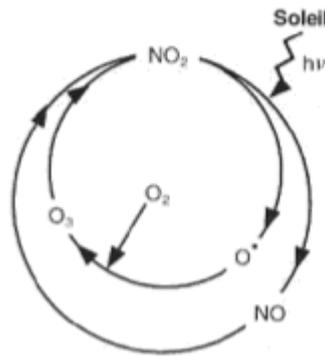


Figure 9: représentation du cycle de Chapman (Popescu *et al.*, 1998)

- La perturbation du cycle de Chapman conduit à une pollution photochimique. Cette modification génère, sous l'effet du rayonnement solaire de courte longueur d'onde et parallèlement à l'ozone, d'autres polluants acides ou oxydants de type acide nitrique, aldéhydes, peroxyacétylnitrates ou encore eau oxygénée. La présence d'oxydes d'azote ou de soufre accentue l'effet de la pollution photochimique, en facilitant les transformations chimiques radicalaires mises en jeu. Ces produits augmentent les conséquences d'une pollution initiale aux COV. L'accumulation de polluants photochimiques provoque ainsi l'apparition d'un brouillard toxique, aussi appelé **smog**.
- Mais à l'heure actuelle, le problème majeur reste l'augmentation de l'effet de serre et donc le réchauffement accéléré de la planète

L'effet de serre (**Figure 10**) peut être lié à la présence de COV dans l'atmosphère, car certains COV (de même que le dioxyde de carbone et le méthane, gaz à effet de serre ayant un Potentiel de Réchauffement Climatique très élevé) absorbent le rayonnement infrarouge des sols, entraînant alors un réchauffement climatique. Les COV mis en cause pour ce type d'effet sont les chlorofluorocarbures, les halons (hydrocarbures halogénés bromés), le trichloréthane, le méthyl-chloroforme, le fréon, le perfluorométhane ou encore le tétrachlorure de carbone.

Mais les COV sont également responsables de l'effet de serre causé par la présence d'ozone photochimique en basse atmosphère, évoquée précédemment (Le Cloirec, 1998).

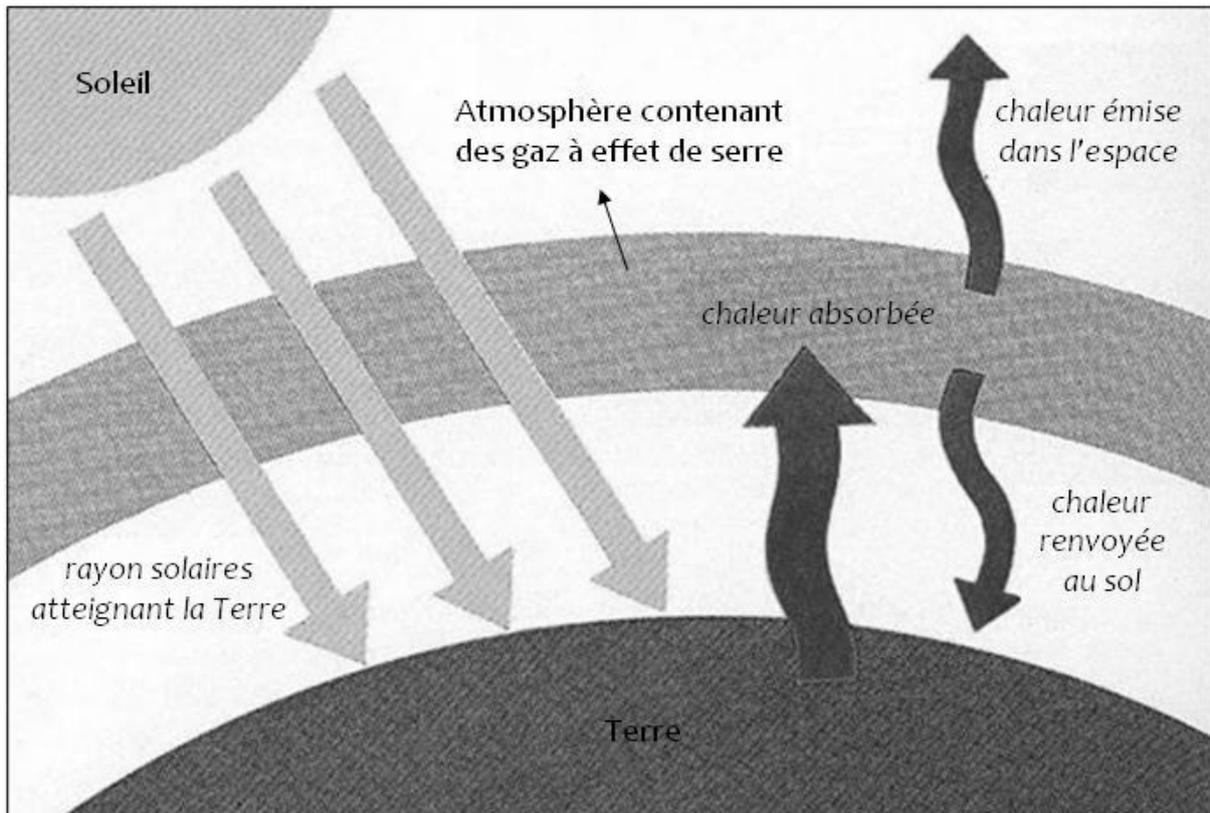


Figure 10 : représentation schématique de l'effet de serre, d'après (Novopress, 2010)

La présence d'ozone dans la basse atmosphère est aussi à l'origine de divers problèmes écologiques notamment la perturbation de la photosynthèse des végétaux (forêts et cultures). De plus, les COV sont également impliqués dans le phénomène des pluies acides à l'origine de graves dégâts principalement dans les zones forestières. L'ozone provoque aussi la dégradation de certains matériaux, principalement des matières plastiques et du caoutchouc. Le vieillissement prématuré des surfaces peintes, laquées ou vernies est également fréquent pour de fortes concentrations en ozone dans l'air ambiant (Soltys, 1998) (Le Cloirec, 2004).

3.2. Effets des COV sur la santé :

Parmi les nombreux polluants de l'environnement domestique, nous nous intéressons particulièrement aux COV. Une centaine de COV ont été identifiés dans l'air à l'intérieur des locaux.

L'exposition de l'homme aux COV relève de deux types de voies : respiratoire en cas d'inhalation d'air contaminé et par pénétration cutanée. L'exposition de la population générale aux COV est assez mal connue. On sait cependant que certains COV représentent un danger sanitaire plus ou moins important (**Petit, 2003**)

Les COV présents dans l'environnement intérieur sont aujourd'hui suspectés d'être responsables d'effets sanitaires. La récente revue de littérature de **Casset et de Blay (2008)** présente les différentes associations retrouvées entre l'exposition aux COV et la santé humaine. Par exemple, les effets du toluène et du benzène sur le système nerveux central et le système hématopoïétique sont désormais largement documentés.

Certains COV utilisés dans l'industrie sont des irritants pour la peau, les muqueuses (yeux, sphère ORL) et les poumons. Les solvants à base de composés halogénés ou aromatiques comme le chloroforme ou le styrène entraînent des irritations cutanées et plus particulièrement des tissus adipeux (**Lauwerys, 1992**).

Certains COV sont cancérigènes pour l'homme de façon avérée (par exemple le benzène), probable (1,3-butadiène) ou potentielle (styrène). (**Site web 4**)

En effet certains composés sont connus pour induire des cancers; parmi eux, seulement 17 COV différents induisaient 2000 cas de cancers par an aux Etats-Unis d'après l'EPA. De plus, il a été montré qu'une exposition aux BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène) pouvait entraîner le cancer de la vessie par exemple (**Foo, 1991**). Le benzène est classé cancérigène certain pour l'homme par le Centre international de recherche sur le cancer. Il serait associé au risque de survenue de leucémie (**Charpin et al., 2004**). Le formaldéhyde ou acide formique est aussi reconnu comme cancérigène (**Gérin, 2003**).

