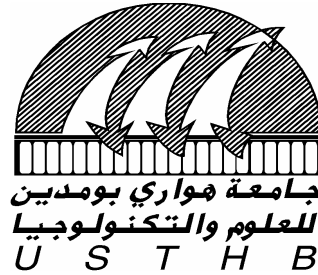


N° D'ORDRE : 03/2009-M/GP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
« HOUARI BOUMEDIENE »  
FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET GENIE DES PROCEDES



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

En : **Génie des procédés**

Spécialité : **Génie de l'environnement**

Par : **MEZIANE DALILA épouse ASSAMI**

**Sujet**

**Contribution à l'étude de la contamination de l'environnement par certains polluants organiques persistants (POPs) et autres polluants**

Soutenu le 03 /12/2009, devant le jury composé de :

<b>Mme G.NEZZAL</b>	Professeur	USTHB	Présidente
<b>Mr A.Y.BADJAH HADJ AHMED</b>	Professeur	KSU Arabie Saoudite	Directeur de thèse
<b>Mr B.Y.MEKLATI</b>	Professeur	USTHB	Examineur
<b>Mme Z.SADAOUI</b>	Maître de Conférences A	USTHB	Examinatrice
<b>Mr D.ABDESSEMED</b>	Maître de Conférences A	USTHB	Examineur

## REMERCIEMENTS

---

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle de la Faculté de Chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B.) et au Laboratoire de Chimie de l'Environnement du Hainaut Vigilance Sanitaire (HVS – Mons, Belgique), avec le soutien du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (C.R.A.P.C.) et sous la direction de Monsieur BADJAH HADJ AHMED Ahmed Yacine, Professeur à l' Université du Roi Saoud à Riyad (Arabie Saoudite), auquel je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup de patience, pour sa compréhension ainsi que pour ses perpétuels conseils et encouragements.*

*Mes profonds remerciements vont à Monsieur B. Y. MEKLATI, Professeur à l'U.S.T.H.B et Directeur du C.R.A.P.C. pour son aide matérielle, ses encouragements et pour avoir apporté une critique constructive à ce mémoire de Magister et accepté de juger ce travail.*

*Je tiens particulièrement à remercier Monsieur le Professeur A. BAALIOUAMER Directeur du Laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle de la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B. de m'avoir accueillie dans son laboratoire.*

*Je tiens également à remercier Mr C. GERARD Directeur de l'Institut Provincial d'Information et d'Analyses Sanitaires (Mons, Belgique) et son équipe du laboratoire pour leur aide précieuse, ainsi que pour les encouragements qu'ils m'ont manifestés.*

*Je prie Madame G. NEZZAL, Professeur à l'USTHB, d'accepter mes plus vifs remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens à remercier très chaleureusement Madame Z. SADAoui, Maître de Conférences à l'USTHB, qui m'a fait l'honneur d'examiner ce document et de faire partie du jury.*

*Ma gratitude va également à Monsieur D. ABDESSEMED, Maître de Conférences à l'USTHB, pour avoir accepté de participer au jury.*

*Je tiens à remercier messieurs K.Assami, A.Boumechhour, R.Ladji, chercheurs au CRAPC, qui m'ont aidée à la réalisation de ce travail, tout en leur exprimant mes profonds respects et reconnaissance.*

*J'exprime mes remerciements à tous mes collègues du C.R.A.P.C. et du Laboratoire, pour l'aide et l'atmosphère amicale qu'ils ont su créer et pour les encouragements qu'ils m'ont toujours manifestés.*

*Je souhaite également bon courage à tous mes collègues étudiants du Département du Génie de l'Environnement dans la poursuite de leur mémoire de magistère.*

## *Dédicaces*

---

*Je dédie ce travail à tous ceux qui oeuvrent pour que la parole de dieu soit la plus élevée.*

*À la mémoire de mes grands parents.*

*À mon époux Karim pour son soutien.*

*À ceux que j'ai de précieux, mes adorables grands parents et parents, qu' Allah les bénisse et les protège.*

*À ma chère belle famille, qui m'a toujours encouragée pour la réalisation de ce mémoire.*

*À mon fils Abderrahmane, et à mon adorable neveu Yahya, qu'Allah les protège.*

*À mes frères et sœurs, pour leurs encouragements et gentillesse continue.*

*À tous ceux qui partagent avec moi le sentiment le plus noble sur terre, à savoir l'amitié.*

## LISTE DES ABREVIATIONS

---

<b>Mn</b>	Manganèse
<b>Mo</b>	Molybdène
<b>mo</b>	Matière organique
<b>Nm<sup>3</sup></b>	Newton mètre cube
<b>NIST</b>	National institute of standards and technology
<b>OCDD</b>	Octachlorodibenzo-para-dioxine
<b>OMS</b>	Organisation mondiale de la santé
<b>Pb</b>	Plomb
<b>PCBs</b>	Polychlorobiphényle
<b>PCDFs</b>	Polychlorodibenzofuranes
<b>PCDDs</b>	Polychlorodibenzo-para-dioxine
<b>Pe</b>	Point d'ébullition
<b>Pf</b>	Point de fusion
<b>Pg</b>	Pico gramme
<b>Pg/g</b>	Pico gramme par gramme
<b>Pm</b>	Poids moléculaire
<b>POPs</b>	Polluant Organique persistant
<b>ppb</b>	Partie par billion
<b>ppm</b>	Partie par million
<b>S</b>	Soufre
<b>Se</b>	Sélénium
<b>SIM</b>	Selected Ion Monitoring
<b>Sn</b>	Etain
<b>TCDD</b>	Tetrachlorodibenzo-para-dioxine
<b>T/j</b>	Tonne par jour
<b>TEF</b>	Facteur d'équivalence de toxicité (Toxic Equivalent Factor)
<b>TIC</b>	Total Ion Current
<b>US-EPA</b>	Agence Américaine de Protection de l'Environnement
<b>V</b>	Vanadium
<b>Zn</b>	Zinc

## LISTE DES ABREVIATIONS

---

<b>AFSSA</b>	
<b>AFSCA</b>	Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments
<b>ADEME</b>	Agence Fédérale pour la Sécurité de la Chaîne Alimentaire
<b>Ag</b>	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'énergie
<b>As</b>	Argent
<b>ASE</b>	Arsenic
<b>Cd</b>	Extraction Accélérée par Solvant
<b>Cr</b>	Cadmium
<b>Co</b>	Chrome
<b>Cu</b>	Cobalt
<b>CE</b>	Cuivre
<b>CEE</b>	Communauté Européenne
<b>COVs</b>	Communauté Economique Européenne
<b>Cp</b>	Composés Organiques Volatils
<b>D</b>	Coefficient de partage octanol/eau
<b>Dv</b>	Densité
<b>F1</b>	Demi vie
<b>F2</b>	Fraction une
<b>F3</b>	Fraction deux
<b>Fe</b>	Fraction trois
<b>FID</b>	Fer
<b>FIMS</b>	Détecteur à Ionisation de Flamme
<b>CG/SM</b>	Flow Injection Mercury System
<b>CG/SMHR</b>	Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse.
<b>HAPs</b>	Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse à Haute Résolution
<b>HCB</b>	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
<b>HCH</b>	Hexachlorobenzène
<b>Hg</b>	Hexachlorocyclohexane
<b>hu</b>	Mercure
<b>IARC</b>	Humidité
<b>ICP-MS</b>	International Agency for Research on Cancer
<b>K</b>	Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif
<b>MATE</b>	Potassium
<b>Mg</b>	Ministère de l'Aménagement du Territoire de l'Environnement et du tourisme Magnésium

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

---

## SOMMAIRE

---

INTRODUCTION .....	1
--------------------	---

### PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

#### Chapitre I : Présentation des micropolluants étudiés

I.1	LES POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS (POPs) .....	2
I.1.1	LES DIOXINES .....	3
I.1.1.1	Définition et caractéristiques .....	3
I.1.1.2	Sources des dioxines .....	4
I.1.1.3	Comportement des dioxines .....	5
I.1.1.4	Toxicité des dioxines .....	6
I.1.1.4.A	Quantité toxique équivalente en dioxine (TEQ) .....	6
I.1.1.4.B	Impact des dioxines .....	7
I.1.1.5	Réglementation .....	10
I.1.1.6	Prévention et réduction des dioxines .....	11
I.1.2	LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAPs)...	13
I.1.2.1	Définition et caractéristiques .....	13
I.1.2.2	Source des HAPs .....	14
I.1.2.3	Toxicité des HAPs .....	16
I.1.2.4	Réglementation .....	16
I.1.2.5	Dépollution .....	17
I.2	LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV) .....	19
I.2.1	Définition et caractéristiques .....	19
I.2.2	Source des COV .....	19
I.2.3	Impact des COV sur la santé .....	20
I.2.4	Impact des COV sur l'environnement .....	20
I.2.5	Réglementation .....	21
I.2.6	Traitement des COV .....	21
I.3	LES <i>n</i> -ALCANES .....	22
I.3.1	Définition et caractéristiques .....	22
I.3.2	Sources des alcanes .....	22
I.3.3	Toxicité des alcanes .....	22

## SOMMAIRE

---

I.4	LES METAUX .....	23
I.4.1	Définition et caractéristiques .....	23
I.4.2	Sources des métaux .....	23
I.4.3	Toxicité des métaux .....	23
I.4.4	Dépollution .....	25

### Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1	Prélèvement .....	26
II.2	Extraction .....	26
II.2.1	La méthode de l'espace de tête .....	27
II.2.2	La méthode soxhlet .....	27
II.2.3	Extraction accélérée par solvants (Accelerated Solvent Extraction- (ASE)) ....	27
II.2.4	La minéralisation par attaque acide .....	28
II.3	Purification .....	28
II.4	Concentration .....	28
II.5	Analyse des composés organiques .....	29
II.5.1	Séparation par chromatographie en phase gazeuse .....	29
II.5.2	Détection et mesure .....	29
II.5.2.A	Détection par spectrométrie de masse (GC/MS).....	29
II.5.2.B	Détection par ionisation de flamme (FID) .....	31
II.6	Analyse des éléments métalliques .....	31
II.6.1	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) .....	31
II.6.2	Analyse par Flow injection mercury system (FIMS) .....	32

## DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE

### Chapitre III : Matrices étudiées

III	Matrices étudiées .....	33
III.1	Présentation des sites d'échantillonnage .....	33
III.1.1	Décharge de Boudouaou .....	33
III.1.2	Décharge d'Oued Smar .....	34
III.1.3	Décharge d'Ouled Fayet .....	34
III.2	Prélèvement .....	34

## SOMMAIRE

---

III.3	Détermination du taux d'humidité (% <i>hu</i> ) .....	34
III.4	Détermination du taux de la matière organique (% <i>MO</i> ) .....	35
III.5	Conclusion .....	35

### Chapitre IV : Recherche et mesure des polluants organiques

IV.1	Recherche et quantification des composés organiques volatils (COVs) .....	37
IV.1.1	Extraction et analyse .....	37
IV.1.2	Résultats et discussion .....	38
IV.2	Recherche des Polluants organiques persistants (POPs) .....	45
IV.2.1	Extraction .....	45
IV.2.2	Purification .....	45
IV.2.3	Analyse .....	46
IV.2.4	Résultats et discussion .....	47
IV.3	Identification et quantification des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) .....	54
IV.3.1	Extraction .....	54
IV.3.2	Analyse des HAPs .....	56
IV.3.3	Résultats et discussion .....	57
IV.4	Recherche des hydrocarbures aliphatiques ( <i>n</i> -Alcanes) .....	63
IV.4.1	Extraction .....	63
IV.4.2	Analyse .....	64
IV.4.3	Résultats et discussion .....	65
IV.5	Conclusion.....	68

### Chapitre V : Recherche et mesure des éléments métalliques

V	Recherche des éléments métalliques .....	69
V.1	Broyage .....	69
V.2	Minéralisation .....	69
V.3	Analyse .....	70
V.3.1	Analyse de l'ensemble des éléments métalliques .....	70
V.3.1.1	Résultats et discussion .....	70
V.3.2	Analyse du mercure .....	73
V.3.2.1	Résultats et discussion .....	74
V.4	Conclusion.....	74

## SOMMAIRE

---

CONCLUSION GENERALE .....	75
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	76

## LISTE DES FIGURES

---

### Chapitre I

Figure 1 : Représentation de la structure chimique des composés PCDDs et PCDFs ..... 3

### Chapitre II

Figure 2 : Principe et composantes de l'Accelerated Solvent Extractor (ASE) ..... 28

Figure 3 : Modélisation du couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse. 30

Figure 4 : Schéma de principe de fonctionnement d'un ICP-MS..... 32

### Chapitre III

Figure 5 : Décharge de Boudouaou ..... 33

### Chapitre IV

Figure 6 : Chromatogramme de l'échantillon de sol de la décharge de Boudouaou obtenu par le couplage CG/SM lié au Head Space ..... 38

Figure 7 : Chromatogramme de l'échantillon de cendres de la décharge de Boudouaou obtenu par le couplage CG/SM lié au Head Space ..... 38

Figure 8 : Chromatogramme de l'échantillon de Sol de la décharge d'Oued Smar obtenu par le couplage CG/SM lié au Head Space ..... 39

Figure 9 : Chromatogramme de l'échantillon de Sol de la décharge d'Ouled Fayet obtenu par le couplage CG/SM lié au Head Space ..... 39

Figure 10 : Courbe d'étalonnage du Benzène ..... 41

Figure 11 : Courbe d'étalonnage du Toluène ..... 41

Figure 12 : Courbe d'étalonnage du Chlorobenzène ..... 41

Figure 13 : Courbe d'étalonnage de l'Ethylbenzène..... 41

Figure 14 : Courbe d'étalonnage du p-Xylène ..... 41

Figure 15 : Courbe d'étalonnage du Styrène ..... 41

Figure 16 : Courbe d'étalonnage de l' o-Xylène ..... 42

Figure 17 : Courbe d'étalonnage du 1,2-Dichlorobenzene ..... 42

Figure 18 : Histogramme de la concentration totale des COV présents dans les sites étudiés .... 43

Figure 19 : Purification sur colonne de silice multicouche ..... 45

Figure 20 : Chromatogramme de l'extrait des cendres de Boudouaou, fraction F1 ..... 47

Figure 21: Chromatogramme de l'extrait de sol de Boudouaou, fraction F2 ..... 50

Figure 22 : Chromatogramme de l'extrait des cendres de Boudouaou, fraction F3 ..... 50

## LISTE DES FIGURES

---

Figure 23 : Chromatogramme de la fraction F3 des cendres de Boudouaou .....	51
Figure 24 : Spectre de masse du pic de (2,3,7,8-TCDD) détecté dans la fraction F3 des cendres de Boudouaou .....	51
Figure 25 : Chromatogramme de l'étalon 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxine .....	52
Figure 26 : Spectre de masse du pic de référence (2,3,7,8-TCDD) .....	52
Figure 27 : Extracteur à Solvant Accéléré, utilisé (ASE 200, Dionex ) .....	54
Figure 28 : Concentrateur utilisé (TurboVap II Zymark) .....	55
Figure 29 : Profil chromatographique du mélange d'étalon des 16 HAPs .....	57
Figure 30 : Profil chromatographique des HAPs de l'échantillon de cendres de Boudouaou ..	57
Figure 31 : Profil de l'histogramme de distribution des HAPs pour chaque site .....	60
Figure 32 : Histogramme des concentrations totales des HAPs .....	61
Figure 33 : Chromatogramme de l'échantillon du sol de Boudouaou analysé par CPG/FID ...	65
Figure 34 : Histogramme des concentrations totales des <i>n</i> -alcanes .....	67