4- Échantillonnage des COV:

4.1. Échantillonnage des COV dans le sol :

Les techniques indiquées jusque-là servent à faire de bons prélèvements d'échantillons de sols à des fins d'analyses. Toutefois, dans le cas où les contaminants présents dans le sol sont des composés organiques volatils, des précautions supplémentaires doivent être prises car l'échantillonnage pour l'analyse des composés organiques volatils pose un problème pour l'enquêteur du fait de leurs volatilités

4.1.1. Principe d'échantillonnage des COV :

Siegrist et Jenness (1990) et Urban et al (1989), ont cité le principe de base à garder à l'esprit lors d'un échantillonnage de COV, celui-ci est de maintenir l'échantillon dans une forme intacte à partir du moment de la collecte à l'analyse, si possible. Lorsque cela n'est pas possible, chaque effort devrait être fait afin d'éviter d'exposer l'échantillon à l'air et utiliser des méthodes de conservation

4.1.2. Approches d'échantillonnage des COV :

Lewis et al., (1991), ont présenté de nouvelles approches pour le traitement des échantillons de COV. Elles sont toujours sous enquête et n'ont pas été officiellement adoptées par l'EPA (**Environmental Protection Agency**). À l'exception du méthanol méthode de conservation, il n'y a aucun moyen de déterminer quantitativement les concentrations de COV (**Liikala et al., 1996**).

4.1.3. Homogénéisation, séchage et autres prétraitement des échantillons de COV :

Ni transport, ni stockage, ni homogénéisation et nul autre mesure qui normalement précède l'analyse ne doit être faite afin de ne pas fausser les résultats, les échantillons sont beaucoup plus faciles à manipuler et à mélanger quand ils sont secs (**Le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2010**).

4.1.4. Conservation de l'échantillon :

Le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2001), décrit dans le guide des modes de conservation de l'échantillonnage du sol le temps qu'un composé organique volatil peut être conservé.

On retrouve alors les indications de quantité et de délai de conservation dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Conservation des échantillons du sol pour la chimie organique (Le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2001)

Paramètre	Quantité requise	Délai de conservation
Chlorobenzènes	0.3 kg	14 jours
Composés organiques semi-volatils	0.3 kg	14 jours
Composés organiques volatils	0.3 kg	14 jours
Hydrocarbures pétroliers	0.3 kg	14 jours
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	0.3 kg	14 jours

On déduit alors que le temps de conservation pour les échantillons contenant les COV ne doit pas excéder 14 et doit être conservé à environ 4 °C.

5- Appareils utilisés pour l'analyse des COV :

Différents appareils peuvent être utilisés pour l'analyse des COV, les plus adéquats seraient la Chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide mais ils peuvent être analysés notamment avec l'infrarouge.

5.1. Chromatographie gazeuse (GC) :

La plupart du temps, la phase stationnaire est uniformément répartie sous forme d'une

pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile qui traverse l'ensemble stationnaire. L'échantillon à analyser est vaporisé (**Dewulf et Langenhove, 2002**).

5.2. HPLC (Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance) :

L'HPLC permet une séparation des molécules polaires et apolaires, en fonction du type de colonne. Le point fort de l'HPLC selon **Backheet (1998)**, réside dans la récupération de fractions pures des échantillons analysés lorsqu'elle est couplée à un détecteur UV.

5.3. Spectrométrie IR (Infrarouge) :

La spectrométrie Infrarouge permet l'aboutissement à un profil spectral des composés analysés. La quantification des molécules peut être possible mais elle n'est pas très sensible d'après **Wachholz et al (1995)**.

➤ Absorption du rayonnement infrarouge :

Beenen (1999), confirme que les composés organiques volatils absorbent le rayonnement infrarouge à des longueurs d'ondes bien précises, en raison de la mise en rotation des molécules autour de certains de leurs axes interatomiques, ou de vibrations intramoléculaires. Le domaine de travail est en général l'IR moyen (200 à 4000 cm^{-1})

Pour ce genre d'analyse, L'analyseur Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est adapté pour la quantification continue d'un grand nombre de COV et de composés inorganiques (**Beenen, 1999**).

Chapitre III

Description de la station-service et échantillonnage COV

Introduction :

De nos jours, les émissions de polluants (et la consommation d'énergie) provenant des véhicules routiers se pose donc comme la principale préoccupation pour le développement d'un transport moins nuisant, en particulier en agglomération où la pollution par les oxydes d'azote et les particules est très majoritairement imputable aux transports routiers. Les émissions essence (stockage, transport, réservoir, moteur chaud, station-service) peuvent constituer jusqu'à 25 % des COV d'origine automobile (Zmirou et al., 2000).

Les Composés Organiques Volatils (COV) regroupent un ensemble de polluants d'origine humaine, autre que le méthane, capable, en présence d'oxydes d'azote et de lumière de produire des polluants photochimiques. Comme le CO, ils proviennent de la combustion incomplète des combustibles. Mais il peut s'agir aussi d'hydrocarbures émis par évaporation des bacs de stockage pétroliers ou lors du remplissage des réservoirs automobiles.

La maîtrise de la source s'avère très importante dans la compréhension des mécanismes de transfert de cette pollution du sol vers l'air. La caractérisation de la pollution de l'air est complexe et lourde et nécessite des moyens coûteux. C'est pourquoi nous avons contourné la pollution de l'air par les COV, en caractérisant la pollution des sols. Pour ce faire, nous avons choisi d'identifier ces composés volatils, dus aux échappements et à l'évaporation des carburants et des hydrocarbures imbrûlés, issus des stations-service.

I- PRESENTATION DU SITE D'ETUDE :**I.1- Localisation de la station-service :**

La station-service choisie comme zone d'étude et lieu d'échantillonnage, est située à la ville de Sig juste à côté de la Daira, sur un boulevard principal. Sa localisation sur Google Earth est présentée dans la **figure 11**



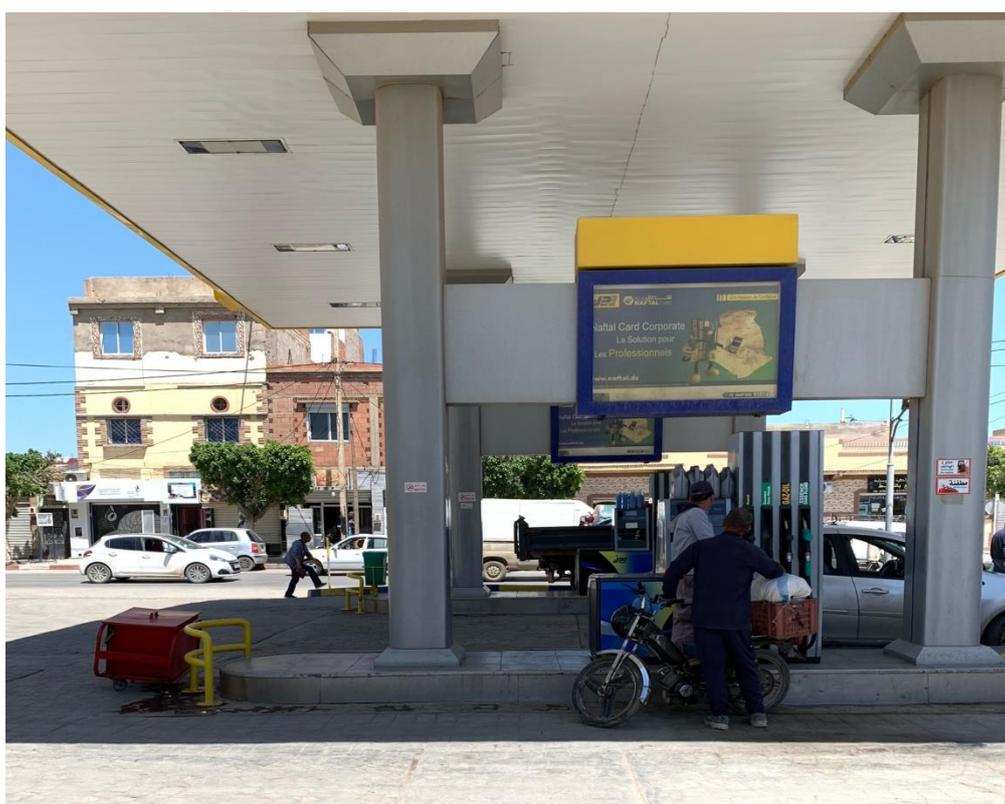
Figure11 : Localisation de la station-service choisie pour l'étude

I.2- Description de la station :

Positionnée sur le bord d'une autoroute, la station-service est destinée à fournir du carburant aux automobilistes.

Elle dispose de trois pompes à carburant positionnées les unes à côté des autres, et équipées de pistolets distributeurs pourvus d'un système d'arrêt automatique.

En plus d'être une essencerie (Essence, Gasoil, Super), elle propose également des services à destination des automobilistes : restauration et cafétéria positionnées à quelques mètres des pompes, et à côté des services nécessaires aux véhicules automobile: lavage et graissage des voitures (**Figure 12**).



Figures 12 : Photo d'une vue générale de la station-service

I.3- Fonctionnement de la station-service :

Le fonctionnement de la station, à l'instar de toutes les stations-services, se décrit comme suit :

En premier lieu, le carburant est livré par des camions ravitailleurs dits aussi camions citernes.

La surface des camions montre des taches huileuses qui sont présentes suite à des fuites et déversement de carburant. Le carburant livré est stocké dans des réservoirs de stockage souterrains enfouis dans le sol. Ils sont appelés « cuves ».

Ces cuves sont électriquement reliées aux distributeurs de carburants, dits « pompes à carburant ». Elles sont équipées de pistolets distributeurs, qui sont pourvues d'un système d'arrêt automatique.

Le stockage du carburant se fait à l'aide de tuyaux introduits directement dans les cuves.

Ces dernières sont reliées aux réservoirs ravitailleurs selon le type de carburant (Essence, gasoil... etc.).

I.4- Risques de pollution liés au fonctionnement de la station :

Lors du remplissage des cuves de stockage, il peut y avoir des risques de contamination par les COV :

- Echappement de carburants dans l'air ou déversement dans le sol. L'état de la surface extérieure du camion ravitailleur en témoigne
- Fuite de carburants (d'essence) par les tuyaux au cours du remplissage des cuves
- Déversement et éclaboussures de carburant sur le sol et risque de contamination par inhalation et par voie cutanée, lors du remplissage des réservoirs des véhicules au niveau des pompes

I.5- Pollution générée par la station-service :

Les stations d'essence sont responsables d'une pollution environnementale.

Les principaux problèmes environnementaux sont :

- Pollution chronique et parfois accidentelle des sols et des nappes phréatiques.
- Rejets solides : les contenants souillés par l'essence ou l'huile doivent être collectés à part et traités dans des installations agréées pour le traitement des déchets dangereux.
- Pollution de l'air par les vapeurs nocives.

- **Pollution atmosphérique :**

La station-service émet une grande quantité de COV. Cette pollution est créée par les vapeurs d'essence s'échappant des réservoirs de carburant des véhicules et des réservoirs souterrains de stockage des carburants de la station (ADEME, 2007).

Les hydrocarbures s'évaporent à l'intérieur des réservoirs à cause des dépressions causées lors de la distribution d'essence, et créent des vapeurs qui remplissent l'espace vide au-dessus du combustible. Ces vapeurs sont poussées par l'essence et s'échappent par la partie supérieure des goulottes de remplissages des véhicules, ou par les événements des réservoirs de stockages. Une fois dans l'atmosphère, les vapeurs d'essences contribuent à la formation de nuages et provoquent une pollution de l'air localisée à proximité immédiate de la station (ADEME, 2007).

- **Pollution olfactive :**

Les stations-service sont responsables de nuisances olfactives nocifs pour les utilisateurs (client et pompistes) ainsi que habitations à proximité des stations-services. Selon Puente-Lelièvre (2007), les principales familles de composés odorants sont :

-Soufrés : sulfure d'hydrogène, sulfures organiques, disulfures, mercaptans...

-Azotés : ammoniac, amines, pyridine...

-Oxygénés : aldéhydes, cétones, acides carboxyles, alcools et esters. Il s'agit donc majoritairement de COV.

- **Pollution du sol :**

La station-service est une source importante de pollution et de contamination des sols par les carburants, elle constitue un des risques majeurs pour l'environnement (**Carnicer et Victoria, 2007**).

Le phénomène de pollution des sols et sous-sols provenant des stations-service se décline en deux catégories (**Site web 5**):

- D'un côté, une pollution chronique se produisant sur une longue période et étant due le plus souvent à la corrosion des cuves et des canalisations enterrées.
- De l'autre côté la pollution accidentelle due au déversement d'hydrocarbure lors du remplissage des stockages de la station ou de la distribution de carburant.

Les principaux liquides qui peuvent se trouver dans la station-service sont susceptibles de provoquer une pollution du sol et/ou des eaux souterraines sont les carburants (essence, gazole) et les lubrifiants (huiles, graisses, liquides de freins) (**Carnicer et Victoria, 2007**).

Afin d'identifier les polluants d'une station-service en Bruxelles, **Carnicer et Victoria (2007)**, ont cités dans leurs travaux la composition en pourcentage de l'essence et du gazole.

Composants de l'essence : L'essence se compose selon **Marchal et al (2003)** de :

36% de BTEX, 35% d'Iso-Alcanes, 14% de Composés aromatiques, 9% de n-alcanes, 4% d'Aalcanes et de 2% de Cyclanes.

Composants du gazole : Tandis que le gazole se compose, toujours selon **Marchal et al (2003)** de :

46% d'Iso-alcanes+cyclanes, 24% de n-alcanes et de 30% de Composés aromatiques.

II- Echantillonnage :

II.1 Méthodes d'échantillonnage :

Les méthodes d'échantillonnage de sol pour analyse environnementale sont très importantes et font l'objet d'une attention particulière. L'échantillon ne doit pas subir d'altérations découlant de son prélèvement et doit être représentatif d'un emplacement précis et avoir un volume suffisant pour les besoins d'analyse.

Les méthodes d'échantillonnage décrit par le Centre d'expertise sont donc divisées en trois catégories :

- L'échantillonnage de faible profondeur;
- L'échantillonnage dans un puits d'exploration ou une tranchée;
- L'échantillonnage à partir d'un forage.

1.1. Enregistrement des échantillons :

L'enregistrement des échantillons prélevés est primordial. Les contenants d'échantillons peuvent être identifiés à l'aide d'un crayon feutre, d'une étiquette autocollante, d'un burin, etc. Des formulaires de prélèvement contenant les renseignements suivants doivent être faits :

- Lieu de prélèvement;
- Date du prélèvement;
- Identification de l'échantillon;
- Nature de l'échantillon.

1.2. Conservation des échantillons :

Tous les échantillons doivent être réfrigérés à environ 4 °C et l'utilisation de bouteilles en plastique est parfois suggérée en raison de la résistance aux chocs.

1.3. Notes de terrain :

D'après le **Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2010)**, Il est essentiel de tenir un journal ordonné qui relate les activités et tous les faits pertinents concernant les opérations d'échantillonnage.

1.4. Échantillonnage des COV dans le sol :

Les techniques indiquées jusque-là servent à faire de bons prélèvements d'échantillons de sols à des fins d'analyses. Toutefois, dans le cas où les contaminants présents dans le sol sont des composés organiques volatils, des précautions supplémentaires doivent être prise car l'échantillonnage pour l'analyse des composés organiques volatils pose un problème pour l'enquêteur du fait de leurs volatilités.

Trois échantillons du sol ont donc été prélevés dans la station-service. Le prélèvement s'est effectué de l'endroit le plus contaminé au moins contaminé, selon le protocole du **centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2010)**.

Un échantillon a donc été prélevé dans la zone où la distribution d'essence à lieu, c'est à dire près des pompes (échantillon n°1), un autre à quelques mètres des pompes (échantillons n°2), et le troisième échantillon dans une zone loin de toute activité essence (à l'entrée de la station-service) (échantillon n°3).



Figure 13 : Echantillon 1 près des pompes à essence.



Figure 14 : Echantillon 2 à quelques mètres des pompes



Figure 15 : Echantillon 3 à l'entrée de la station-service

- Le prélèvement consiste en un échantillonnage ciblé avec 0 profondeur.
- Les échantillons ont été remplis dans des petites capsules qui contenaient au préalable quelques gouttes de méthanol.
- Certaines précautions ont été prises pour éviter toute contamination extérieure et préserver les composés volatils : les contenants ont été remplis à leur pleine capacité, et fermés directement après le prélèvement qui s'est fait le plus rapidement possible.
- Les échantillons ont été mis juste après prélèvement dans une glacière afin d'avoir une meilleure conservation.