### Chapitre V

Figure 35 : L'appareil de minéralisation utilisé .....	70
Figure 36 : Histogramme des concentrations de certains métaux toxiques présents dans les sites étudiés .....	72

## **LISTE DES TABLEAUX**

---

### **Chapitre I**

Tableau 1 : Classement des POPs .....	2
Tableau 2 : Répartition des congénères des PCDDs/Fs en fonction du nombre d'atome de chlore ...	3
Tableau 3 : Facteurs d'équivalence de toxicité des 17 congénères de PCDDs/Fs considérés comme toxiques .....	7
Tableau 4 : Quelques catastrophes dues à la contamination par la dioxine .....	9
Tableau 5 : Teneurs maximales pour les dioxines dans certaines denrées alimentaires .....	10
Tableau 6 : Réduction des émissions à la source .....	11
Tableau 7 : Réduction par le traitement des effluents .....	12
Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques des HAPs .....	14
Tableau 9 : Valeurs de quelques indices moléculaires caractérisant l'origine des HAPs .....	15
Tableau 10 : Valeurs limites de quelques HAPs .....	17
Tableau 11 : Teneurs limites de quelques composés organiques volatils .....	21
Tableau 12 : Classement de quelques métaux d'après leur toxicité .....	24
Tableau 13 : Teneur limite et effets de certains métaux .....	24

### **Chapitre III**

Tableau 14 : Prise d'essai pour déterminer le taux d'humidité des matrices étudiées.....	34
Tableau 15 : Teneur en eau des matrices étudiées .....	35
Tableau 16 : Prise d'essai pour déterminer le taux de matière organique .....	36
Tableau 17 : Taux de la matière organique des matrices étudiées .....	36

### **Chapitre IV**

Tableau 18 : Prise d'essai pour l'analyse des COV .....	37
Tableau 19 : Caractéristiques techniques et paramètres analytiques utilisés .....	37
Tableau 20 : Temps de rétention en minutes des COV retrouvés .....	40
Tableau 21 : Concentration des COV présents dans les décharges étudiées .....	42
Tableau 22 : Valeurs des normes pour le sol en µg/g .....	44
Tableau 23 : Conditions analytiques de l'analyse par CG/SMHR .....	46
Tableau 24 : Identification des composés de la fraction F1.....	48-49
Tableau 25 : Identification de la dioxine détectée dans les échantillons de Boudouaou .....	53
Tableau 26 : Prises d'essai pour l'extraction des HAPs par l'ASE .....	54
Tableau 27 : Conditions d'extractions des HAPs par l'ASE .....	55

## LISTE DES TABLEAUX

---

Tableau 28 : Conditions analytiques de l'analyse des HAPs par CG/SM .....	56
Tableau 29 : Identification des HAPs présents dans les sites étudiés .....	58
Tableau 30 : Quantification des 16 HAPs présents dans les matrices étudiées .....	59
Tableau 31 : Limite des concentrations totales en HAPs dans le sol .....	62
Tableau 32 : Prise d'essai pour l'extraction des <i>n</i> -Alcanes par l'ASE .....	63
Tableau 33 : Conditions d'extraction des <i>n</i> -Alcanes par l'ASE .....	63
Tableau 34 : Conditions analytiques utilisées pour les <i>n</i> -alcanes .....	64
Tableau 35 : Temps de rétention des <i>n</i> -alcanes identifiés .....	66
Tableau 36 : Concentrations totales des <i>n</i> -alcanes détectés dans les sites étudiés .....	67

### **Chapitre V**

Tableau 37 : Prise d'essai destinée à la minéralisation .....	69
Tableau 38 : Identification et quantification des métaux présents dans les échantillons analysés ..	71
Tableau 39 : Valeurs des normes pour le sol d'une zone d'habitats et de services publics .....	73
Tableau 38 : Concentration du mercure .....	74

# *Introduction générale*

## INTRODUCTION

---

Notre planète connaît une pollution toujours croissante de l'environnement due essentiellement aux activités humaines. Pour cette raison, la connaissance des divers produits toxiques responsables de cette contamination et de leur mode d'action revêt une importance de plus en plus grande. Parmi les principaux contaminants de l'environnement, les polluants organiques persistants (POPs) sont considérés parmi les plus dangereux. Ces derniers sont particulièrement préoccupants parce qu'ils peuvent se retrouver dans nos aliments, se bioaccumuler dans nos tissus et avoir des impacts significatifs sur la santé humaine et l'environnement, même à de faibles concentrations. Ces polluants font partie d'un groupe de substances chimiques qui ont été produites intentionnellement ou non et introduites dans l'environnement depuis des dizaines d'années.

La contamination des sols par les polluants organiques, et par certains métaux a fait l'objet de nombreuses études. Pour bien caractériser cette contamination chimique et pour étudier et comprendre ses conséquences, il est nécessaire d'utiliser des méthodes analytiques avancées permettant l'identification et la quantification des composés chimiques dans tous les compartiments de l'environnement.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la contamination du sol des décharges par certains polluants organiques et par certains métaux.

Notre étude comporte deux parties :

- ✓ La première partie vise grâce à une étude bibliographique, à présenter les principales caractéristiques des polluants abordés au cours de ce travail. Cette synthèse portera essentiellement sur les différents procédés d'extraction à partir des échantillons de sol, les techniques d'analyse mises en œuvre, ainsi que les différents modes de prévention et de dépollution des contaminants étudiés.
- ✓ La seconde partie comportera la description des expériences réalisées en vue de la recherche et la mesure des micropolluants présents dans les cendres et dans les sols prélevés dans trois décharges d'Algérie. De plus, notre étude présentera l'utilisation des méthodes analytiques fiables et éprouvées, permettant l'identification et la détermination des niveaux des composés recherchés dans les échantillons étudiés.

## *Partie théorique*

# *Chapitre I*

## *Présentation des micropolluants étudiés*

## I.1- LES POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS (POPs)

De tous les polluants rejetés dans l'environnement chaque année du fait des activités de l'homme, les polluants organiques persistants, ou POPs, sont parmi les plus dangereux. Les POPs sont des substances chimiques organiques, qui, à des degrés divers, résistent à la dégradation photolytique, biologique et chimique. Ils sont souvent halogénés et se caractérisent par une faible solubilité dans l'eau et une solubilité élevée dans les lipides, ce qui entraîne leur bioaccumulation dans les tissus adipeux. Ils sont également semi-volatils, ce qui leur permet de se déplacer sur de longues distances dans l'atmosphère avant de se déposer [1]. Etant donné l'impact planétaire de ces polluants, deux textes internationaux récents visent ces polluants (le [protocole d'Aarhus](#) signé en juin 1998 et la [convention de Stockholm](#) signée en mai 2001) et ont établi une première liste nominative de POPs. Les substances qui font partie de ces listes se répartissent en trois catégories et se résument dans le tableau 1.

**Tableau 1** : Classement des POPs

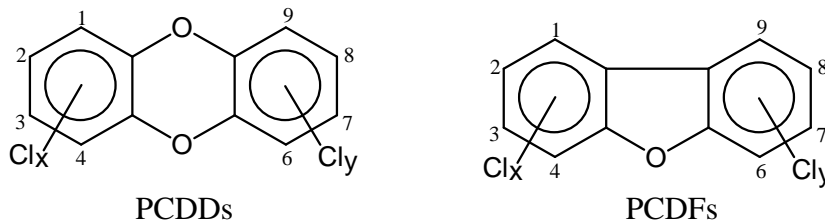
Catégorie	Nom	Particularité
<b>Substances produites non intentionnellement par des activités humaines</b> (sous-produit de réaction)	<b>Dioxines</b>	Sous-produit de combustion ou d'autres procédés industriels.
	Furannes	
	<b>Hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAPs)</b>	
	Hexachlorobenzène (HCB)	
<b>Substances issues de la fabrication et de l'utilisation de produits chimiques</b>	Polychlorobiphényles (PCBs)	Utilisés comme isolant électrique, fluide caloporteur, additif dans les peintures et plastiques.
	Hexachlorocyclohexane (HCH)	Produit intermédiaire de l'industrie chimique
	Hexachlorobenzène (HCB)	Utilisé dans la fabrication de munitions et de caoutchouc
<b>Substances issues de l'utilisation de pesticides</b>	Hexachlorobenzène (HCB)	Fongicide
	Endrine	Insecticides
	Aldrine	
	Dieldrine	
	Toxaphène	
	Mirex	
	Chlordane	
	Chlordécone	
	Heptachlore	
	DDT	
	Lindane	

## I.1.1- LES DIOXINES

### I.1.1.1- Définition et caractéristiques

- D'un point de vue environnemental, les dioxines font partie des douze POPs ou polluants organiques persistants. Elles constituent les plus redoutables contaminants de la biosphère. Elles ont été responsables de la mort de nombreuses personnes lors de la catastrophe de Seveso (Italie). 35000 bovins et chevaux sont morts après avoir consommé du fourrage contaminé par la dioxine. Bien que l'accident de Seveso date de 1976, la dioxine ne disparaîtra définitivement du sol que d'ici 2040 [2].
- Chimiquement, le terme « dioxines » désigne deux familles de 210 composés aromatiques tricycliques halogénés : les polychlorodibenzo - *para* - dioxines ( PCDDs : dioxines ) et les polychlorodibenzofuranes(PCDFs : furanes).

Les PCDDs sont constitués de deux noyaux benzéniques interconnectés par deux atomes d'oxygène tandis que les PCDFs se différencient des PCDDs par la présence d'un seul atome d'oxygène dans le cycle central (Figure 1). Le contenu en chlore de ces molécules peut varier de 1 à 8 atomes. Il existe 75 isomères de PCDDs et 135 isomères de PCDFs qui se distinguent par le nombre et la position des atomes de chlore. Ces différents congénères, sont dénombrés dans le tableau (2) [3, 4, 5].



**Figure 1** : Représentation de la structure chimique des composés PCDDs et PCDFs

**Tableau 2** : Répartition des congénères des PCDDs/Fs en fonction du nombre d'atomes de chlore.

Nombre d'atomes de chlore	Nombre d'isomères de PCDDs	Nombre d'isomères de PCDFs	Nombre de 2,3,7,8-dioxines	Nombre de 2,3,7,8-furanes
1	2	4	-	-
2	10	16	-	-
3	14	28	-	-
4	22	38	1	1
5	14	28	1	2
6	10	16	3	4
7	2	4	1	2
8	1	1	1	1
<b>Nombre d'isomères</b>	<b>75</b>	<b>135</b>	<b>7</b>	<b>10</b>
			<b>17</b>	

Comme pour n'importe quel composé, il est important de connaître pour les PCDD/Fs les propriétés physico-chimiques qui peuvent influencer leur analyse. Les PCDD/Fs sont des composés chimiquement très stables qui se décomposent thermiquement à des températures de l'ordre de 800 à 1000°C. Ce sont des composés très persistants, pour la tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine (TCDD) par exemple, sa demi-vie dans le sol est de 10 à 12 ans. Cette persistance confère à ces composés les propriétés nécessaires pour être bioconcentrés dans les organismes.

Ils sont lipophiles, peu ou non polaires. Ils sont donc peu ou pas solubles dans l'eau et ceci se traduit par des coefficients de partage octanol-eau (Kow) élevés. Le caractère lipophile de ces composés augmente avec le nombre d'atomes de chlore alors que leur volatilité décroît. De plus, ces molécules présentent une forte tendance à s'adsorber à la surface de particules solides. Ces propriétés physico-chimiques favorisent leur transport sur de longues distances, ainsi ces composés ont été détectés entre autres dans les organismes de l'Arctique [1,6].

### **I.1.1.2- Sources des dioxines**

Les PCDD/Fs ne sont pas des produits de synthèse volontaire, ils n'ont jamais présenté une quelconque utilité. Ces composés sont libérés dans l'environnement à de très faibles doses à partir de divers processus naturels et anthropogéniques. Les dioxines peuvent pénétrer dans l'environnement par suite de la production de pesticides et d'autres substances chlorées [1]. Ils existent en tant que produits secondaires formés lors de réactions de synthèse de produits chimiques chlorés (tels que le chlorobenzène, le chlorophénol et le 2,4,5-trichlorophénol) qui entrent dans la synthèse des herbicides et peuvent donner naissance à la TCDD. De même, le pentachlorophénol, utilisé dans la conservation du bois, est à même de produire de l'octa-chlorodibenzo-*p*-dioxine (OCDD) [7, 8, 9]. Certains polychlorobiphényles (PCBs) sont quant à eux des sources potentielles de furanes, formés par pyrolyse [10].

Une autre voie de formation des dioxines concerne plus particulièrement les processus d'incinération des déchets domestiques (surtout les matières plastiques), des déchets hospitaliers et plus généralement tous les procédés faisant intervenir une étape de combustion, tels que la production de fer et d'acier, la combustion du mazout, du diesel, des combustibles agricoles et de l'huile de chauffage, le chauffage au bois (surtout le bois traité), la production d'électricité, la fumée du tabac, ou encore les causes naturelles, comme les feux de forêt et les éruptions volcaniques [11,12].

### I.1.1.3- Comportement des dioxines

La grande stabilité des dioxines et leur caractère lipophile les prédisposent à une longue persistance dans l'environnement ainsi qu'à une bioaccumulation dans les chaînes trophiques [13]. L'être humain et tous les compartiments de l'environnement (air, sols, végétaux et animaux) cités ci-dessous sont contaminés, à des divers degrés, par les dioxines.

**Air :** La plupart des dioxines s'introduisent dans l'environnement par l'air. Ces molécules présentes dans l'air peuvent se fixer sur de petites particules et ainsi parcourir des distances considérables dans l'atmosphère.

**Sols :** La contamination des sols se fait essentiellement par dépôt des particules atmosphériques. La concentration en dioxines dans les sols dépend de la présence dans le voisinage de sources potentielles telles qu'un incinérateur. Les dioxines sont très persistantes dans les sols (environ 10 ans pour le 2,3,7,8-TCDD) et se concentrent dans leur partie superficielle (généralement dans les 10 cm situés au dessous de la surface). En effet, la migration verticale des dioxines dans les sols est très faible, du fait de leur forte affinité pour les colloïdes du sol. Pour la même raison, le transfert du sol vers les végétaux par voie racinaire semble très limité, sauf certaines exceptions éventuelles comme les cucurbitacées. Les concentrations observées dans des échantillons de sols non contaminés sont de l'ordre de grandeur du picogramme (pg) TEQ/g de sol. Les teneurs en dioxines dans les sols dits industriels peuvent quant à eux atteindre des valeurs cent fois supérieures [14].

**Végétaux et animaux :** Un compartiment de l'environnement particulièrement riche en dioxines est représenté par les animaux [15]. Quatre-vingt dix pour cent de l'exposition de l'homme aux dioxines se fait par l'entremise des aliments [16]. La viande, les produits laitiers et le poisson contiennent des concentrations plus élevées de dioxines que les fruits, les légumes et les céréales. Les plantes aquatiques microscopiques et les animaux qui vivent dans l'eau contaminée par certains déchets industriels absorbent des dioxines et des furanes dans leurs tissus. Les matières toxiques s'accumulent ensuite dans les tissus des poissons qui se nourrissent de ces plantes et de ces animaux. À leur tour, les oiseaux aquatiques peuvent consommer des poissons contaminés.