II.2 - Préparation des échantillons pour l'analyse :

Les échantillons de sol n'ont fait l'objet ni de préparation, ni traitement, ni séchage ou homogénéisation et cela afin d'éviter les pertes des matières volatils. Les échantillons ont été conduits directement du lieu de prélèvement vers le laboratoire.

III. Analyse des échantillons:

La chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide HPLC sont mieux adaptées pour identifier les composés volatils car c'est des méthodes quantitatives et qualitatives qui permettent la séparation et l'identification de tous les composés volatils présents dans un mélange. Dans notre travail, par faute de moyens, la méthode utilisée pour analyser nos échantillons est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Les COV, notamment les hydrocarbures possèdent des groupes fonctionnels qui se caractérisent facilement par spectroscopie Infrarouge, c'est la raison pour laquelle nous avons entrepris cette étude.

L'infrarouge est la région du spectre électromagnétique où se retrouvent les fréquences vibrationnelles et rotationnelles des molécules. Le principe repose sur le

fait que, lorsque la molécule est en présence de lumière infrarouge à la fréquence où elle peut entrer en résonance, elle absorbe de l'énergie et l'amplitude de ses vibrations est augmentée. Donc, à ces fréquences, le rayonnement infrarouge est en partie absorbé et moins intense; il s'agit de fréquence d'absorption ou de vibration.

L'analyseur Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est généralement adapté à la quantification d'un grand nombre de COV et de composés inorganiques (**Beenen, 1999**).

III.1- Appareil utilisé :

Nos spectres infrarouges ont été mesurés avec un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de JASCO, Modèle FT/IR 4200 (**Figure 16**). L'appareil est aussi muni de fenêtres en KBr et d'un détecteur de type DTGS.

La méthode utilisée pour l'analyse de nos échantillons est celle des pastilles en KBr, donc les échantillons du sol ont été broyés dans du KBr, afin de former un mélange homogène à analyser.



Figure 16: Analyseur Infrarouge à Transformée de Fourier FT/IR 4200

Chapitre IV

Résultats, discussion et méthodes de prévention

1. Résultats d'analyses :

L'analyse par Spectroscopie Infrarouge IRTF nous a permis d'obtenir un spectre caractéristique pour chaque échantillon.

L'acquisition des spectres est réalisée sur un intervalle spectral entre 500 et 4000 cm^{-1} , avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

1.1- Echantillon n°1 : prélevé à proximité des ilots de pompes à essence :

Le spectre du premier échantillon est donné dans la **Figure 17**.

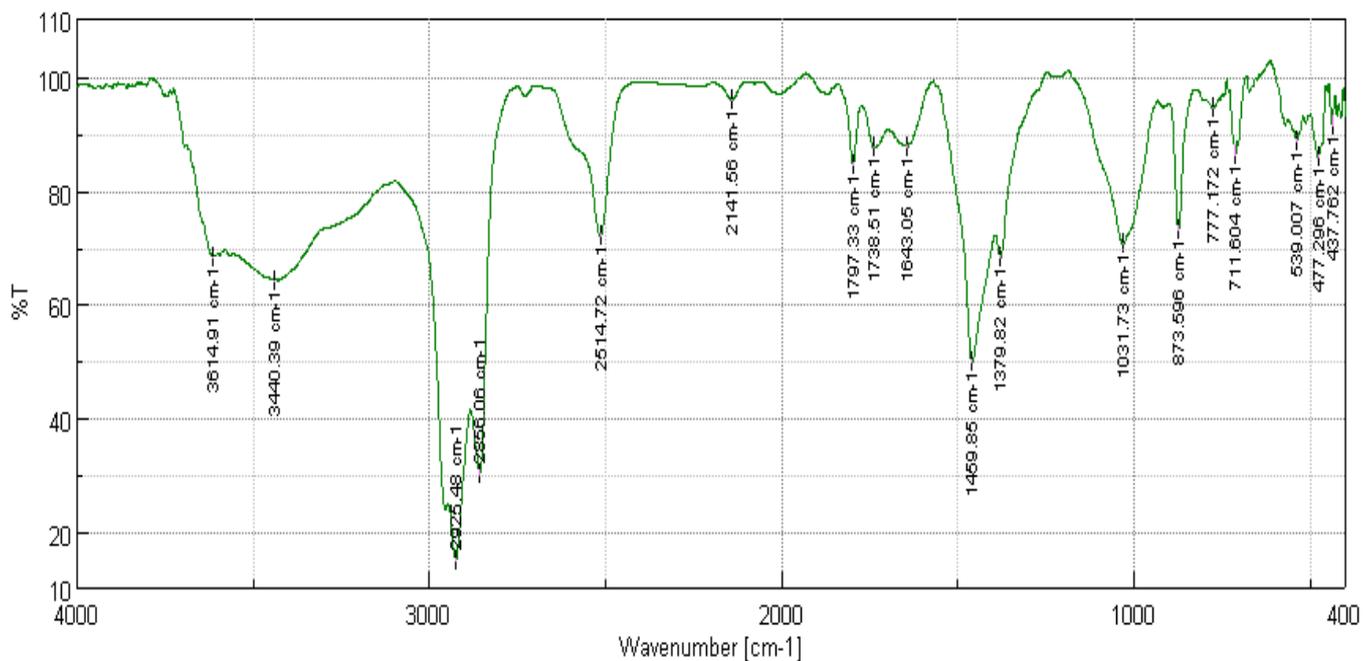


Figure 17 : Spectre Infrarouge IRTF du premier échantillon.

L'analyse infrarouge permet de caractériser les principaux groupements fonctionnels relatifs à des composés chimiques ou un ensemble de composés chimiques.

L'interprétation du spectre se voit être complexe du fait que l'échantillon représente un mélange de matière organique du sol et celle présente dans l'essence.

La large bande présentant un maximum aux environs de 3440.91 cm^{-1} et la petite bande aux environs de 3614.9 cm^{-1} correspondent aux groupements des composés groupements hydroxyles d'alcools. Cette bande large épaulée à 3641.9 cm^{-1} peut être aussi attribuée à des composés d'amine ou nitrés $-\text{NO}_2$, qui correspond aux composés naturellement présents dans les HAP de l'essence. La bande moyenne à 1031.73 cm^{-1} peut s'ajouter à ces deux bandes puisqu'elle correspond aux vibrations des liaisons C-N. Alors, que les deux bandes d'adsorption de 2925.48 cm^{-1} et de 2856.06 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations d'élongation C-H de groupes alkyles CH_2 et CH_3 . Ces bandes sont très intenses ce qui indique un caractère très aliphatique.

Les bandes situées vers 1797.33 cm^{-1} et 1738.51 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons C=O de cétone aromatique et de l'aldéhyde respectivement. La présence de ces bandes s'explique par la contenance de l'essence en composés oxygénés.

La petite bande aux environs de 1373.83 cm^{-1} peut correspondre à la vibration C-O d'alcool.

La bande moyenne aux environs de 2514.72 cm^{-1} peut être attribuée aux groupements hydroxyles d'acide, ajoutons à cela les deux bandes aux environs de 1738.51 cm^{-1} et 1379.82 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations des liaisons C=O et C-O de l'acide. La présence d'acide est due à la composition de la matière organique et minérale du sol (acide humique ou autre).

Tandis que la bande située à 1643.05 cm^{-1} de faible intensité correspond aux vibrations des liaisons C=C aromatiques (Alcènes) et celle située à 2141.56 cm^{-1} de faible intensité aussi correspond aux vibrations des liaisons C \equiv O (Alcynes). La bande située à 1459.58 cm^{-1} est de faible intensité, donc elle peut correspondre également aux vibrations des liaisons C=C aromatique. Toutes ces bandes sont relatives à la composition de l'essence qui est généralement constitué d'hydrocarbures.

Toutefois, la bande à 1459.58 cm^{-1} et d'autres à 2514.72 cm^{-1} , 1797.33 cm^{-1} , 873.59 cm^{-1} , 711 cm^{-1} sont typique de la calcite. Cette dernière est la forme cristallisée du carbonate de calcium (CaCO_3), et c'est un des minéraux les plus répandus sur terre.

De même que la bande large de 3350 cm^{-1} à 3620 cm^{-1} peut être attribuée aux smectites présentes les argiles du sol.

Par ailleurs, la bande à 711.60 cm^{-1} peut correspondre notamment aux vibrations C-H hors plan des cycles aromatiques, voire à la rotation de CH_2 d'alcane. Celles situées à 777.17 cm^{-1} et 873.59 cm^{-1} peuvent correspondre aux bandes de déformation des composés nitrés.

Le spectre présente un grand nombre de COV que nous avons pu déterminer en interprétant ce dernier, nous remarquons notamment la présence d'hydrocarbures. Ceci est en accord avec la définition d'**INERIS (2006)** : l'essence est un produit composé principalement d'hydrocarbures.

L'identification de COV dans cet échantillon est en accord avec les travaux antérieurs de **(Carnicer et Victoria, 2007)**, qui ont entrepris une étude portant sur la caractérisation d'une pollution du sol d'une station-service à Bruxelles. Ces COV sont dus particulièrement au déversement d'essence lors de sa distribution et de son stockage.

1.2- Echantillon n°2 : prélevé au niveau du parking de voitures, à quelques dizaines de mètres des ilots de pompes à essence.

Le spectre du deuxième échantillon est représenté dans la **figure 18**

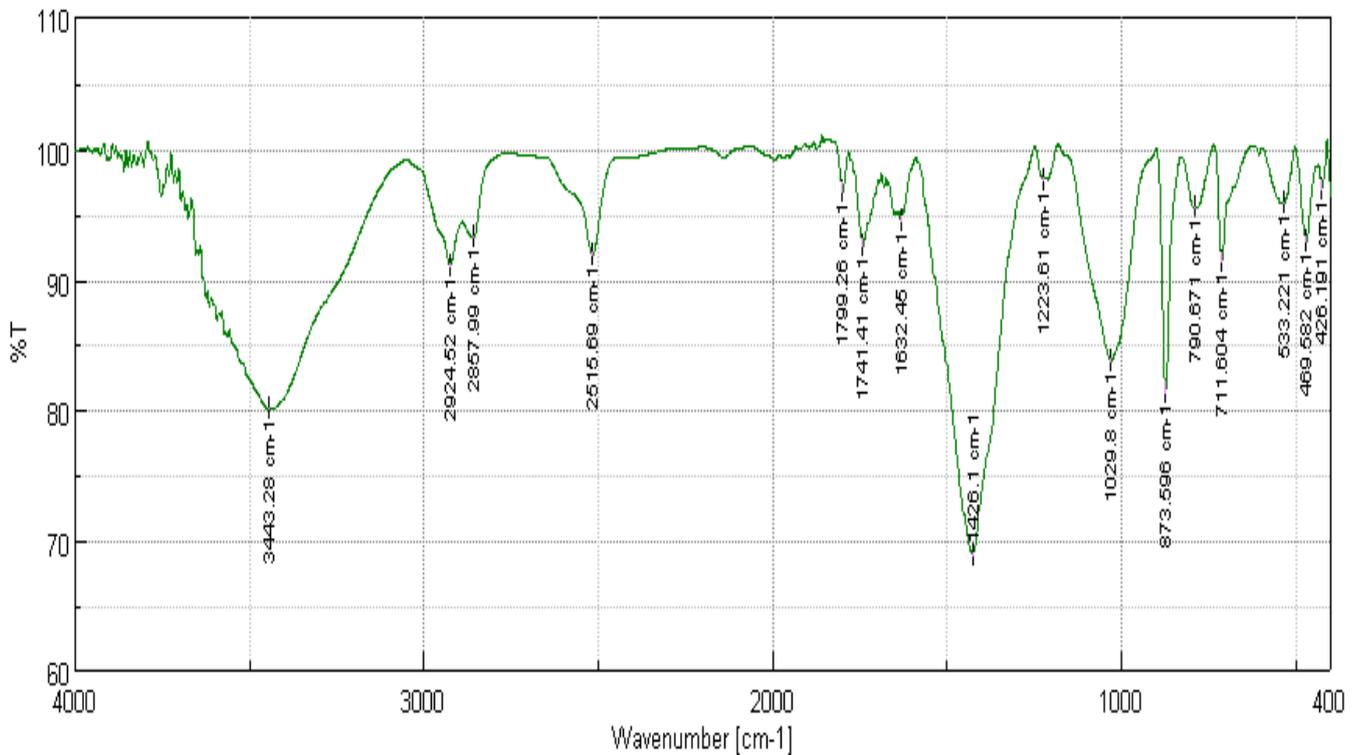


Figure18 : Spectre Infrarouge IRTF du deuxième échantillon.

La large bande présentant un maximum aux environs de 3443.28 cm^{-1} et celle aux environs de 1426.1 cm^{-1} en plus de la bande moyenne à 1029.8 cm^{-1} attribuée aux vibrations des liaisons C-N correspondent aux groupements des composés nitrés (Amine, composés nitrés $-\text{NO}_2$), les HAP qui sont présents en grandes quantités dans l'essence expliquent la présence de bandes.

Les bandes situées vers 1799.26 cm^{-1} et 1741.41 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons C=O de cétone aromatique, de l'aldéhyde et de l'ester. Tandis que l'adsorption à 1223.23 cm^{-1} peut être attribuée aux groupes C-O d'ester. Les composés oxygénés liés à la composition de l'essence expliquent la présence de ces bandes.

De même que le premier échantillon, La bande moyenne aux environs de 2515.69 cm^{-1} correspond aux groupements hydroxyles d'acide, ajouter à cela les deux bandes aux environs de 1741.41 cm^{-1} et 1223.61 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations des

liaisons C=O et C-O de l'acide. La présence d'acide est due à la composition de la matière organique et minérale du sol.

Les deux bandes d'adsorption de 2924.52 cm^{-1} et de 2857.99 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations d'élongation C-H de groupes alkyles CH_2 et CH_3 . Ces bandes sont de faible intensité, cela est dû au mélange avec les composants du sol ce qui rend leur évaluation difficile, tandis que la bande située à 1632.45 cm^{-1} de faible intensité correspond aux vibrations des liaisons C=C aromatiques (Alcènes). Ces bandes représentent les hydrocarbures présents dans l'essence.

La bande à 711.60 cm^{-1} peut correspondre notamment aux vibrations C-H hors plan des cycles aromatiques, voire à la rotation de CH_2 d'alcane. Celles situées à 790.67 cm^{-1} et 873.59 cm^{-1} correspondent aux bandes de déformation des composés nitrés.

Les bandes situées entre 1400 et 1500 cm^{-1} et de faibles intensité, voire inexistantes, correspondent aux vibrations des liaisons C=C aromatiques, celles-ci sont souvent peu intenses. La bande intense à 1426.1 cm^{-1} qu'on a attribué aux composés nitrés peut également provenir de la calcite, caractérisée aussi par les bandes à 2515.69 cm^{-1} et 711.60 cm^{-1} qui sont un peu plus intenses que le premier échantillon. De même pour la bande large de 3443.28 cm^{-1} qui peut être attribuée aux smectites présentes les argiles du sol.

Comme pour notre premier échantillon, le spectre présente à une petite différence près, le même nombre de COV.

Cela est dû aussi à l'utilisation et le déversement d'essence puisque la zone d'échantillonnage constitue un lieu non loin des pompes, où se garent généralement beaucoup de voitures libérant des fuites d'essence.

1.3- Echantillon n°3 : prélevé au niveau d'un espace vert à quelques vingtaines de mètres des ilots de pompes à essence

La **Figure19** représente le spectre de l'échantillon 3.