**L'être humain :** Les humains, quant à eux, peuvent être exposés aux dioxines et aux furanes en consommant des poissons, des oiseaux ou autres aliments contaminés [17].

Dans **l'organisme humain**, les dioxines se fixent d'abord dans le foie et les muscles, puis sont redistribuées dans les tissus graisseux et la peau. Leur élimination se fait par les selles et le lait maternel. Le temps mis par l'organisme pour éliminer 50% des dioxines accumulées (demi-vie) est en moyenne de 7 ans [18].

### I.1.1.4- Toxicité des dioxines

#### I.1.1.4.A- Quantité toxique équivalente en dioxine (TEQ)

Parmi les 210 composés de PCDDs/Fs, seuls 17 congénères (7 PCDDs et 10 PCDFs, voir tableau 2 et 3) substitués aux quatre positions latérales 2, 3, 7, et 8 sont considérés comme les congénères les plus toxiques et le 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine (2,3,7,8-TCDD) est reconnue comme le plus toxique d'entre eux. C'est la molécule tristement célèbre depuis l'accident de l'usine ICMESA à Seveso en 1976, dont elle porte le nom de 'dioxine de Seveso' [19,20].

Chacun des 17 congénères présente une toxicité différente. C'est la raison pour laquelle la charge toxique liée aux dioxines définie en masse équivalente toxique ou **TEQ** (**TEQ**: Toxic Equivalent Quantity), n'est pas exprimée comme une simple somme des concentrations des 210 congénères mais comme étant une somme des concentrations des 17 congénères toxiques pondérées d'un "facteur d'équivalence de toxicité" (**TEF** : Toxic Equivalent Factor).

La concentration en dioxines / furannes se calcule donc de la façon suivante :

$$TEQ = \sum_{i=1}^n (C_{Congénère_i} \cdot TEF_i) \dots \dots \dots [4]$$

A chaque congénère est ainsi attribué un coefficient de toxicité (TEF) qui a été estimé en comparant l'activité du composé considéré à celle du composé ayant la plus grande toxicité (le 2,3,7,8-TCDD). Ces TEFs sont considérés comme des outils de gestion du risque; à titre d'exemple, le 2,3,7,8-TCDF est considéré environ dix fois moins toxique que le 2,3,7,8-TCDD à la suite d'essais sur les animaux, donc son TEF est égal à 0,1 [1]. Les valeurs des TEFs - OMS établis pour l'évaluation des risques pour les êtres humains, fondés sur les conclusions de la réunion de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) tenue à Stockholm (Suède), du 15 au 18 juin 1997, sont présentées dans le tableau 3 [21].

**Tableau 3 :** Facteurs d'équivalence de toxicité des 17 congénères de PCDDs/Fs considérés comme toxiques.

Groupe	Congénère	NATO TEF	OMS TEF
PCDDs (7)	2,3,7,8-TCDD	1,00	1,00
	1,2,3,7,8-PeCDD	0,50	1,00
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,10	0,10
	1,2,3,6,7,8- HxCDD	0,10	0,10
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,10	0,10
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01
	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0,001	0,0001
PCDFs (10)	2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05
	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01
	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0,001	0,0001
<b>Abréviation utilisées :</b> T=Tétra; Pe=Penta; Hx=Hexa; Hp=Hepta; O=Octa; CDD=Chlorodibenzodioxine; CDF=Chlorodibenzofurane			

#### I.1.1.4.B- Impact des dioxines

Les dioxines et les furannes possèdent des propriétés qui peuvent accroître les risques pour l'environnement et pour nous-mêmes. Il s'agit notamment de celles qui suivent.

##### Persistence:

Bon nombre de dioxines et de furannes résistent à la dégradation biologique et chimique et ils subsistent donc dans l'environnement pendant de nombreuses années.

##### Bioaccumulation

Certains PCDDs/Fs absorbés par un organisme vivant ne sont pas éliminés facilement. Cela signifie qu'ils peuvent s'accumuler dans l'organisme, surtout dans les tissus adipeux [17].

Les données permettant d'estimer la toxicité humaine sont de deux types : d'une part les études expérimentales menées sur les animaux et d'autre part les données épidémiologiques relatives aux expositions professionnelles ou accidentelles telles que celle de Seveso.

Les informations recueillies **chez les animaux** de laboratoire exposés au 2,3,7,8-TCDD indiquent que ces animaux ont subi les effets nocifs suivants :

- ✓ perte progressive de poids (*wasting syndrome*) ;
- ✓ hémorragies gastro-intestinales ;
- ✓ lésions hépatiques ;

- ✓ modification de la fonction sanguine ;
- ✓ dépression de l'immunité humorale ;
- ✓ effets sur la reproduction et le développement ;
- ✓ affection dermatologique connue sous le nom de chloracné ;
- ✓ effets cancérogènes [22, 23].

Bien que le 2,3,7,8-TCDD ne soit pas mutagène, l'*US-Environmental Protection Agency* (US-EPA) la qualifie de « plus puissant cancérogène connu ». Le Centre International de Recherche sur le Cancer (IARC) estime quant à lui qu'il existe une « évidence suffisante » pour une activité cancérogène du 2,3,7,8-TCDD chez l'animal [3, 24].

**Chez l'homme**, les données les plus importantes viennent des études épidémiologiques concernant les travailleurs des usines produisant des chlorophenoxy-herbicides ou des chlorophénols contaminés par des dioxines, et d'autre part du suivi de la population de Seveso qui fut exposée au 2,3,7,8-TCDD suite à l'accident de l'usine ICMESA productrice de trichlorophénol.

Les effets observés dans ces populations sont :

- ✓ chloracné
- ✓ élévation transitoire des enzymes hépatiques ;
- ✓ maladies cardiovasculaires ;
- ✓ modification des taux de lipides sanguins ;
- ✓ diabète ;
- ✓ modifications de la fonction thyroïdienne ;
- ✓ effets neurologiques ou neuropsychologiques.
- ✓ léger retard de développement et altération de la fonction thyroïdienne chez des enfants exposés *in utero* à des concentrations de l'ordre de l'exposition environnementale [3,25].

La dioxine de Seveso est la seule dioxine reconnue cancérogène pour l'homme, d'après le Centre international de recherche sur le cancer (IARC). Certaines catastrophes engendrées par la contamination à la dioxine, se résument dans le tableau 4 [26].

**Tableau 4 : Quelques catastrophes dues à la contamination par la dioxine**

Année	Lieu	Cause	Conséquences
<b>1949</b>	Nitro (Virginie, USA) Société Monsanto	Production de l'herbicide 2,4,5-T (acide 2,4,5 - trichlorophénoxyacétique).	125 ouvriers atteints (chloracné)
<b>1953</b>	Ludwigshafen (Allemagne) usines BASF	Production de 2,4,6 - trichlorophénol (herbicide, fongicide et conservateur du bois)	Sur 250 ouvriers atteints, la moitié présente une chloracné. <u>25 ans plus tard</u> : apparition de cancers à des taux supérieurs aux prévisions.
<b>1968</b>	Royaume Uni Société « Coalite Chemicals »	Production de l'herbicide 2,4,5-T (acide 2,4,5 - trichlorophénoxyacétique).	Une personne décède à la suite de l'explosion du réacteur. 80 personnes sont atteintes de chloracné.
	Yusho (Japon)	Huile contaminée par des dioxines	Intoxication collective : chloracné, fatigue, maux de tête, vertiges, amaigrissement, les nouveaux-nés des mères exposées étaient hypotrophiques.
<b>1962 - 1971</b>	Vietnam	Usage de défoliants dérivés de l'acide phénoxyacétique à des fins militaires par l'armée américaine.	<u>Destruction de</u> : 1.434.000 ha de forêts, 230.000 ha de cultures <u>25 ans après</u> : - Aucune trace de régénération des forêts détruites. <u>A la fin des années 70</u> : - Premières manifestations d'atteintes à la santé des vétérans de l'armée américaine : cancers, chloracné, handicaps touchant leurs enfants. - Chez les autochtones vivant dans les zones défoliées : troubles pathologiques, anomalies congénitales, hépatites chroniques, hépatocarcinomes.
<b>1984</b>	<b>Bhopal Inde</b>	Explosion d'un réservoir d'une usine de production de pesticides	15 000 personnes mouraient de brûlures et d'intoxication.

### I.1.1.5- Réglementation

Les dioxines n'étant pas synthétisées intentionnellement, il n'existe donc pas, de réglementation concernant leur utilisation. Les réglementations concernent d'une part les émissions de certaines sources telles que les incinérateurs de déchets ménagers et d'autre part les concentrations rencontrées dans les denrées alimentaires.

Dans les années quatre vingt dix, la réglementation Européenne (94/67/CE) a fixé à 0,1 ng/m<sup>3</sup> la valeur limite des dioxines émises dans l'atmosphère par les usines d'incinération de déchets ménagers [6].

Le règlement (CE) n° 199/2006 de la commission du 3 février 2006 publié au journal officiel de l'Union européenne, a fixé des teneurs maximales pour les dioxines dans les denrées alimentaires [27]. Ces teneurs sont citées dans le tableau 5 ci-dessous :

**Tableau 5** : Teneurs maximales pour les dioxines dans certaines denrées alimentaires

<b>Denrées Alimentaires</b>	<b>Teneurs maximales Somme des dioxines et furanes (OMS-PCDD/F-TEQ)</b>
1/ Viande et produits à base de viande provenant: – de ruminants (bovins, ovins) (*) – de volailles et de gibier d'élevage	3,0 pg/g de graisses 2,0 pg/g de graisses (*) 6,0 pg/g de graisses (*)
2/ Foie et produits dérivés provenant d'animaux terrestres	
3/ Chair musculaire de poisson et produits de la pêche et produits dérivés, à l'exception de l'anguille	4,0 pg/g de poids frais
4/ Chair musculaire d'anguille et produits dérivés	4,0 pg/g de poids frais
5/ Lait et produits laitiers, y compris matière grasse butyrique	3,0 pg/g de graisses (*)
6/ Oeufs de poule et ovoproduits	3,0 pg/g de graisses (*)
7/ Graisses d'animaux mixtes	
8/ Huiles et graisses végétales	2,0 pg/g de graisses
9/ Huile marine (huile de chair de poisson, huile de foie de poisson et huiles d'autres organismes marins destinées à l'alimentation humaine)	0,75 pg/g de graisses 2,0 pg/g de graisses

(\*) Les teneurs maximales ne s'appliquent pas aux denrées alimentaires contenant < 1 % de graisses.

### I.1.1.6- Prévention et réduction des dioxines

Il est désormais nécessaire de développer et de mettre en œuvre les technologies de prévention et de réduction des émissions des dioxines et des furanes. Les pouvoirs publics ont mis en œuvre d'importants programmes de réduction des contaminants dans l'environnement et de l'exposition humaine aux dioxines et aux furanes :

- ✓ ils ont adopté des règlements sur le contrôle de ces polluants dans les effluents des usines de pâtes et papiers. Ces règlements interdisent l'utilisation de certains produits qui contiennent des précurseurs des PCDDs/Fs.
- ✓ ils ont élaboré des codes de recommandations techniques afin d'empêcher les entreprises de traitement de bois de contaminer l'environnement.
- ✓ Ils mènent ou subventionnent des recherches sur les PCDDs/Fs afin d'accroître la compréhension de leur formation, de leur comportement environnemental et de leurs effets sur l'environnement et sur l'être humain.

Les autres mesures comprennent l'évaluation et le nettoyage des sites contaminés aux dioxines et aux furanes, l'imposition de mesures de lutte antipollution très stricte dans les nouveaux incinérateurs et la mise en œuvre des stratégies d'épuration des effluents industriels et municipaux.

**Tableau 6** : Réduction des émissions à la source

<b>Optimisation des conditions de combustion</b> (température, temps de séjour, turbulence, taux d'oxygène). Les émissions sont dues à des combustions incomplètes.
<b>Contrôle des matières entrant dans le process</b> , vu que la génération de dioxines peut se produire à partir de carbone, de chlore et d'oxygène sous n'importe quelle forme chimique en présence de catalyseurs métalliques.
L'ajout d' <b>inhibiteurs</b> dans le procédé permettant d'éviter la formation de dioxines/furanes.
L'utilisation éventuelle de <b>post-combustion</b> et l'utilisation d'un <b>refroidissement rapide</b> des gaz à des températures inférieures à 250°C afin d'éviter la fenêtre de température favorable à la reformation de dioxines/furanes (250°C-400°C).

Ces actions de réduction à la source sont des conditions nécessaires mais pas toujours suffisantes pour éviter des émissions jugées importantes. Un traitement complémentaire des effluents est très souvent nécessaire (Tableau 7).

**Tableau 7 : Réduction par le traitement des effluents**

<b>Traitement</b>	<b>Application réalisée</b>	<b>Résultats</b>
Adsorption sur charbon actif	Usine d'incinération d'ordures ménagères (UIOM de Colmar, France).	L'injection de 350 g de charbon actif par tonne d'ordures ménagères incinérées permet d'atteindre des concentrations en dioxines comprises entre 0,004 et 0,024 ng TEQ/Nm <sup>3</sup> , bien inférieures au seuil réglementaire (0,1 ng TEQ/Nm <sup>3</sup> ) [28].
Adsorption sur lits fixes de coke de lignite	Société de recyclage et de valorisation de déchets (RECYTECH - France)	Réduction des émissions de PCDDs/Fs de 205 g TEQ/an à un niveau inférieur à 0,75 g TEQ / an [29].

Les dioxines / furanes étant présents à l'état gazeux mais aussi à l'état particulaire (dans le cas de l'incinération, 80% des dioxines en sortie de chaudière sont sous forme particulaire), un dépoussiérage efficace (en particulier par des filtres à manches) aura un impact significatif sur les émissions de ces polluants.

## **I.1.2- LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAPs)**

### **I.1.2.1- Définition et caractéristiques**
















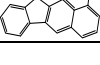
Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont des composés organiques constitués de deux ou de plusieurs cycles aromatiques (2 à 10) non substitués et condensés [30]. Ces composés font partie des 12 POPs ou polluants organiques persistants. Le nombre théorique des HAPs susceptibles d'exister s'élève à plus de 1000 (NIST, 2002). Parmi ces HAPs, 16 d'entre eux (Tableau 8) sont considérés comme polluants prioritaires, ils sont couramment surveillés dans l'environnement selon les recommandations de l'Agence Américaine de protection de l'Environnement (Environmental Protection Agency, US-EPA).

En général, les HAPs se divisent en deux groupes : ceux à faible poids moléculaire (2 à 3 noyaux benzéniques) et ceux à poids moléculaire élevé (plus de 3 noyaux benzéniques).

Excepté le naphthalène, les HAPs sont peu volatils et se présentent à l'état pur sous forme de solide ou de liquide plus ou moins visqueux [30, 31, 32].

Les caractéristiques communes de ces composés sont : des points de fusion et d'ébullition élevés, une faible solubilité dans l'eau [33]. Cette dernière diminue lorsque le poids moléculaire augmente. Les HAPs présentent également des coefficients de partage octanol/eau très élevés (plus le coefficient est élevé, moins le composé est soluble dans l'eau et plus son affinité pour les lipides est élevée). Ces composés sont donc lipophiles et solubles dans de nombreux solvants organiques. Ainsi, ils sont potentiellement bioaccumulés et concentrés dans les sédiments et les sols. La persistance des HAPs augmente avec le nombre de cycles de la molécule. Par exemple, le naphthalène et les composés de faible poids moléculaire, étant plus solubles et plus volatiles sont peu persistants et donc peu bioaccumulables [34]. En revanche, les composés de poids moléculaires élevés sont très persistants et par conséquent bioaccumulables. Par exemple, la demi-vie dans les sols (tableau 8) du benzo[k]fluoranthène est de plusieurs années (2 à 6 ans) alors que celle du fluoranthène est de 1 à 2 mois [30].

**Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques des HAPs**

Composé	Structure	Pm	S	Pf	Pe	D	Cp	Dv
Naphtalène (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )		128	31,7	80	218	1,02	3,37	20-50 j
Acénaphthylène (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> )		154	-	-	265	0,899	-	-
Acénaphthène (C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> )		154	-	-	279	1,024	-	-
Fluorène (C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> )		166	1,68	114	298	1,2	4,18	30-60 j
Phénanthrène (C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> )		178	1,0	101	338	1,18	4,46	2-200 j
Anthracène (C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> )		178	0,045	215	340	1,25	4,5	2-20 m
Fluoranthène (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> )		202	0,206	107	384	1,20	4,9	1-2 m
Pyrène (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> )		202	0,132	151	396	1,27	4,88	1-5 a
Benzo[a]anthracène (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> )		228	0,0094	435	438	1,27	5,63	1-3 a
Chrysène (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> )		228	0,0018	258	441	1,27	5,63	1-3 a
Benzo[b]fluoranthène (C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> )		252	0,0015	167	487	1,27	6,04	1-2 a
Benzo[k]Fluoranthène (C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> )		252	0,0080	217	481	-	6,21	2-6 a
Benzo[a]pyrène (C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> )		252	0,0016	178	496	1,35	6,06	2-20 m
Dibenzo[ah]anthracène (C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> )		278	0,0050	263	498	1,28	6,86	1-2 a
Benzo(ghi)pérylène (C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> )		268	0,0007	278	500	1,3	6,78	1-2 a
Indéno(1,2,3-cd)pyrène (C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> )		276	0,0002	164	505	1,07	6,58	1-2 a

Pm= poids moléculaire (g/mole), S=solubilité dans l'eau à 25°C (en mg/l), Pf=point de fusion (en °C)  
Pe=point d'ébullition (en °C), D=densité, Cp=coefficient de partage octanol/eau (log K<sub>ow</sub>), Dv=demi-vie dans les sols (j=jours, m=mois, a=années) [35, 36, 37].

### I.1.2.2- Source des HAPs

Les HAPs sont en général présents dans l'environnement sous forme de mélanges.

Ils ont trois origines :

- la plus importante est la **source pyrolytique** qui correspond à la combustion incomplète de la matière organique à haute température,
- la seconde est **pétrogénique**, elle correspond à tous les déversements de pétrole dans l'environnement (naturels ou anthropiques),

- enfin la dernière, moins importante, est la diagenèse précoce, processus qui transforme les dépôts sédimentaires et les roches en pétrole [38,39].

Les apports en HAPs dans l'environnement résultent de phénomènes naturels (feux de forêts, éruptions volcaniques ou fuites de réserves naturelles de pétrole), mais surtout d'activités humaines, comme l'incinération des déchets, la combustion des matières fossiles (charbon, fuel, pétrole, gaz naturel) ou du bois (sources pyrolytiques) ou encore le déversement de pétrole lors de son exploitation, de son transport ou lors des opérations de dégazage (sources pétrogéniques). Les HAPs se trouvent dans les gaz d'échappement des véhicules automobiles et les constituants d'aérosols solides qu'ils contiennent - dans les moteurs diesels plus que dans les moteurs à essence - dans les gaz de combustion de foyer domestiques ainsi que des centrales thermiques, mais également dans la fumée de tabac (une seule cigarette contient de 10 à 100ng de benzo[a]pyrène) [40]. Ils se forment aussi lorsqu'on fait des grillades et lorsqu'on fume du poisson ou de la viande [41].

Les divers processus de formation des HAPs génèrent des distributions différentes pouvant être utilisées comme empreinte moléculaire. Plusieurs indices (rapport de la concentration entre deux HAPs) ont été développés afin de pouvoir identifier les sources des HAPs présents dans une matrice. Certains de ces indices, correspondant aux rapports de concentration entre isomères, sont présentés dans le tableau 9 [38].

**Tableau 9** : Valeurs de quelques indices moléculaires caractérisant l'origine des HAPs.

Indice	Source pyrolytique	Source pétrogénique	Référence
Phe/An	1 – 10	> 25	[42]
Fluo/Pyr	> 1	< 1	[43]
Chrys/BaA	< 1	> 1	[44]
BeP/BaP	< 2	> 5	[45]
<b>Abréviation utilisées</b> : phénanthrène: Phe, anthracène : An, pyrène : Pyr, benzo[a]pyrène : BaP, benzo[a]anthracène : BaA,			

La multitude des sources des HAPs permet d'expliquer leur ubiquité dans l'environnement, et leur présence dans les poussières atmosphériques (gaz d'échappement et rejets industriels), dans les sols (retombées atmosphériques) et les sédiments, les eaux de ruissellement (lessivage de l'asphalte par les pluies) et les boues [30,46].

### **I.1.2.3- Toxicité des HAPs**

L'intérêt porté aux HAPs est lié à la toxicité de certaines molécules auxquelles l'homme est susceptible d'être exposé via l'air, l'eau et les aliments. Les HAPs étant solubles dans les tissus gras, ils pourront être adsorbés par les tissus organiques tels que les poumons, l'intestin ou même demeurer au niveau de la peau [47].

La toxicité dépend très fortement de la molécule et de la dose considérée [48]. Certaines molécules telles que le dibenzo[*ah*]anthracène, le benzo[*a*]pyrène, l'indéno[*1,2,3-cd*]pyrène et le benzo[*a*]anthracène sont particulièrement toxiques et ont des effets cancérigènes et mutagènes. Le benzo(a)pyrène est reconnu comme le plus toxique d'entre eux, ce dernier est tellement cancérigène qu'il sert même d'étalon du pouvoir de cancérogénicité des substances chimiques [37]. Les HAPs contribuent aussi à la réduction du développement de tous les organes, et de plus à une pigmentation locale de la peau [40].

### **I.1.2.4- Réglementation**

La protection de la santé publique requiert que des teneurs maximales soient fixées pour les HAPs dans certaines denrées alimentaires contenant des graisses et des huiles et dans les denrées alimentaires soumises à des procédés de fumage ou de séchage susceptibles de provoquer des contaminations importantes.

Pour les denrées alimentaires destinées aux nourrissons et aux enfants en bas âge, la réglementation a fixé des teneurs maximales distinctes moins élevées. Il est nécessaire de fixer des teneurs maximales pour les denrées alimentaires qui peuvent présenter des niveaux de contamination élevés à la suite d'une pollution de l'environnement, cela peut être notamment le cas des poissons et des produits de la pêche à la suite, par exemple, d'une marée noire [40, 41,49].

**Tableau 10 : Valeurs limites de quelques HAPs**

Matrice	Teneur maximale	Observation
Eau potable	0,2µg/l	La teneur indiquée est la concentration globale des six HAPs (benzo[a]pyrène, benzo[k]fluoranthène, benzo[b]fluoranthène, benzo[ghi]pérylène, indeno[1,2,3-cd]pyrène, fluoranthène) retenus comme substances de référence pour évaluer la pollution de l'eau potable (Directive Européenne 80/778/CEE)
	0,01µg/l	
Air	0,1mg/m <sup>3</sup>	La teneur indiquée est celle du benzo[a]pyrène (OMS), [40,50]
Sol	0,1mg/kg	
Viande	1µg/kg	
Huiles et graisses pour consommation humaine	2,0 µg/kg	La teneur indiquée est celle du benzo[a]pyrène (Directive 2005/10/CE)
Aliments pour bébés	1,0 µg/kg	

### I.1.2.5- Dépollution

La dépollution peut être mise en oeuvre à travers les techniques suivantes :

- ✓ les techniques physiques : la source de pollution est soit :
  - isolée à l'aide de matériaux argileux et/ou synthétiques, utilisés en couverture, de manière à éviter le lessivage. Le site pollué reste sous surveillance à l'aide de piézomètres,
  - acheminée vers un centre de traitement spécialisé ou vers un centre d'enfouissement (c'est le cas des terres excavées).

D'autres techniques, comme l'extraction sous vide et la ventilation existent mais sont peu applicables aux HAPs, car ils sont peu volatils.
- ✓ les techniques chimiques : qui font appel à un principe réactionnel (action d'un solvant, oxydation...) pour transformer le polluant en un composé moins toxique et inerte vis-à-vis de l'environnement. Elles peuvent être applicables *in situ* ou après excavation des sols. La majorité des procédés exigent que les contaminants soient mobilisés dans un milieu liquide. Les applications *in situ* se font par aspersion du sol par une solution chimiquement réactive qui va s'infiltrer dans le sol et mobiliser le polluant. La solution chargée du polluant est ramenée en surface par des pompes dans des puits, elle est ensuite purifiée et recyclée pour une nouvelle aspersion.

- ✓ les techniques thermiques : consistent à chauffer le matériel contaminé pour en extraire le polluant et le détruire. L'incinération fait partie de ces techniques, elle est appliquée en utilisant un four rotatif dans lequel le sol, débarrassé des fractions grossières, est porté à une température suffisamment élevée pour permettre la désorption des contaminants. Le sol est constamment agité pendant l'opération et les gaz émis sont traités en sortie. Ce procédé est bien adapté aux sols contaminés par des hydrocarbures.

La vitrification est aussi une technique thermique qui consiste à transformer par élévation de température, un sol contaminé en un matériau fondu inerte. Cette méthode est utilisée sur des sites difficiles à traiter par d'autres méthodes.

- ✓ les techniques biologiques : permettent de dégrader les polluants par l'action de microorganismes (bactéries, champignons...) et peuvent être utilisées seules ou en complément d'une autre technique. La décontamination se fait *in situ* en introduisant dans le sol les éléments nécessaires au développement de la biomasse ou bien *ex situ* en traitant le sol excavé. Pour la dégradation des hydrocarbures, différents micro-organismes ont été utilisés tels que *Arthrobacter*, *Novocardia* ou *Pseudomonas* [51].

## **I.2. LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COVs)**

### **I.2.1. Définition et caractéristiques**

Les composés organiques volatils (COVs) sont abordés en prenant compte leurs caractéristiques physiques et/ou leurs réactivités chimiques. Ces composés désignent une famille de composés organiques dont les hydrocarbures monocycliques aromatiques (tels que BTEX) et les hydrocarbures halogénés (tels que le chloroforme) font partie [52].

Les COVs sont considérés comme tout composé qui, à l'exclusion du méthane, contient du carbone et de l'hydrogène, lequel peut être substitué par d'autres atomes comme les halogènes, l'oxygène, le soufre, l'azote ou le phosphore à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates. Les COVs participent aux réactions photochimiques de l'atmosphère. Ce sont des produits ayant une pression de vapeur supérieure à 10 Pa dans les conditions normales de température et de pression (20°C, 10<sup>5</sup>Pa). Ils ont la propriété de s'évaporer dans l'air à température ambiante [53]. Ces composés, parfois dotés d'un fort caractère odorant, connaissent de multiples usages : solvant, dégraissant, conservateur, agent de nettoyage...

### **I.2.2. Source des COVs**

Les sources de rejet des COVs peuvent être d'origine anthropique ou biogénique. Les émissions d'origine anthropique sont regroupées en quatre catégories :

- les émissions d'origine industrielle sont surtout produites par les raffineries de pétrole, les imprimeries, les industries pétrochimiques et les produits de plastique, les scieries ainsi que les usines de panneaux et de pâtes à papier ;
- la catégorie du transport comporte, quant à elle, toutes les émissions provenant du transport routier, aérien et naval ;
- les émissions de la catégorie de la combustion non industrielle proviennent principalement du chauffage résidentiel au bois, auquel les émissions provenant du chauffage commercial et institutionnel sont ajoutées ;
- la dernière catégorie, les autres activités non industrielles, inclut les émissions dues à la commercialisation de l'essence et du diesel, des incinérateurs, de l'utilisation de solvants à des fins non industrielles, ainsi que toutes les autres émissions de sources diffuses qui ne sont pas incluses dans les trois autres catégories.

Les sources biogéniques des COVs proviennent de la végétation (terpènes, isoprènes), de la décomposition de la matière organique et des feux de forêt.

### I.2.3. Impact des COVs sur la santé

La pollution due aux émissions de COVs a un impact direct et indirect important sur l'homme.

☆ **Effets directs :**

Les effets des COVs sont souvent difficiles à démontrer, ils sont très variables et dépendent de la sensibilité individuelle, de leur concentration, des durées d'exposition ou des combinaisons entre les produits. Il est néanmoins confirmé que, selon les concentrations, une exposition régulière aux COV peut entraîner différents troubles : irritation cutanée (cas du styrène), irritation de la gorge ou des yeux (cas des BTEX), troubles cardiaques et digestifs (cas du toluène, chloroforme, ..), allergies (cas du formaldéhyde), vomissement, maux de tête, crises d'asthme, urticaire, nausée, fatigue.

Pour certains COVs, d'autres conséquences sont également soupçonnées, bien qu'elles demeurent encore mal connues: perturbations du système nerveux (cas du chloroforme, dichlorométhane,...), perturbations du système immunitaire, toxicité sur la reproduction. Enfin, quelques COVs, comme les BTEX ont un effet cancérigène démontré [40,53].

☆ **Effets indirects**

Les COVs participent à des réactions chimiques complexes se déroulant dans l'atmosphère. Combinés aux oxydes d'azote (émis par les véhicules et les installations qui brûlent des carburants ou des combustibles), sous l'effet des rayonnements du soleil et de la chaleur, les COVs favorisent la formation d'ozone ( $O_3$ ) dans les basses couches de l'atmosphère. Les effets de ce polluant sont très néfastes (difficultés respiratoires, irritations oculaire et surmortalité pour les personnes affaiblies, etc.) [53].

### I.2.4. Impact des COVs sur l'environnement

Les COVs contribuent à la formation d'ozone, ce gaz est hautement agressif pour tous les organismes vivants. Il est nuisible pour les végétaux, provoque des baisses de rendement pour les cultures agricoles et détruit la chlorophylle des plantes.

Au contact d'une source de chaleur, les COVs présentent des risques importants d'incendie et d'explosion. Les COVs favorisent également la formation de pluies acides et sont des gaz à effet de serre. Ils interfèrent sur les écosystèmes, en modifiant les conditions de vie normales des populations (micro-organismes, végétaux, animaux), ce qui conduit à l'inhibition de la croissance, l'inhibition de la reproduction, la perturbation du comportement et la disparition progressive de certaines espèces. Ces effets mènent à des modifications de la structure et du fonctionnement de l'écosystème [41].

### I.2.5. Réglementation

En réponse au risque potentiel que représentent les COVs sur la santé et sur l'environnement, des normes et des valeurs guides ont donc été définies pour un certain nombre de produits volatils [50, 53]. Les taux des COVs sont réglementés depuis 1970 et les valeurs limites admises ont été abaissées quatre fois, depuis cette date. Les critères de pollution sont relatifs aux concentrations limites et à la durée de l'exposition [54]. Quelques seuils fixés pour les concentrations de certains COVs dans l'eau et dans le sol sont présentés dans le tableau 11.