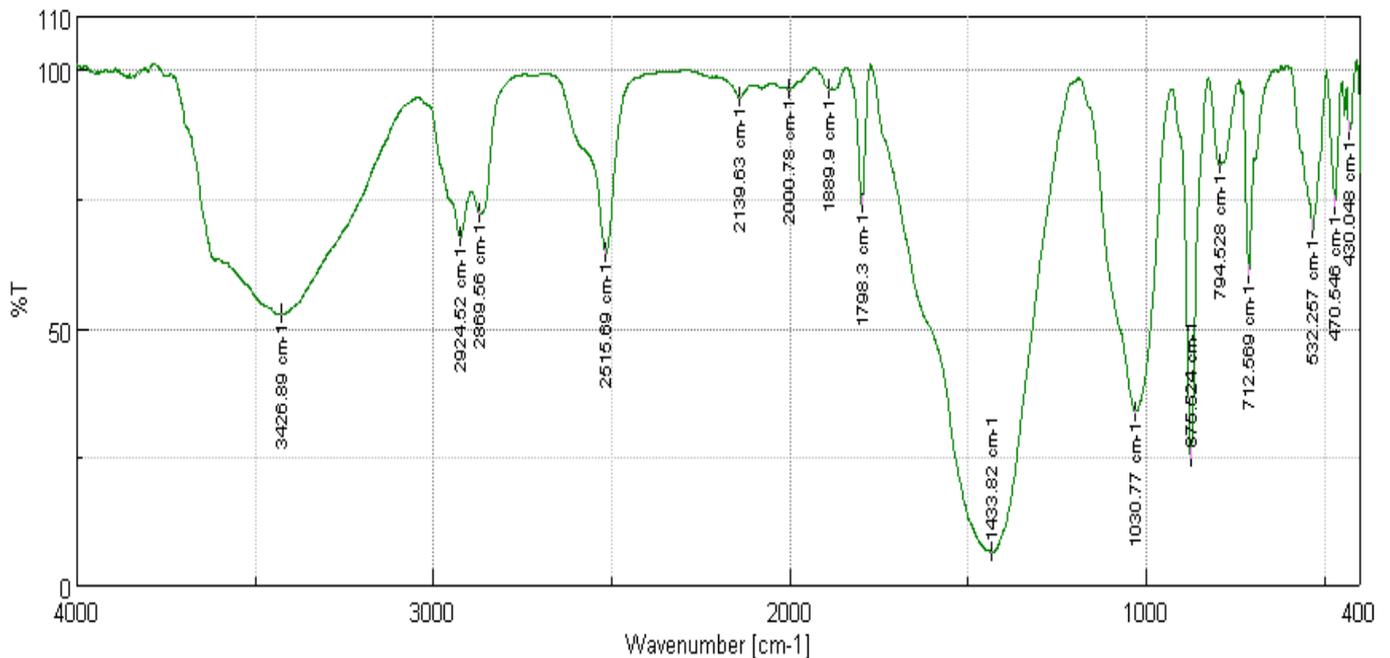


Figure 19: Spectre Infrarouge IRTF du premier échantillon.

La large bande présentant un maximum aux environs de 3426.89 cm^{-1} et celle aux environs de 1443.82 cm^{-1} en plus de la bande moyenne à 1030.77 cm^{-1} attribuée aux vibrations des liaisons C-N correspondent aux groupements des composés nitrés (Amine, composés nitrés $-\text{NO}_2$) qui sont des composés naturellement présents dans les HAP de l'essence.

La bande située vers 1798.3 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons C=O de cétone aromatique, qui rentre également dans la composition de l'essence.

Les deux bandes d'adsorption de 2924.52 cm^{-1} et de 2869.56 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations d'élongation C-H de groupes alkyles CH_2 et CH_3 . Ces bandes sont de faible intensité, tandis que la bande située à 2139.63 cm^{-1} de faible intensité correspond aux vibrations des liaisons C \equiv O (Alcynes). Ces bandes comme pour les deux autres échantillons, représentent les hydrocarbures présents dans l'essence.

La bande à 1426.1 cm^{-1} étant très intense ne peut correspondre aux liaisons C=C aromatiques, elle est donc attribuée à la forme cristallisée du carbonate de calcium

(CaCO₃). Celle à 3426.89 cm⁻¹ correspond aux smectites présentes les argiles du sol. Ces bandes sont largement plus intenses dans cet échantillon que dans les deux premiers, cela montre que ce dernier contient plus de sol que d'essence.

L'interprétation de ce dernier spectre, nous a permis de voir une différence entre l'intensité des bandes IR caractéristiques des constituants du sol et un nombre inférieur de COV par rapport aux deux premiers spectres, la zone d'échantillonnage loin des ilots de pompes et donc loin des déversements d'essence peut expliquer cela.

Toutefois malgré l'éloignement de la zone d'échantillonnage, de l'utilisation et des fuites d'essence, notre échantillon contient des COV. Ces derniers sont dus aux vapeurs d'essence libérées et aux retombées de la pollution atmosphérique. Néanmoins, cet échantillon est caractéristique de constituants minéraux formant le sol.

2. Discussion :

La majorité des COV que nous avons identifiés dans les échantillons analysés, hormis les principaux composants du sol (calcite, smectite et matière organique), sont cités comme les principaux COV susceptibles d'être présents dans une station-service selon (TOTAL, 2007), et qui sont :

- Les Hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques.
- Des esters d'huiles végétales tels que l'ester méthylique.
- Des cétones et des aldéhydes.

Les composés oxygénés comme :

- Méthanol.
- Ethanol.
- Alcooliso-propylique.
- Alcooliso-butylique.
- Ethers (5 atomes de C ou plus).

La pollution aux COV dans une station-service est liée à la mauvaise utilisation d'essence (fuites et pertes) vu que les deux premiers échantillons ont contenu un grand nombre de COV et plus d'hydrocarbures que l'échantillon prélevé au niveau d'un espace éloigné des pompes à essence, ce constat a été fait en comparant les trois échantillons.

Effectivement, l'essence comprend plusieurs structures d'hydrocarbures et de composés aromatiques (Marchal et al., 2003).

Elle peut aussi être liée aux vapeurs d'essence qui s'échappent lors de sa distribution et qui peuvent parcourir des distances avant de retomber au sol (retombées de la pollution atmosphérique), cela explique la contenance en COV (même à faible concentration) dans notre troisième échantillon prélevé dans une zone loin des pompes (à l'entrée de la station).

Cependant, nous insistons sur le fait que la caractérisation des COV dans les sites pollués doit se faire par des méthodes plus rigoureuses telles que l'HPLC et la diffraction aux RX afin de caractériser les phases cristallines du sol.

3. Gestion de risque et mesure de prévention :

Dans un contexte de prévention de la pollution générée par l'activité au niveau des stations-service, pollution que nous avons bien constatée et identifiée durant la présente étude, il est donc impératif de mettre en place des dispositifs de prévention afin de limiter cette pollution aux COV. La prévention consiste à :

- limiter l'utilisation des produits les plus émetteurs et favoriser la substitution par d'autres qui le sont moins (produits poudres par exemple),
- promouvoir des actions de réduction à la source d'émission (produits bases aqueuses, optimisation des procédés d'application par exemple),
- capter les COV le plus en amont possible pour les réutiliser ou les détruire,
- utiliser des machines fermées étanches,
- ventiler les lieux de travail et aspirer les vapeurs à leur source d'émission,

- respecter scrupuleusement les règles de stockage des produits chimiques,
- adapter toutes les installations électriques des locaux à la zone de risque, conformément aux directives européennes ATEX concernant les atmosphères explosives.
- en cas d'urgence ou pour des travaux exceptionnels de courte durée, porter un appareil de protection respiratoire et des gants de protection adaptés à la tâche effectuée et au produit concerné.

Les prescriptions à mettre en œuvre visent à limiter au maximum les risques de fuite et d'épandage pouvant entraîner une pollution du sol. Comme par exemple :

- **Contrôler l'étanchéité de l'installation :**

- Contrôler régulièrement la fiabilité et l'étanchéité des installations de stockage enterrées ;
 - Eviter au maximum les épandages chroniques sur le sol et le cas échéant, disposer de produits absorbants pour neutraliser rapidement les flaques.
 - Faire éliminer les déchets produits en tant que déchets spéciaux par des entreprises spécialisées.
-
- Lors de la cessation ou du déplacement de l'activité, il est nécessaire de procéder à **la remise en état du site** en décontaminant les stockages «condamnés». Cette décontamination des cuves enterrées doit passer par :
 - le pompage du fond de la cuve avec récupération ou traitement des déchets;
 - le nettoyage, le grattage et le séchage des parois, et le dégazage.
 - Afin d'éviter les risques de contamination ou d'inhalation pour toute personne travaillant en station-service, il est impératif de se protéger le visage lors de la manipulation des distributeurs d'essence.

- Les risques d'incendie représentent un danger important dans les stations-service, il est donc nécessaire de prendre des précautions tel que :

L'infrastructure des cuves de stockage, applicable aux produits pétroliers est citée dans la Loi N°05-07 du 19 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 28 avril 2005, relative aux hydrocarbures.

Le Décret exécutif n° 97-435 du 16 Rajab 1418 correspondant au 17 Novembre 1997 porte aussi sur la réglementation du stockage et de la distribution des produits pétroliers.