**Tableau 11** : Teneurs limites de quelques composés organiques volatils

Composé	Teneurs dans le sol en mg/kg	Teneurs dans l'eau en µg/l	Réglementation sur les lieux de travail			
			VME		VLE	
			ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>
n-hexane	-	-	50	170	-	-
benzène	0,05	0,5	5	16	-	-
toluène	0,1	0,5	100	375	150	550
ethylbenzène	0,1	0,5	-	-	-	-
xylène	0,1	0,5	100	435	150	650
styrène	0,1	0,5	50	215	-	-
1,2-dichlorobenzène	0,1	0,2	-	-	-	-
Source	Cahier de l' I.B.G.E.8 : normes relatives à la pollution des sols et des eaux souterraines dans les pays industrialisés.1995		Valeurs publiées par l'Institut National de Recherche et de Sécurité (l'INRS) pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles.			

VME : Valeur moyenne d'exposition (concentration admissible, pondérée pour 8 heures /jour de travail)

VLE : Valeur limite d'exposition (concentration maximale pouvant être atteinte au plus 15 min), elle vise essentiellement à prévenir les effets toxiques aigus chez les travailleurs.

### I.2.6- Traitement des COVs

Les techniques de traitement consistent en une récupération ou une destruction des COVs.

La récupération des COVs peut se faire :

- par **absorption ou lavage** : mise en contact du gaz polluant avec un liquide dans lequel il est soluble;
- par **adsorption** au moyen de charbons actifs;
- par **condensation** en faisant passer les COVs de la phase gazeuse à la phase liquide par abaissement de la température;
- par **séparation** au moyen de techniques membranaires.

La destruction des COVs peut se faire par les :

- les procédés d'incinération thermique et catalytique;
- les procédés utilisant l'irradiation (UV, plasma, faisceau d'électrons) ;
- les procédés biologiques (épurateurs biologiques, biofiltres) [51].

### **I.3. LES *n*-ALCANES**

#### **I.3.1- Définition et caractéristiques**

Les *n*-alcanes sont des composés organiques saturés, appartenant à la famille des hydrocarbures aliphatiques. Sous une atmosphère, les alcanes sont à l'état gazeux jusqu'au C<sub>4</sub> (butane), liquide jusqu'à C<sub>17</sub> et solides au-delà. Ils se présentent alors comme une huile lourde et leur point de fusion n'excède pas les 100°C. Les alcanes présentent une très grande stabilité chimique, ils sont tous absolument insolubles dans l'eau. Toutefois ils servent eux-mêmes de solvants pour les composés organiques non-polaires liquides et solides [55]. Ce sont des micropolluants organiques omniprésents dans la biosphère. La toxicité de ces composés est moindre par rapport à celle des HAPs et, une fois émis dans l'environnement, ils sont plus sensibles aux phénomènes d'altération et persistent donc moins dans le milieu [47]. Cependant, les flux de composés aliphatiques sont plus importants que ceux des composés aromatiques.

#### **I.3.2- Sources des alcanes**

Les *n*-alcanes sont les composants principaux des gaz de combustion (gaz naturel et gaz de pétrole liquéfié), essence et huile de moteur. Ils sont émis dans l'environnement par des processus naturels ou anthropiques. Parmi les processus naturels de génération de ces composés, les feux de forêt et de prairie, les éruptions volcaniques, l'érosion des roches, les fuites de réservoirs naturels ainsi que l'activité végétale (émission de cires). Les sources anthropiques sont liées aux combustions incomplètes des dérivés du pétrole et essentiellement les émissions véhiculaires, les combustions de biomasse et de charbon sont également émettrices d'alcanes.

#### **I.3.3- Toxicité des alcanes**

L'action des alcanes gazeux, méthane (gaz de grisou), éthane, propane et butane, consiste principalement en une consommation d'oxygène, à des concentrations élevées, ce sont des asphyxiants [40].

De manière générale, l'inhalation des *n*-alcanes est susceptible de provoquer une dépression du système nerveux central, leur inhalation répétée ou prolongée conduit à des manifestations telles que maux de tête, vertiges, sensations d'ébriété... Leur contact prolongé avec la peau occasionne une action dégraissante et desséchante se traduisant par des irritations ou des dermatoses.

L'hexane peut entraîner, lors d'une exposition prolongée, une atteinte des nerfs périphériques conduisant à une paralysie des membres inférieurs [47, 55].

## **I.4. LES METAUX**

### **I.4.1. Définition et caractéristiques**

Les métaux rencontrés dans l'environnement peuvent être classés selon leur caractère essentiel ou non. Un métal est considéré comme essentiel si des symptômes pathologiques apparaissent lorsque sa teneur diminue ou qu'il est absent et disparaissent lorsqu'il est rajouté. Cependant, un élément essentiel peut également être toxique lorsqu'il est présent à de trop fortes concentrations. Suivant ces critères, 17 métaux sont considérés comme essentiels dont quatre (Na, K, Ca et Mg) sont présents en grande quantité (supérieurs à 1 mmole.kg<sup>-1</sup> de poids frais) alors que les treize autres (As, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sn, V et Zn) sont présents à l'état de trace (0,001 à 1 mmole.kg<sup>-1</sup> de poids frais) ou d'ultra-trace (< 1µmol.kg<sup>-1</sup> de poids frais) [56, 57].

Les métaux non essentiels n'ont, à l'inverse des précédents, aucun rôle biologique actuellement connu. C'est le cas du Hg, Ag, Cd et Pb [57]. Ils sont considérés comme néfastes dès qu'ils sont présents dans le milieu et entraînent des effets biologiques délétères à de très faibles concentrations [38].

Le protocole métaux lourds de la convention de Genève désigne par le terme «métaux lourds» (ML), les métaux dont la masse volumique dépasse 4,5 g.cm<sup>-3</sup>. D'un point de vue scientifique, le terme « métaux lourds » est progressivement remplacé par « éléments traces ».

Les métaux, et en particulier les ML, sont caractérisés par une non biodégradabilité qui leur confère un pouvoir d'accumulation important dans la biosphère [47].

### **I.4.2. Sources des métaux**

Les métaux proviennent principalement de l'érosion des roches, des sols et des sédiments où ils sont présents à l'état naturel et mais aussi majoritairement des activités humaines (stockage de déchets industriels et urbains, pratiques agricoles, retombées atmosphériques (essence au plomb, poussières des industries métallurgiques, incinération des ordures ménagères, etc.))[38,47].

### **I.4.3. Toxicité des métaux**

La toxicité aigue d'un métal dépend de plusieurs facteurs : de la forme dans laquelle cet élément se trouve, de la manière dont il est absorbé, du type d'organisme où il se trouve, de sa durée de vie, de son état de développement et de sa concentration dans un organe déterminé. Förstner et Wittman (1983) ont établi une classification des principaux éléments métalliques en fonction de leur degré de toxicité [41,47]. Trois classes ont été définies et sont présentées dans le tableau 12.

**Tableau 12** : Classement de quelques éléments d'après leur toxicité

Classe des non critiques																		
Na	K	Mg	Ca	H	O	N	C	P	Fe	S	Cl	Br	F	Li	Rb	Sr	Al	Si
Classe des toxiques mais très insolubles ou très rares																		
Ti	Hf	Zr	W	Nb	Ta	Re	Ga	La	Os	Rh	Ir	Ru	Ba					
Classe des très toxiques et relativement répandus																		
Be	Co	Ni	Sn	As	Se	Te	Pd	Ag										
Cd	Pt	Au	Hg	Pb	Sb	Bi	Zn	Cu										

Les effets des métaux sur la santé et sur l'environnement sont multiples et divers, le tableau 13 regroupe quelques effets de certains métaux [37, 40, 50].

**Tableau 13** : Teneur limite et effets de certains métaux

Elément	Trouble	Teneur Limite
<b>Aluminium (Al)</b>	Ralentit la croissance osseuse, inhibe l'absorption des ( $F^-$ , $Ca^{2+}$ , $Fe^{2+,(3+)}$ , $PO_4^{3-}$ , cholestérol) dans le tube digestif, troubles de parole, encéphalopathie des dialysés, anémie, ostéopathie,	10 mg/m <sup>3</sup> dans l'air 30µg/l dans la solution de dialyse
<b>Arsenic (As)</b>	Lésions des muqueuses, du foie, des voies respiratoires et de la peau. Effet cancérigène	5 mg/kg dans le sol 5 µg/l dans l'eau 16 ng/m <sup>3</sup> dans l'air
<b>Béryllium (Be)</b>	Pneumopathie chronique, cancers du poumon, béryllose, réactions allergiques.	2µg/m <sup>3</sup> dans l'air
<b>Cadmium (Cd)</b>	Toux, maux de tête, vomissement, fièvre, oedème pulmonaire, anémie sévère, graves lésions rénales, insuffisance respiratoire, effet cancérigène,...	0,5 mg/kg dans le sol 5 ng/l dans l'eau
<b>Magnésium (Mg)</b>	Goût amer à l'eau, effet laxatif, en cas de blessure (implantation dans les tissus sous cutanées de fragment de ce métal) conduit à la gangrène,...	50 mg/l dans les réseaux d'alimentation en eau potable
<b>Manganèse (Mn)</b>	Mauvais goût et couleur noirâtre de l'eau, allergies cutanée ou respiratoire (asthme), troubles hématologiques, manganisme (maladie très grave qui provoque des anomalies neurologiques et des troubles de type parkinsonien)	1 mg/m <sup>3</sup> dans l'air 1 mg/l dans les rejets d'effluents 0,05 mg/l pour les eaux alimentant les réseaux d'adduction.
<b>Mercuré (Hg)</b>	Empêchement de l'activité de certains enzymes, endommagement des cellules, tremblement, fièvre, toux, brûlures de la cavité buccale, nausées, vomissement, goût de métal en bouche, lésions du système nerveux central, irritabilité, insomnie,...	0,05mg/l dans les rejets industriels 0,1µg/l dans l'eau 10µg/kg dans les boues destinées à des amendements agricoles 0,1 mg/kg dans le sol
<b>Plomb (Pb)</b>	Empêchement de la synthèse de la chlorophylle, anémie, atteinte du système nerveux, troubles de langage, insomnie, agressivité, fatigue, perte d'appétit, coliques douloureuses.	50 µg/l pour les réseaux d'adduction en eau potable 10µg/l dans les eaux de boisson
<b>Sodium (Na)</b>	Dégradation des sol (formation de sols à efflorescences brunes complètement stériles), arrêt de l'accroissement de la végétation.	5g/l dans l'eau d'irrigation de certaines plantes
<b>Références</b>	[37], [40], [50]	

#### **I.4.4- Dépollution**

Plusieurs techniques de décontamination de sites pollués, peuvent être appliquées à différents types et concentrations de contaminants. Parmi ces techniques, le procédé de dépollution des sols contaminés par les métaux toxiques. Ce procédé est appliqué suivant une filière de traitement comprenant des phases de séparation physique, chimique et biologique des métaux.

La première étape consiste en la séparation physique des particules selon le critère de la taille (tamisage), selon les propriétés magnétiques (séparation de la ferraille à l'aide d'un électro-aimant) ou la séparation basée sur la différence de densité entre les particules (procédés gravimétriques).

Dans certains cas, la séparation physique permettra à elle seule de décontaminer les sols et les sédiments. Toutefois, dans la majorité des cas, cette étape servira à abaisser le niveau de contamination préalablement à la décontamination par séparation chimique et (ou) biologique.

La séparation chimique et biologique s'effectue en réacteur et utilise le potentiel oxydant de certains acides, produits chimiques et des microorganismes qui ajustent le pH et le potentiel d'oxydoréduction du milieu dans le but de rendre les métaux sous une forme soluble. Cette séparation est suivie d'une déshydratation qui produit, d'une part, les sols ou les sédiments décontaminés et d'autre part, les liquides contenant les métaux. Ces liquides sont ensuite traités afin d'en extraire les métaux [56, 57].

## *Chapitre II*

### *Techniques expérimentales*

Quelle que soit la matrice dans laquelle les polluants doivent être analysés, la procédure analytique comporte plusieurs étapes indispensables qui sont la collecte de l'échantillon, sa préparation à l'étape d'extraction, la purification et la concentration de l'extrait et enfin la mesure des polluants recherchés dans l'extrait purifié.

## II.1- Prélèvement

L'échantillonnage, qui représente l'étape décisive dans la fiabilité des résultats futurs de la caractérisation, dépend tout d'abord de l'objectif visé par l'étude et de la précision attendue des résultats. La prise d'échantillon sur le terrain impose une liste de conditions à respecter pour assurer le résultat de l'analyse. Parmi ces conditions :

- Le choix du site de prélèvement : Les sites de prélèvement sont sélectionnés en tenant compte de la position des sources de pollution.
- La matrice à prélever : chaque matrice a ses propres moyens de prélèvement.
- Le préleveur : Les prélèvements à caractère judiciaire doivent être effectués par un agent assermenté formé à cette mission. Les autres types de prélèvement peuvent être réalisés par un simple opérateur.
- Les moyens de prélèvements.
- La quantité de l'échantillon à prélever : pour une identification, la masse minimum de polluant pur nécessaire est de 5 grammes. Dans la pratique le polluant étant mélangé à d'autres éléments (sable, cendres, déchets, plumes...), on aura soin de dimensionner largement l'échantillon pour être sûr de contenir la quantité minimale requise : la masse de matériau pollué à prélever est donc d'environ l'ordre de 100 grammes.
- La profondeur de prélèvement : il est important de connaître la position des polluants par rapport à la matrice (superficiel sur les particules du sol, exemple : les dioxines se concentrent généralement dans les 10 cm situés au dessous de la surface).
- L'étiquetage, la conservation et l'expédition des échantillons.

## II.2- Extraction

C'est une opération qui consiste à séparer les polluants recherchés des autres constituants de la matrice. Il existe différentes méthodes d'extraction parmi lesquelles nous citerons celles qui ont été appliquées dans notre étude :

- 1- la méthode de l'espace de tête pour les composés organiques volatils (head space) ;
- 2- les méthodes suivantes pour les composés organiques semi-volatils ou non volatils :
  - la méthode au Soxhlet ;

- l'extraction accélérée par solvants à haute température sous pression ;
- 3- la minéralisation par attaque acide pour les éléments métalliques.

### **II.2.1- La méthode de l'espace de tête**

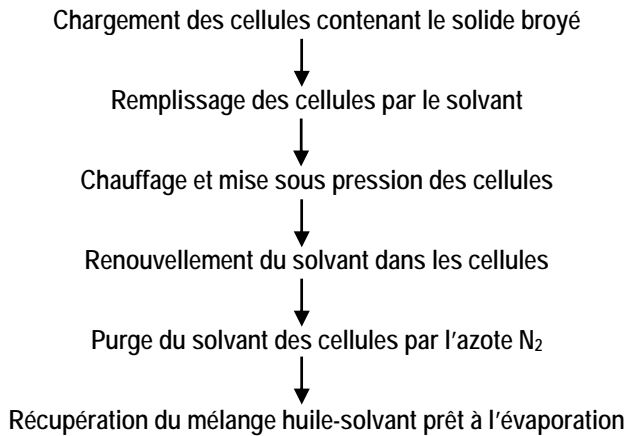
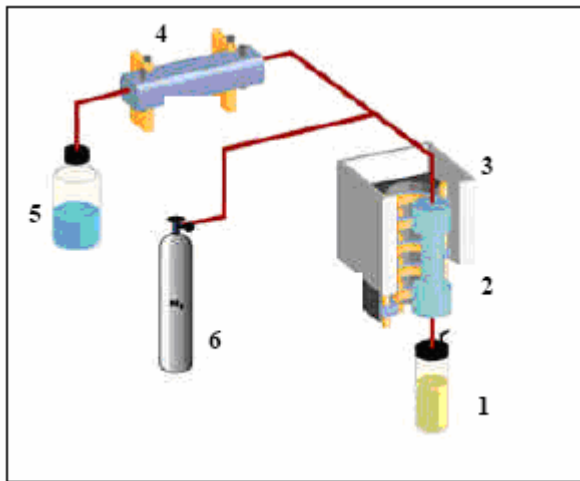
L'extraction par la méthode dite d'espace de tête (ou head space), est adaptée à l'analyse des composés organiques volatils. Elle nécessite l'utilisation d'un appareil de prélèvement d'espace de tête automatique lié à un chromatographe en phase gazeuse. L'échantillon contaminé est directement mis dans un récipient clos à température fixée à 80°C. Les COVs sont alors extraits de l'échantillon par passage d'un flux d'hélium ou d'azote dans le flacon. Une fois que l'équilibre s'établit entre l'échantillon et la phase gazeuse constituant l'espace de tête, un volume de cet espace de tête est prélevé puis injecté directement dans l'injecteur du chromatographe [58].

### **II.2.2- La méthode au Soxhlet**

L'extraction de type Soxhlet est l'une des méthodes utilisées pour extraire les polluants organiques peu volatils ou non volatils présents dans une matrice solide. Le principe de cette technique est basé sur l'extraction liquide-solide par recirculation continue sur l'échantillon solide du solvant porté à ébullition et recondensé. L'échantillon est placé dans une cartouche en cellulose qui est régulièrement remplie par un solvant, porté à ébullition dans un ballon, et qui en se recondensant redescend et imprègne l'échantillon [59].

### **II.2.3- Extraction accélérée par solvant (Accelerated Solvent Extraction ASE)**

L'extraction s'effectue dans des cellules métalliques contenant une masse de broyat connue et se déroule automatiquement selon les étapes décrites sur la figure 2. Son principe repose sur l'extraction liquide-solide au moyen de solvants portés à haute température et haute pression. La combinaison d'une température et d'une pression élevée permet d'augmenter la vitesse de diffusion du solvant au travers des interstices de la matrice, d'augmenter la désorption des composés adsorbés et d'accroître le pouvoir de solvation du solvant tout en évitant les phénomènes d'ébullition. Ces conditions accélèrent le processus d'extraction (le temps de l'extraction jusqu'à 5-15 minutes) avec une utilisation minimale de solvant (15 ml de solvant par échantillon). D'autre part, la pression élevée permet de maintenir le solvant sous forme liquide à température élevée [32,59].



**Figure 2 :** Principe et composants de l'Accelerated Solvent Extractor (ASE)

1: cellule de récupération, 2: cellule d'extraction, 3: four, 4: pompe, 5: solvant, 6 : bouteille d'azote.

En mode ASE, l'échantillon est mélangé à un agent déshydratant et introduit dans une cellule en acier inox en présence d'un matériau neutre de granulométrie appropriée pour assurer la bonne circulation du solvant d'extraction. La cellule est chauffée à une température donnée, un système d'électro-vannes permet de rendre le système étanche après injection du solvant provoquant ainsi une élévation de la pression interne. Après un temps prédéterminé, on récupère le solvant contenant les composés extraits.

#### II.2.4- La minéralisation par attaque acide

La mise en solution des éléments métalliques est réalisée sur l'échantillon broyé à minéraliser. La minéralisation peut être obtenue par attaque acide des échantillons placés dans des bombes en téflon sous pression adaptées à l'appareil de minéralisation aux micro-ondes.

#### II.3.Purification

Une étape de purification des extraits obtenus s'avère souvent nécessaire avant l'analyse. Elle a pour but d'éliminer les substances co-extraites avec les polluants, qui peuvent interférer lors de la phase de l'analyse. La technique de purification utilisée dépend de la nature du polluant recherché et des constituants de l'échantillon co-extrait [47].

#### II.4. Concentration

Les extraits sont concentrés par évaporation du solvant sous d'importantes précautions de manipulation afin de limiter la volatilisation des composés recherchés.

## **II.5- Analyse des composés organiques**

L'analyse des polluants organiques persistants et des composés qui se retrouvent à des concentrations très faibles (de l'ordre du picogramme par gramme, pg/g) nécessite un équipement lourd et onéreux, ainsi qu'un réel savoir faire. D'une manière générale, l'analyse des polluants étudiés a été réalisée par les différentes méthodes citées ci-dessous.

### **II.5.1- Séparation par chromatographie en phase gazeuse**

L'analyse des polluants organiques recherchés a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse utilisant différents modes de détection.

La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire constitue la technique couramment utilisée pour la séparation, l'identification et la quantification des polluants organiques. L'analyse débute à l'instant où l'échantillon est introduit en très petite quantité, sous forme liquide ou gazeuse, dans l'injecteur qui a pour fonction de vaporiser l'échantillon et de l'entraîner en tête de colonne, mélangé au gaz vecteur. Au niveau de la colonne, s'effectue la rétention de l'échantillon injecté, puis l'élution, et donc la séparation des composés. En sortie de colonne, les composés séparés passent dans un détecteur, qui a pour rôle de traduire par un signal électrique mesurable toute variation même légère de la composition chimique de l'effluent gazeux sortant de la colonne [60].

### **II.5.2- Détection et mesure**

À l'heure actuelle, les détecteurs modernes ne pouvant pas offrir, en même temps, une polyvalence, une sélectivité et une sensibilité suffisante, l'introduction de mélanges d'analytes dans ces instruments requiert toujours le passage par une étape séparative, souvent réalisée par un processus chromatographique. L'identification et la quantification des analytes s'effectuent par couplage de ces techniques séparatives avec des détecteurs judicieusement choisis suivant les substances d'intérêt.

#### **II.5.2.A- Détection par spectrométrie de masse (GC/MS)**

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse est une association extrêmement efficace puisqu'il allie les propriétés séparatives exceptionnelles de la chromatographie gazeuse et la grande sensibilité de la spectroscopie de masse [61].

À l'issue de leur séparation chromatographique, les molécules sont transférées dans le spectromètre de masse où elles subissent une ionisation, puis une analyse spectrale. Cette analyse permet d'identifier leur nature chimique.

Un spectromètre de masse est constitué de cinq parties principales :

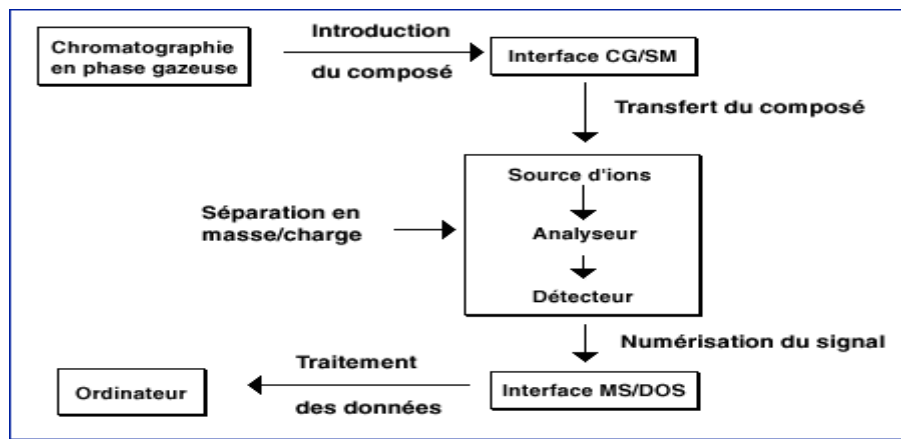
Le système d'introduction qui fait pénétrer l'échantillon dans le spectromètre de masse.

La source d'ions dans laquelle les molécules sont ionisées après bombardement électronique. Il existe plusieurs méthodes d'ionisation, le choix de celle-ci est directement lié à la nature de l'échantillon et au type d'analyse souhaitée. Dans notre cas l'ionisation est réalisée par impact électronique qui est le plus couramment utilisé.

L'analyseur qui réalise le tri des ions fragments en fonction du rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique.

Un détecteur qui collecte les ions fragments et amplifie le signal associé aux ions.

Un système informatique de traitement des données qui permet de transformer les informations reçues par le détecteur en spectre de masse, dont la lecture permet l'identification de la molécule.



**Figure 3** : Schéma du couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse

Il existe deux principaux modes d'analyse en GC/MS, le mode "*fullscan*" et le mode "SIM".

L'intérêt de la méthode en mode SIM (Single Ion Monitoring) est de diminuer les produits interférents (recouvrement de pic) et d'augmenter en général la limite de détection. Pour ce faire, il faut connaître le produit (temps de rétention et spectre de masse) puis sélectionner les trois ions les plus représentatifs du composé (si possible les plus abondants). Ensuite au lieu de faire un balayage du domaine de masse, la trappe à ion ne laisse passer que ces ions sélectionnés.

Le mode dit "de balayage" ou "*fullscan*" est utilisé lorsque l'on souhaite enregistrer des spectres où sont présents tous les ions produits dans la source à un instant donné. Lorsque les molécules étudiées n'ont pas été préalablement répertoriées (nouveaux produits de synthèse, métabolites...), l'identification doit se faire par déduction, à partir des ions observés [62].

### **II.5.2.B- Détection par ionisation de flamme (FID)**

Il s'agit d'un détecteur couramment utilisé pour la mesure des composés organiques. A la sortie de la colonne, en pénétrant dans une flamme obtenue par combustion d'hydrogène et d'air, le composé organique est brûlé et transformé en ions qui seront convertis en courant. Le courant produit est amplifié par un électromètre qui transforme le courant en tension puis cette tension est dirigée sur un enregistreur. Le courant produit est proportionnel à la quantité d'échantillon brûlé.

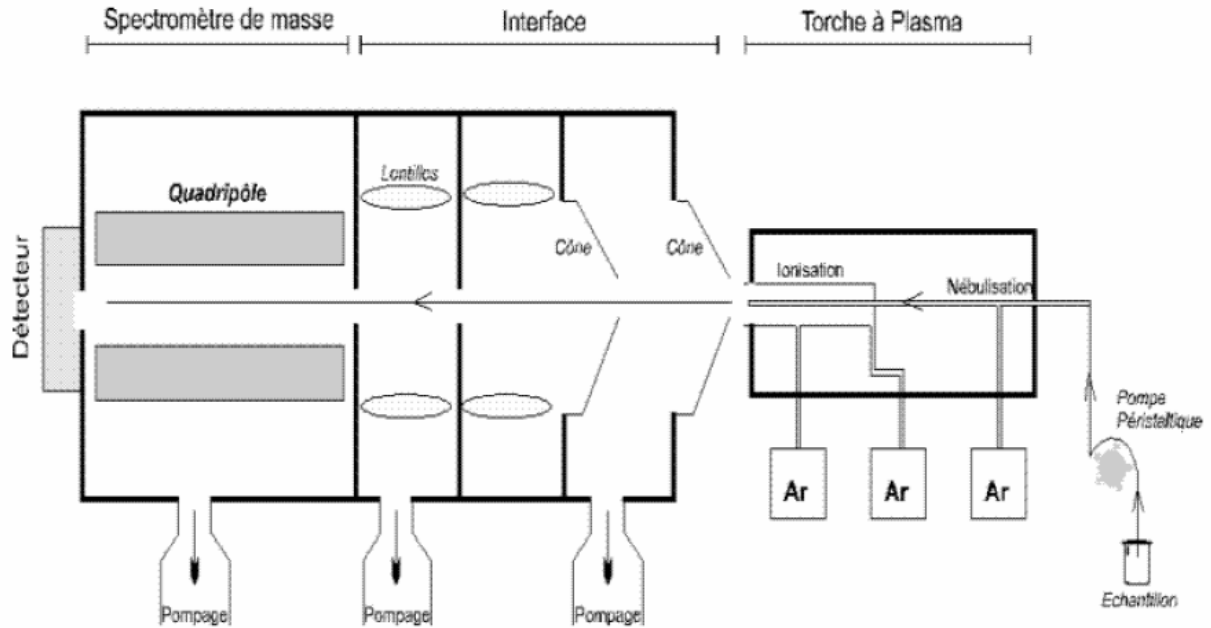
## **II.6- Analyse des éléments métalliques**

### **II.6.1- Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)**

Cette méthode repose sur le couplage entre une torche à plasma générant des ions et un spectromètre de masse quadripolaire pour séparer ces ions en masse. Introduit au milieu des années 1980, le spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer (ICP-MS)) est un instrument de choix pour l'analyse des traces de métaux. Il permet la quantification de concentrations élémentaires très diverses dans un même échantillon [47]. Il présente l'avantage de posséder des limites inférieures de quantification très basses et permet de doser en quelques minutes plus de 50 éléments du tableau périodique sur les solutions à des teneurs très inférieures à 1 µg/l (ppb).

L'échantillon, préalablement minéralisé, est aspiré par une pompe péristaltique et amené jusqu'à la torche à plasma. Au contact avec l'argon, l'échantillon est alors nébulisé, puis transporté jusqu'au centre du plasma où les températures atteignent 6000 à 8000°C, ce qui permet de dissocier les molécules de l'échantillon, de les atomiser et de les ioniser. Un vide différentiel accélère la vitesse des ions du plasma et les oriente vers des lentilles électrostatiques qui trient les ions chargés positivement et les dirigent vers un filtre de masse quadripolaire. Selon l'élément à analyser, une fréquence est appliquée au quadripôle permettant ainsi au filtre de masse de laisser passer uniquement les ions avec un rapport masse/charge bien déterminé. Le faisceau ionique est amené sur un détecteur de type multiplicateur d'électrons, qui permet la détection des ions grâce à

un système qui transforme le nombre de coups (nombre d'électrons libérés par un choc entre l'ion et les dynodes du détecteur) en concentrations [63].



**Figure 4 :** Schéma de principe de fonctionnement d'un ICP-MS.

### II.6.2– Analyse par Flow injection mercury system (FIMS)

Cette technique permet l'analyse quantitative du mercure dans plusieurs types de matrices, à condition que ces matrices soient sous forme liquide, et sans matière en suspension. La pièce maîtresse de cet appareil, est la cellule d'injection. Cette pièce injecte un volume bien défini et de façon reproductible dans le gaz vecteur (argon) ou dans les réactifs.

L'échantillon et les réactifs sont conduits dans des boucles de diamètres réduits par pompage péristaltique jusqu'à une chambre de séparation gaz/liquide. Un flux d'argon transporte les vapeurs de mercure élémentaire à l'unité d'amalgamation (piège en or et platine et chauffage à 600°C environ), puis dans une cellule de quartz. La masse de mercure provenant de l'échantillon est mesurée par spectrophotométrie d'absorption atomique [64].