De même que le Décret exécutif n°06-198 du 31 mai 2006 définissant la réglementation applicable aux établissements classés, comme les stations service, pour la protection de l'environnement.

Parallèlement, des solutions et des nouvelles techniques visant à réduire et à limiter la pollution par les COV dans les stations-service, ont déjà vu le jour dans les pays de l'Union européenne.

Quelques techniques déjà exploitées en France, sont citées dans le (**CONSEIL REGIONAL DE PICARDIE, 1997**) :

3-1- Le stockage en réservoir enterré :

Les stockages enterrés d'hydrocarbures doivent répondre à des normes précises en matière de protection contre les fuites qui risqueraient de polluer le sous-sol et les eaux souterraines. Une fuite de faible importance peut s'avérer aussi catastrophique pour le milieu naturel.

Pour éviter cela les réservoirs enterrés dans les nouvelles stations sont :

- à doubles parois avec détecteur de fuite fonctionnant à partir d'un fluide présent entre les deux enveloppes ;
- à limiteur de remplissage ;
- posés sur un lit de sable de petite granulométrie et ancrés par un châssis métallique.

3-2- Des techniques de dépollution du sol :

Dans les sites où la zone insaturée du sol est contaminée par des polluants volatils (hydrocarbures, benzène), la méthode dite « venting » est la plus adaptée pour la dépollution. Elle consiste à extraire l'air du sol par aspiration via des puits d'extraction d'air disposés dans le sol (zone insaturée). L'air aspiré est ensuite conduit vers une installation d'épuration munie de filtres à charbons ou de biofiltres, avant d'être rejeté dans l'atmosphère.

4. Le système Optingaz :

La Commission européenne a proposé récemment un projet législatif pour limiter les émissions de vapeurs nocives des stations-service. La société **Covaltech** à Lyon a donc proposé une machine de condensation des vapeurs de carburants en stations service (appelée Optingaz), dont la performance et l'intérêt écologique ont été testés et approuvés par le biais d'analyses très poussées.

La récupération des vapeurs se fait en Phase I et II. La phase II récupère les vapeurs d'essence lors du ravitaillement en essence des voitures dans les stations-service, La phase I correspond à la récupération, par les camions-citernes, des vapeurs chassées des cuves des stations-services lors de leur remplissage. Le système Optingazrecondense toutes ces vapeurs, les liquéfie et les renvoie en cuve supprimant les pertes de carburant par évaporation. Optingaz traite toute surpression, et permet de maintenir les cuves à la pression atmosphérique; ainsi la station-service ne rejette plus COV dans l'atmosphère.

Conclusion générale

Certains composés organiques volatils (COV) sont des molécules toxiques, voire cancérigènes, qui interviennent directement dans des réactions photochimiques et mènent à la formation de l'ozone dans la troposphère avec des oxydes d'azote (NO_x), aux effets néfastes sur la santé et l'environnement. Plusieurs sources d'origine urbaine sont responsables de ce type de pollution qui peut être diffuse et affecter plusieurs écosystèmes.

Nous avons développé ce mémoire de master en chimie de l'environnement autour du secteur des stations-service, étant donné qu'elles représentent une source anthropique de pollution aux COV.

Pour cela nous avons choisi de caractériser un sol provenant d'une station-service située dans la ville de Sidi Bel Abbés. Après prospection des lieux et compréhension du fonctionnement de l'activité, quelques échantillons du sol de différents endroits de la station (à proximité ou éloignés des îlots des pompes à essence), ont été prélevés en vue d'identifier d'éventuels COV présents dans le sol.

L'analyse par spectroscopie IRTF, seule moyen technique d'analyse disponible, nous a permis de mettre en évidence la présence de composés organiques volatils dans tous les échantillons prélevés, mais à des degrés de contamination différents, d'un endroit à un autre.

En effet, à proximité des îlots des pompes à essence et au niveau du parking de voitures, la présence de COV est la plus accrue à cause du déversement et fuite d'hydrocarbures lors de la distribution. Même le prélèvement dans un espace vert, éloigné des îlots de pompes à carburants, s'est avéré contaminé, à cause des retombés de la pollution atmosphérique.

Dans ce sens, il serait intéressant de faire une étude approfondie sur l'impact potentiel de ce genre d'activité sur l'environnement et la santé des travailleurs, qui en absence de moyens de protection, s'exposent aux COV, par inhalation ou contact cutané. Ce diagnostic, bien que succinct, nous a conduit à proposer une série d'instruments de prévention et de dépollution du sol.

Bibliographie

A

ADEME, 1997 (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)- La réduction des émissions de composés organiques volatils dans l'industrie. ADEME Editions, Angers, 180 p.

ADEME, 2007- Emissions de COVNM issues des stations-service, Décembre 2007 - 21x29,7, 37p.

B

Backheet E.Y., 1998- Micro determination of eugenol, thymol and vanillin in volatile oils and plants. *Phytochemical Analysis*, vol. 9(3), P 134-140

Beenen A., Niessner R., 1999- Trace gas analysis by photoacoustic spectroscopy with NIR laser diodes. *American Institute of Physics*, vol. 463, P 211-213.

Brunet R., Ferras R., Théry H., 2005- Les mots de la géographie. Dictionnaire critique, Montpellier – Paris : Reclus, 518 p.

C

Carnicer P., Victoria M., 2007- La pollution ponctuelle des sols: Le cas des stations-service dans la Région de Bruxelles-Capitale. Diplôme d'Etudes Spécialisées en Gestion de l'Environnement. Institut de Gestion de l'Environnement et d'Aménagement du Territoire. Université Libre de Bruxelles.

Casset A. et De Blay F., 2008- Effets sur la santé des composés organiques volatils de l'habitat. *Rev Mal Respir*, 25(4), P475-485.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2010- Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec, Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales : *Cahier 1 – Généralités*, Québec, Édition courante.

Charpin D., Boutin-Forzano S. et al., 2004- Habitat et santé respiratoire, *in* Charpin D. L'air et la santé. Flammarion, Coll. Médecine-Sciences, 305p.

CNPP, 2008- Centre National de Prévention et de Protection. Traité Pratique de sécurité Incendie - 10ème édition.

CONSEIL REGIONAL DE PICARDIE, 1997- « Eco-guide professionnel, les métiers de l'automobile », France, juillet 1997.
http://www.ecoconseil.org/add/ECOGuideAuto_picard.pdf

D

Dewulf J.O., Langenhove H.V., 2002- Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography, *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 21, n 9-10, P637-645.

Déruelle S., 1996- La fiabilité des lichens comme bioindicateurs de la pollution plombique, *Ecologie*, 27 (4), P285-290.

Direction des Risques Accidentels, 2002-Eude de scenarios dangereux en stations-service. Rapport final.

E

Estacio J., 2004- Risques technologiques liés au stockage et au transport de combustibles dans le District Métropolitain de Quito. Mémoire de DEA. Université de Savoie.

F

Fall R., Custer T. G., Kato S., Bierbaum V. M ., 2001- New directions : The biogenic acetone-HCN connection, *Atmospheric Environment*, n35, P1713-1714.

Foo S.C., 1991- Benzene pollution from gasoline usage. *Sci. Tot. Environ.* 103 : p19-26.

G

Gérin M., Gosselin P., Cordier S. et al., 2003- Environnement et santé publique. Fondements et pratiques. Tec & Doc, Edisem, 1023p.

Grange D., et Host S., 2007- Les composés organiques volatils (COV). Etat des lieux : définition, sources d'émissions, exposition, effets sur la santé. L'ORS d'Ile-de-France.

H

Hammouya, A Et DhakerEllahHammouya, D., 2021- évaluation des risques liés au rejet d'hydrocarbures dans l'air. *International Journal of Human Settlements*.

Helmig D., Klinger L. F., Guenther A., Vierling L., Geron C., Zimmerman P., 1999- Biogenic volatile organic compound emissions (BVOCs) I. Identifications from three continental sites in the U.S., *Chemosphere*, 38(9), P 2163-2187.

Hiegel Claire, 2003- Des risques urbains méconnus : les risques technologiques mineurs (exemple des stations service à Strasbourg), Thèse de Doctorat : Géographie, Strasbourg, Université Louis Pasteur (Strasbourg I), 433 p.