## *Partie expérimentale*

## *Chapitre III*

### *Matrices étudiées*

### III. Matrices étudiées

Le sol des décharges et les cendres résultant de la combustion de déchets de nature très diverse, sont les deux matrices étudiées dans ce travail. La pollution des sols et des cendres considérée dans le cadre de notre étude, est celle rencontrée au niveau des trois décharges, situées à Boudouaou, à Oued Smar et à Ouled Fayet. Le choix de ces trois sites de prélèvement des échantillons à étudier, est motivé par la présence très probable des contaminants, en raison de l'incinération non contrôlée de déchets de nature très diverse, y compris les déchets ménagers, plastiques, matériaux chlorés et autre.

#### III.1- Présentation des sites d'échantillonnage

Ce travail constitue une contribution à l'étude et à la connaissance de la composition chimique de la pollution du sol des décharges publiques contrôlées et non contrôlées.

##### III.1.1- Décharge de Boudouaou

En Algérie, le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) a recensé en 2005 environ 3200 décharges sauvages occupant une superficie de plus de 150.000 hectares [65]. Parmi ces décharges, on dénombre celle située à proximité du marché hebdomadaire de la commune de Boudouaou de la wilaya de Boumerdes. L'incinération à l'air libre (comme le montre la figure 5) est pratiquée quotidiennement dans ce site.



**Figure 5** : Décharge de Boudouaou

### III.1.2- Décharge d'Oued Smar

La décharge d'Oued Smar ouverte en 1978, située à 13 Km à l'est d'Alger, s'étend sur 40 ha, elle reçoit jusqu'à 1500 T/j de déchets ménagers et industriels. Oued Smar reçoit les ordures de 56 communes d'Alger [66].

### III.1.3- Décharge d'Ouled Fayet

La décharge d'Ouled Fayet, ouverte en 1988 a été réhabilitée en 1999 par la Wilaya d'Alger. Depuis 2001, elle a été transformée en centre d'enfouissement technique. Elle est située à 15 Km au sud-ouest d'Alger et s'étend sur une surface de 40 ha dont 20 ha servant à l'enfouissement de type décharge contrôlée compactée. Elle comporte 5 casiers construits étanchéifiés (argile + géomembrane + géotextile). La quantité des déchets enfouis est de 800 T/j collectés à Alger [65,66].

## III.2- Prélèvement

Le prélèvement des matrices étudiées a été effectué manuellement (à l'aide d'une spatule en inox) dans les trois sites cités ci-dessus. La quantité de l'échantillon prélevée dans chaque site est de 500g, à une profondeur allant de 0 à 10 cm et ce, au cours du mois de juin de l'année 2008.

Il est à noter, que les points de prélèvement dans les sites d'Oued smar et Ouled Fayet, ont été limités par les autorités chargées de la gestion de ces décharges.

### III.3- Détermination du taux d'humidité (%*hu*)

Environ 10 g de chaque échantillon de sol et de cendres (tableau 14) sont déposés dans une capsule (préalablement décontaminée) qui est ensuite placée dans une étuve (Heraeus Instruments) à 105°C, jusqu'à ce qu'elle montre un poids constant. Les poids successifs de l'échantillon humide et sec sont notés dans le cahier de laboratoire afin de pouvoir évaluer le pourcentage d'humidité de l'échantillon.

**Tableau 14 :** Prise d'essai pour déterminer le taux d'humidité des matrices étudiées.

Echantillon	Poids de l'échantillon brut (g)	Poids de l'échantillon sec (g)
Sol Boudouaou	09,65	09,55
Sol Ouled Fayet	10,13	09,29
Sol Oued Smar	10,19	9,34
Cendres Boudouaou	10,09	10,02

La teneur en eau est déterminée pour chaque matrice étudiée, elle est exprimée en pourcentage, et calculée selon la relation :

$$\%hu = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

Avec, %hu : taux d'humidité

$m_0$  : masse de l'échantillon avant séchage.

$m_1$  : masse de l'échantillon après séchage à 105°C.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 15.

**Tableau 15** : Teneur en eau des matrices étudiées

Echantillon	Taux d'humidité (%) <i>hu</i>
Sol Boudouaou	1,04
Sol Ouled Fayet	8,29
Sol Oued Smar	8,34
Cendres Boudouaou	0,69

Les résultats obtenus après évaluation du pourcentage d'humidité de chaque site d'étude, révèlent un taux d'humidité élevé dans la décharge d'Oued Smar et celle d'Ouled Fayet par rapport au site de Boudouaou. Le sol de la décharge de Boudouaou est presque sec, ceci est dû probablement à l'incinération qui était en cours lors du prélèvement de l'échantillon, contrairement aux deux autres sites (Ouled Fayet et Oued Smar) où l'absence d'incinération a été notée.

#### III.4- Détermination du taux de la matière organique (%mo)

La méthode la plus répandue pour la détermination de la teneur en matière organique est la perte au feu, la calcination de la matière à 550°C [67, 68, 69]. Les temps de chauffage et les masses prélevées varient selon les auteurs [66]. Dans le cadre de notre étude, la mesure de la teneur en matière organique est effectuée sur une prise d'essai de chaque matrice qui est mise dans un creuset en porcelaine, puis placée dans une étuve (Heraeus Instruments) à 105°C, jusqu'à ce que le poids soit constant (tableau 16). Ensuite chaque échantillon est calciné dans un four (NABER) à une température programmée de 100°C avec une vitesse de 60 °C/heure jusqu'à 550°C (pendant 2 heures).

**Tableau 16** : Prise d'essai pour déterminer le taux de matière organique

échantillon	Poids de l'échantillon sec (g)	Poids de l'échantillon sec calciné (g)
Sol Boudouaou	8,65	8,13
Sol Ouled Fayet	8,38	7,92
Sol Oued Smar	8,77	8,26
Cendres Boudouaou	9,15	8,74

Le taux de matière organique de chaque matrice étudiée est déterminé selon l'équation :

$$\%mo = \frac{m_s - m_c}{m_s} \times 100$$

Avec, % mo : taux de matière organique

$m_s$  : masse de l'échantillon sec (après passage à l'étuve à 105°C)

$m_c$  : masse de l'échantillon sec après calcination.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 17.

**Tableau 17** : Taux de matière organique des matrices étudiées

Echantillon	Taux de matière organique (%)
Sol Boudouaou	6,01
Sol Ouled Fayet	5,49
Sol Oued Smar	5,82
Cendres Boudouaou	4,48

Par comparaison des résultats obtenus, les cendres du site de Boudouaou sont les plus pauvres en MO, ceci étant dû à l'incinération qui détruit une partie des constituants organiques.

### III.5- Conclusion

D'après les résultats obtenus dans ce chapitre, le sol de Boudouaou est retrouvé le plus riche en matière organique et le plus pauvre en taux d'humidité.

## *Chapitre IV*

### *Recherche et mesure des polluants organiques*

## IV.1- Recherche et quantification des composés organiques volatils (COVs)

### IV.1.1- Extraction et analyse

L'extraction des composés organiques volatils présents dans les matrices étudiées, est effectuée par la méthode dite d'espace de tête (Head Space). Cette technique est adaptée à l'analyse des COVs. Elle nécessite la présence d'un appareil de prélèvement d'espace de tête automatique lié à un chromatographe en phase gazeuse. Dans notre cas, une prise d'essai d'échantillon étudié (voir tableau 18) est directement mise dans un récipient clos à température fixée à 80°C. Les COVs sont alors extraits de l'échantillon par passage d'un flux d'hélium dans le flacon. Une fois l'équilibre établi entre l'échantillon et la phase gazeuse constituant l'espace de tête, un volume de cet espace de tête est prélevé puis injecté directement dans le chromatographe en phase gazeuse couplé au spectromètre de masse (CG/SM), dans les conditions analytiques citées dans le tableau 18.

**Tableau 18 :** Prise d'essai pour l'analyse des COVs

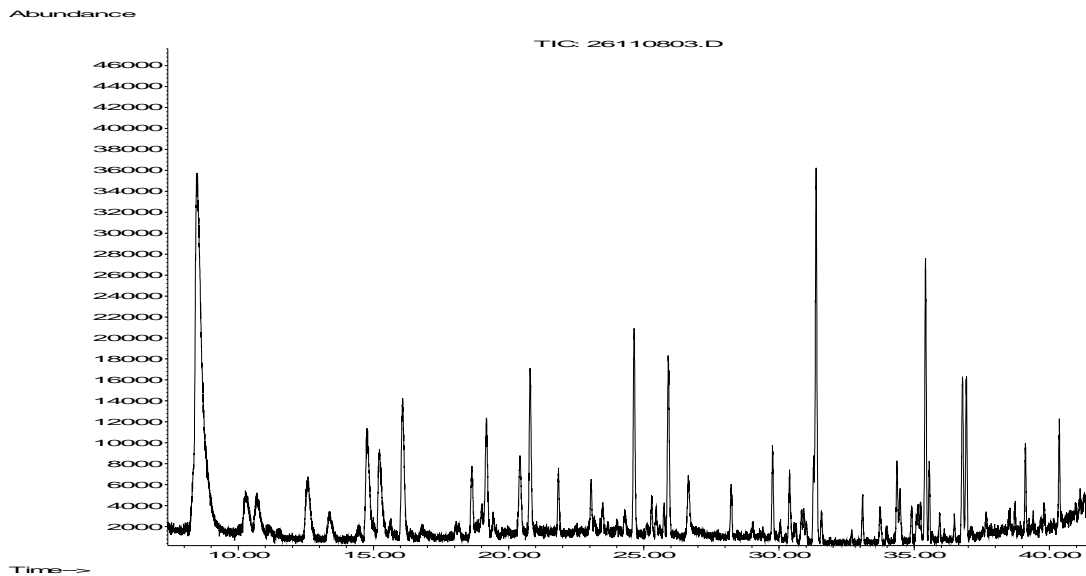
Matrice	Poids (g)
Sol Boudouaou	9,231
Sol Ouled Fayet	7,810
Sol Oued Smar	8,113
Cendres Boudouaou	2,700

**Tableau 19 :** Caractéristiques techniques et paramètres analytiques utilisés

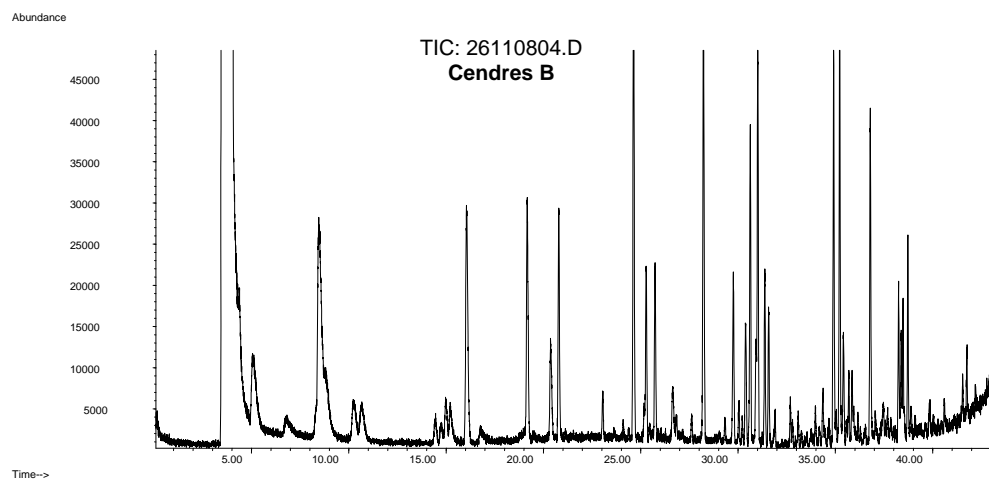
<b>Chromatographe en phase gazeuse</b>	Agilent série 6890 N
<b>Head Space sampler</b>	Gerstel MPS 2
Colonne capillaire	DB-VRX (60m x 0.32mm x 1.8µm)
Température de la colonne	_____ 240°C(1mn) _____ 103°C(5mn) /10°C/mn 40°C(4mn) /5°C/mn
Mode d'injection	Split (diviseur d'entrée)
Volume d'injection	2,5 ml
Température de l'injecteur	200°C
Gaz vecteur	Hélium
Débit du gaz vecteur	1 ml/min
<b>Spectromètre de masse quadripolaire</b>	5973 Mass Selectiv Detector
Température de la source	230°C
Température du quadripôle	150 °C
Mode d'acquisition	SCAN et SIM

### IV.1.2- Résultats et discussion

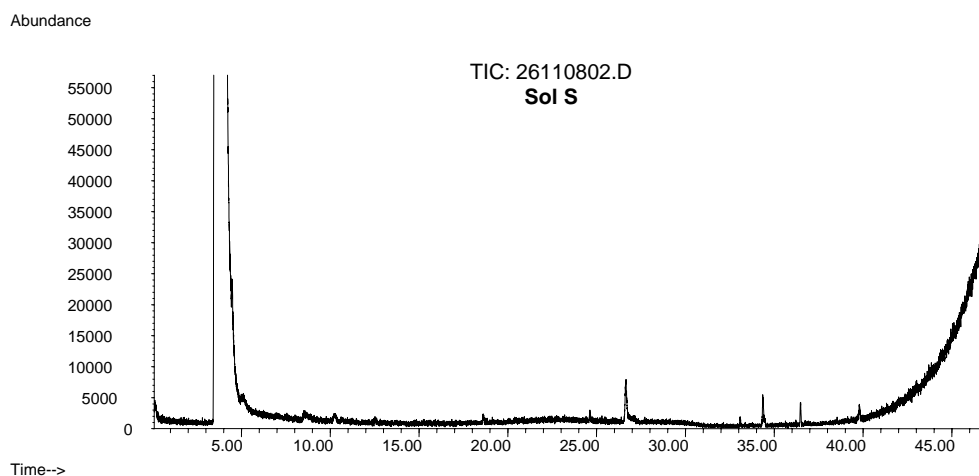
L'analyse par CG/SM liée au Head Space des matrices étudiées, a permis l'obtention des chromatogrammes, présentés ci-dessous.



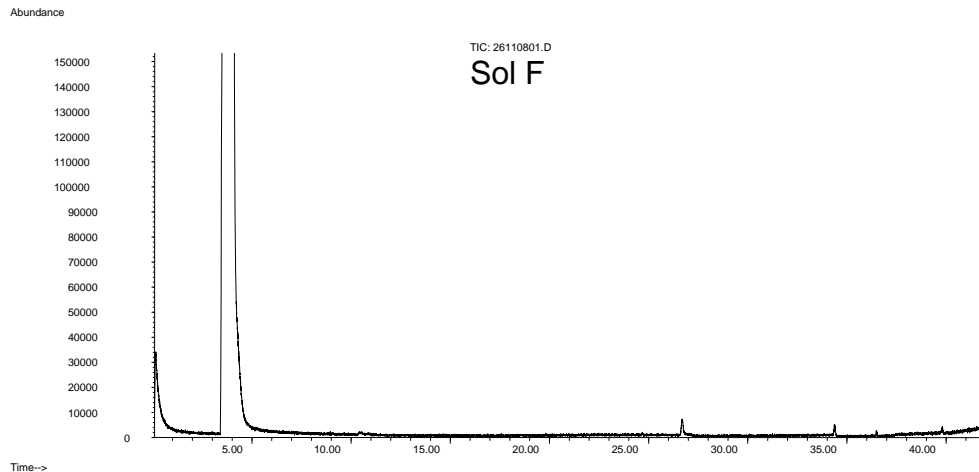
**Figure 6** : Chromatogramme de l'échantillon de sol de la décharge de Boudouaou obtenu par le couplage CG/SM lié au Head Space.