Holzinger R., Carsten W., Hansel A., Jordan A., Lindinger W., Scharffe D.H., Schade G., Crutzen P.J., 1999- Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogencyanide, *Geophysical research letters*, 26(8), P1161 -1164.

I

INERIS, 2002- Rapport final d'une étude de scénarios dangereux en stations-service, INERIS DRA - 2002-40862.

INERIS, 2006-« Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques » (benzène, toluène, ethylbenzène, xylène, naphthalène, anthracène, phénanthrène, benzo(k)fluoranthène, chrysène, benzo(a)pyrène, MTBE-oxyde de méthyle et de tertio-butyle), 2005-2006, France.

J

Janson R., De Serves C., 2001- Acetone and monoterpene emissions from the boreal forest in northern Europe, *Atmospheric Environment*, 35(27), P 4629-4637

Journal officiel, 1983- Journal officiel de la République Algérienne du 08/02/1983.

K

Kean A. J., Grosjean E., Grosjean D., Harley R.A., 2001- On-road measurement of carbonyls in California light-duty vehicle emissions, *Environmental Science and Technology*, 35(21), P4198-4204.

Koffi B., 2002- Que sait-on de la pollution photochimique urbaine ?, Primequal-Predit, La Documentation Française.

Khouaja Y., 2017- Evaluation des risques d'un stockage d'hydrocarbures : Dépôt d'hydrocarbures liquides SNDP. Mémoire de Mastère professionnel. Université Virtuelle de Tunis.

L

Lauwerys R., 1992- Lack of renal changes in stainless steel welder exposed to chromium and nickel. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, 18(4), P252-256.

Lebloub, R., 2020- La conformité d'un mélange final résultant de l'utilisation d'un nouveau Blender essence à la Raffinerie de Skikda.

Le Cloirec P., 1998- Les composés organiques volatils dans l'environnement. Éditions Lavoisier, Techniques & Documentation, 734p.

Le Cloirec P., 2004- Les Composés organiques volatils (COV). *Techniques de l'Ingénieur, Environnement 2004*, G 1 835 : p1-10.

Le Cloirec P., 2008- Introduction aux traitements de l'air. *Techniques de l'Ingénieur, G1700 v2 (avril 2008) : 10p.*

Lewis Crockett L., Siegrist R. L., and Zarrabi K., 1991- Soil Sampling and Analyses for Volatile Organic Compounds, EPA540/4-91/001. Environmental Monitoring and Support Laboratory. U.S. Environmental Protection Agency, Las Vegas, NV, P 89183-3478.

Liikala Terry L., Olsen Khris B., Teel Steven S., Lanigan David C., 1996- Volatile Organic Compounds : Comparaison of two sample collection and preservation methods, *Environmental Science and Technology*, 30, P3441-3447.

M

Marchal R., Penet S., Solano-serena F. et Vandecasteele J. P., 2003- « gasoline and diesel oil biodegradation », édition technip, soil & gas science and technology - rev. ifp, vol. 58 (4), P 441- 448.

Moretti E.C., Mukhopadhyay N., 1993- *VOC control: current practices and future trends*. Chemical Engineering Progress 89(7) : P20-26.

Mosqueron L., Kirchner S., Nedellec V., 2002- Bilan des études françaises sur la mesure de la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments (1990-2001). Environnement, Risques & Santé, mars-avril 2002, vol. 1(1), P4-31.

N

November V., 2002- Les territoires du risque, le risque comme objet de réflexion, Berne : Peter Lang, 325 p

O

OCDE, 1995- (Organisation de coopération et de développement économique)- La pollution des véhicules à moteur - Stratégies de réduction au-delà de 2010. Les Editions de l'OCDE, Paris, 148p.

P

Petit R., 1996-Dictionnaire alphabétique et analogique du petit robert.

Petit L., 2003- Bilan des données disponibles et proposition pour évaluer le risque dans des zones de fortes émissions de Composés Organiques Volatils (COV). Mémoire ENSP d'Ingénieur du génie sanitaire, ENSP, 84p.

Popescu M., Blanchard J.M., Carré J., 1998- Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels. Edition Lavoisier, Techniques et Documentation, 854 p.

Puente-Lelièvre C., 2007-ADEME DPED/SEET, Direction Production et Energies Durables Service Entreprises et Eco Technologies, Les COV non solvants et les pollutions olfactives.

R

Rafson H.J., 1998-Odor and VOC control handbook. New York : McGraw-Hill, p. 800.

S

Saint-Ouen M., Camard J., Host S. et Gremy I., 2007- Le traitement des déchets ménagers et assimilés en Ile-de-France. 210 p.

Siegrist Robert L., and JenssenPetter D., 1990- Evaluation of SamplingMethodEffectson Volatile Organic Compound Measurements in ContaminatedSoils.EnvironmentalScience and Technology. Vol. 24(9): P1387-1392.

Soltys N., 1998- Procédés de traitement des COV. Techniques de l'Ingénieur J3928 : p1-10.

Stahelin J., Keller C., Stahel W., Schlapfer K., Wunderli S., 1998-Emission factorsfrom road trafficfrom a tunnel study (Gubrist tunnel, Switzerland). Part III: Results of organiccompounds, SO₂ and speciation of organicehaustemission, AtmosphericEnvironment, P999-1009.

T

TOTAL, 2007- Fiche de données de Sécurité, « DIESEL 10s; DIESEL NATURA 50s; DIESEL EXCELLIUM 10s », 23 janvier 2007.

U

Urban Michael J., James Smith S., Elizabeth Schultz K., and Randall Dickinson K., 1989- Volatile OrganicAnalysis for a Soil, Sediment, or WasteSample. In the Proceedings of the FifthAnnualWasteTesting and Quality Assurance Symposium.American Chemical Society.Washington, D.C.

V

Vanasse P., 2003- Comment assurer l'exactitude des pompes à essence et la confiance des consommateurs dans un marché en changement ? Option consommateur. Canada : Québec.

W

WachholzS.,Keidelf.,JustU.,GeisslerH.,KaepplerK., 1995- Analysisofamixtureoflinearand cyclicsiloxanesbycryo-gaschromatography–Fouriertransforminfraredspectroscopyandaschromatography-massspectrometry. Journal of Chromatography,(693), P89–99.

Z

Zmirou D., Bard D., Dab W. et al., 2000- Quels risques pour notre santé ? Syros, 335p.

Zhou X., Mopper K., 1997-Photochemical production of low-molecular-weight carbonyl compounds in seawater and microlayer and their air-sea exchange, Marine Chemistry, P201-213.

Sites Internet

Site web1 : <https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Ffr>

Site web 2: <https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2Ffr.123rf.com>

Site web 3: www.guillaumedardig.fr

Site web5 : www.ecologie.gouv.fr, Réduction des émissions des composés organiques volatils (COV), 28 juin 2004.

Site web6: www.alcor-controles.fr/actualites/2-news/132-pollution-des-sols-cas-particulier-des-stations-service.html

Résumé

Résumé :

Les composés organiques volatils COV sont des substances chimiques présentes naturellement ou introduites par des activités anthropiques dans notre environnement, qui en raison de leur volatilité peuvent avoir, par inhalation ou par contact cutané, un effet nocif, voire toxique, à la santé humaine ainsi qu'un impact négatif sur l'environnement. Plusieurs sources industrielles sont responsables des émissions de COV. Notre choix s'est porté sur le secteur des stations-service étant donné que les émissions essence représentent une bonne proportion parmi les autres sources de pollution et engendrent ainsi une importante pollution urbaine. Dans ce contexte, la présente étude tente d'identifier la présence de COV, par Spectroscopie IRTF, en contournant la pollution atmosphérique par la pollution ponctuelle du sol d'une station-service.

Mots clés : Composés organiques volatils (COV) - pollution – IRTF- Site pollué - carburants - Station service.

Abstract:

The Volatile organic compounds VOCs are chemicals naturally present or introduced by human activities in our environment, because of their volatility may, by inhalation or skin contact, harmful or toxic effects to human health as well as a negative impact on the environment. Several industrial sources are responsible for emissions of VOCs. Our choice fell on the area service stations as gasoline emissions represent a large proportion among the other sources of pollution and thus generate a large urban pollution. In this context, this study attempts to identify the presence of VOCs by FTIR spectroscopy, by passing the air pollution to pollution of the soil of a service station.

Keywords : Volatileorganic compounds (VOCs) – pollution – FTIR – polluted site – Fuel - Gas station.