**Figure 7** : Chromatogramme de l'échantillon de cendres de la décharge de Boudouaou obtenu par le couplage CG/SM lié au Head Space.



**Figure 8** : Chromatogramme de l'échantillon de sol de la décharge d'Oued Smar obtenu par le couplage CG/SM lié au Head Space.



**Figure 9** : Chromatogramme de l'échantillon de sol de la décharge d'Ouled Fayet obtenu par le couplage CG/SM lié au Head Space.

L'analyse qualitative en mode Scan a permis la détection des COVs libérés par les échantillons analysés. Leur identification est effectuée, à l'aide d'un logiciel « Chemstation » qui compare les spectres de masse des composés séparés détectés à la sortie de la colonne à ceux de la banque de spectres NIST.

L'étude des chromatogrammes obtenus (figure 6, 7, 8 et 9) fait apparaître un nombre de 21 composés organiques volatils identifiés dans l'échantillon de cendres de la décharge de Boudouaou, 9 COVs dans le sol de Boudouaou, 3 COVs dans le sol de la décharge d'Oued Smar et 2 COVs à Ouled Fayet. Le tableau 20, quant à lui, récapitule les temps de rétention des composés identifiés.

Tableau 20 : Temps de rétention en minutes des COVs retrouvés.

Composé	Formule	t <sub>R</sub> (min)	Cendres B	Sol B	Sol OF	Sol OS
<b>Benzène</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	19,174	+	+	-	-
1-Heptène	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	20,374	+	-	-	-
Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	20,773	+	-	-	-
<b>Toluène</b>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	24,637	+	+	+	+
1-Octène	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	25,280	+	-	-	-
Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	25,740	+	-	-	-
Tétrachloroéthylène	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	26,835	+	-	-	-
2,4-Diméthyl-1-heptène	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	28,204	+	-	-	-
<b>Chlorobenzène</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	29,039	+	+	-	-
<b>Ethylbenzène</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	29,759	+	+	-	-
<b>p-Xylène</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	30,392	+	+	-	+
1-Nonène	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	30,630	+	-	-	-
Nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	31,016	+	-	-	-
<b>Styrène</b>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	31,374	+	+	-	-
<b>o-Xylène</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	31,574	+	+	-	-
1,2,3-Triméthylbenzène	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	32,682	+	-	-	-
1-Decène	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	34,892	+	-	-	-
Decane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	35,212	+	-	-	-
1,3,5-triméthylbenzène	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	35,947	+	+	-	-
<b>1,2-Dichlorobenzène</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	36,490	+	+	+	+
Undecane	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	38,722	+	-	-	-
<b>Abréviation :</b> B : Boudouaou. OF : Ouled Fayet. OS : Oued Smar + : Composé détecté, - : Composé non détecté.						

Parmi les composés identifiés, nous avons pu quantifier, par étalonnage externe, huit composés organiques volatils (représentés en gras dans le tableau 20), et ceci en raison de la disponibilité des produits étalons purs. Les droites d'étalonnage (figures ci-dessous) de chacun des étalons utilisés ont été obtenues à partir des surfaces des pics d'un mélange standard commercial contenant les 8 COVs concernés. Ce mélange a été dilué à différentes concentrations (entre 80 et 10300 ng/μL) dans du dichlorométhane et injecté dans les mêmes conditions que les solutions à analyser.

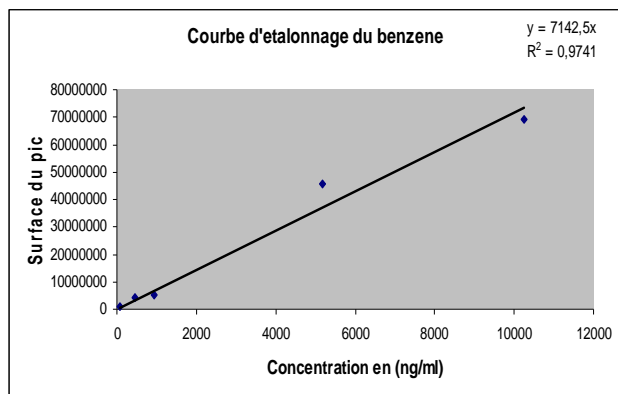


Figure 10 : Courbe d'étalonnage du benzène

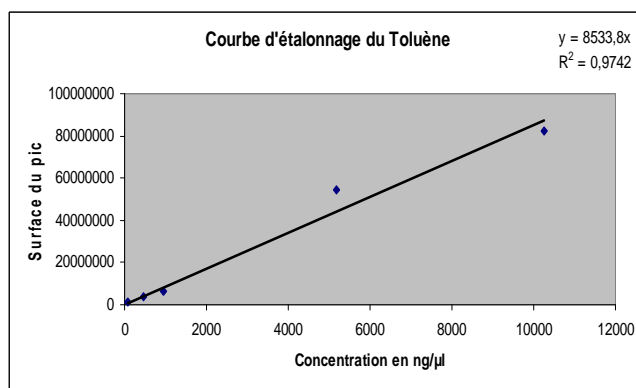


Figure 11 : Courbe d'étalonnage du toluène

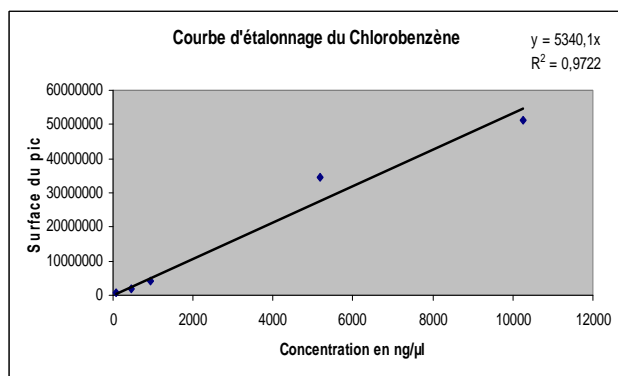


Figure 12 : Courbe d'étalonnage du chlorobenzène

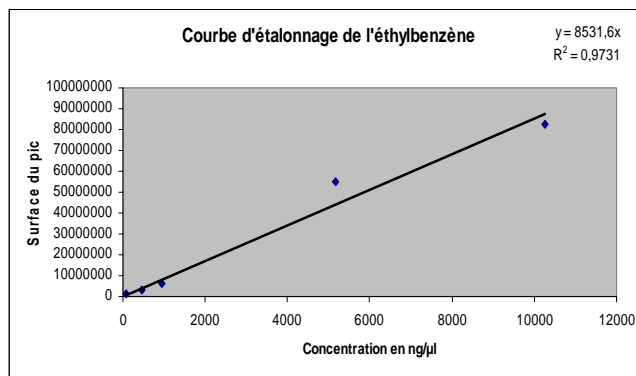


Figure 13 : Courbe d'étalonnage de l'éthylbenzène

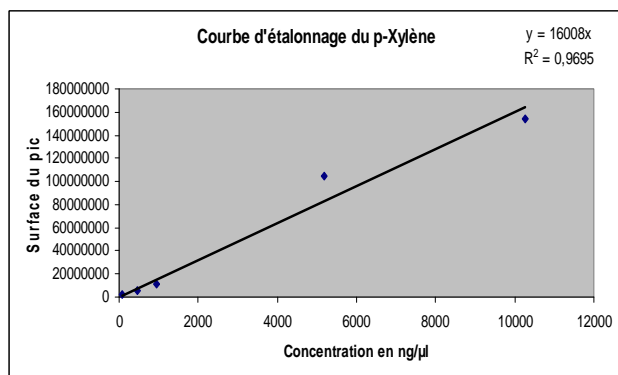


Figure 14 : Courbe d'étalonnage du p-xylène

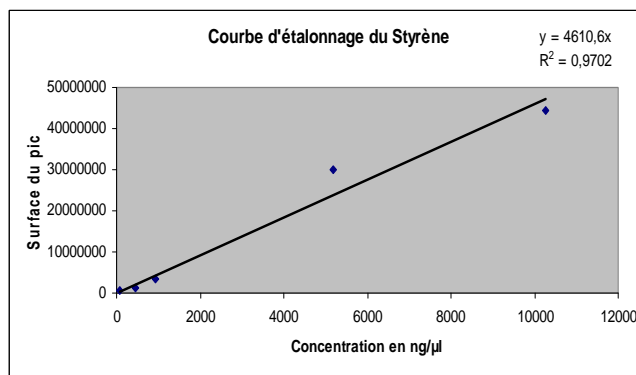


Figure 15 : Courbe d'étalonnage du styrène

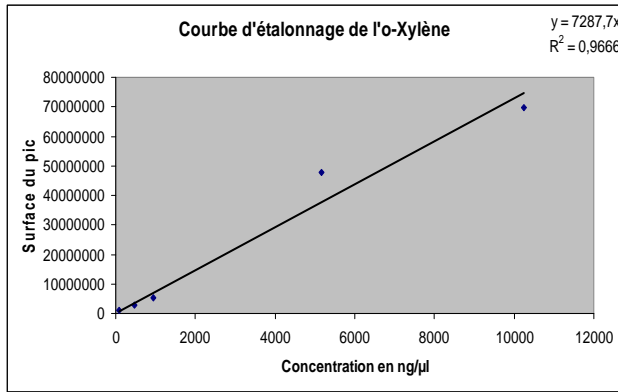


Figure 16 : Courbe d'étalonnage de l'o-xylène

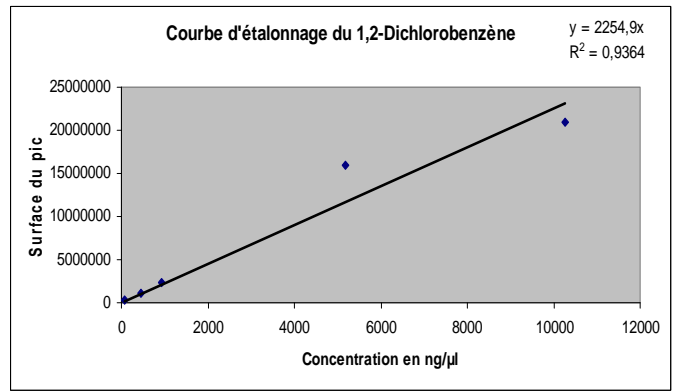


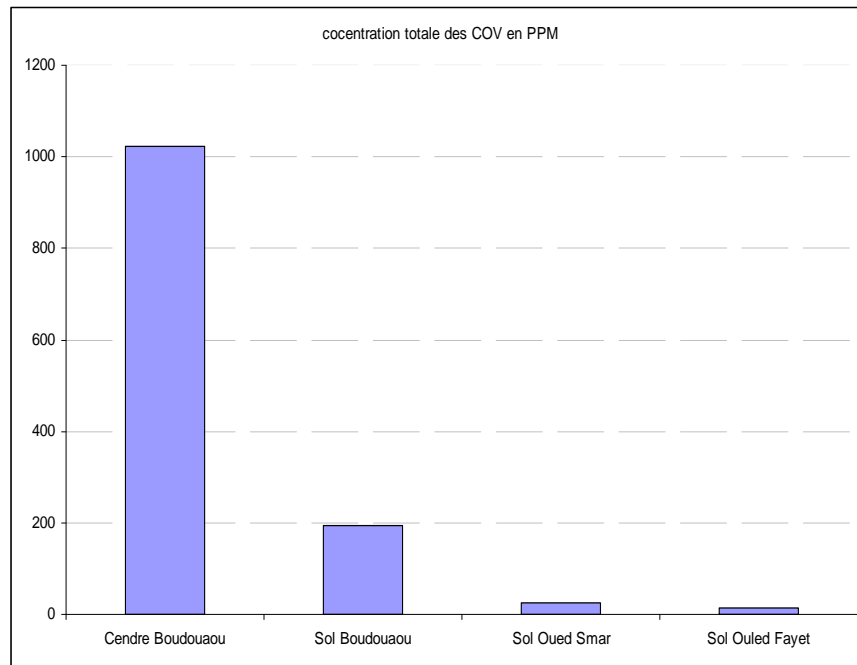
Figure 17 : Courbe d'étalonnage du 1,2-dichlorobenzène

L'analyse quantitative a permis de déterminer les concentrations de 8 COVs (tableau 21) présents dans les échantillons étudiés.

Tableau 21 : Concentration des COVs présents dans les décharges étudiées

Composé	Concentration en µg/g (ppm) dans les décharges			
	Boudouaou		Ouled Fayet	Oued Smar
	Cendres	Sol	Sol	Sol
Benzène	229,141	30,338	-	-
Toluène	315,888	33,476	3,646	4,298
Chlorobenzène	10,830	7,464	-	-
Ethylbenzène	107,025	12,645	-	-
p-Xylène	43,890	5,621	-	0,879
Styrène	173,930	89,076	-	-
o-Xylène	89,813	5,175	-	-
1,2-Dichlorobenzène	51,238	11,146	11,372	18,898
<b>Total</b>	<b>1021,755</b>	<b>194,941</b>	<b>15,018</b>	<b>24,075</b>

Les concentrations totales en COVs présents dans les échantillons représentatifs des trois décharges étudiées sont présentées dans la figure 18.



**Figure 18 :** Histogramme de la concentration totale des COVs présents dans les sites étudiés

Il découle de ces résultats que le sol de Boudouaou semble plus pollué que le sol d'Oued Smar et celui d'Ouled Fayet, cela est probablement dû à l'incinération pratiquée à Boudouaou. La teneur en COVs des cendres de Boudouaou est de cinq fois plus importante que celle du sol correspondant, cela confirme notre probabilité quant à la source des COVs dans les sols étudiés. On distingue pour le sol des valeurs de références, des valeurs seuils et des valeurs d'intervention (tableau 22) [70].

- Les valeurs de référence : concentrations sous lesquelles on considère qu'aucun risque n'est encouru pour la santé humaine ou l'environnement.
- Les valeurs seuil : concentrations en sol dont le dépassement impose la réalisation d'une étude de caractérisation.
- Les valeurs d'intervention : concentrations qui imposent un assainissement du sol.

**Tableau 22** : Valeurs des normes pour le sol en  $\mu\text{g/g}$

Composé	Concentration en ppm		
	Valeurs de référence	Valeurs seuil	valeurs d'intervention
Benzène	0,10	0,25	0,5
Toluène	0,20	25	50
Ethylbenzène	0,30	18	36
Xylène	0,35	30	60

Les résultats obtenus de l'analyse par CG/SM lié au head-space des échantillons représentatifs des trois sites étudiés (tableau 21), font apparaître des teneurs en composés organiques volatils qui dépassent les normes (tableau 22) et qui traduisent des niveaux importants de pollution. Les valeurs d'intervention sont dépassées dans le site de Boudouaou, ce qui signifie qu'un plan d'assainissement de ce sol doit être réalisé et que l'incinération doit être arrêtée.

## IV.2. Recherche des Polluants organiques persistants (POPs)

### IV.2.1- Extraction

La recherche des POPs a été effectuée par la méthode d'extraction au soxhlet. Une prise d'essai (20g) de chaque matrice à extraire (cendres ou sol) et 20g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sont introduits dans une cartouche en cellulose (33mmx118mm) placée dans l'extracteur soxhlet d'une capacité de 200 ml. Les polluants recherchés sont extraits avec 300 ml du toluène durant 16 heures au rythme de 4 à 5 cycles/heure.

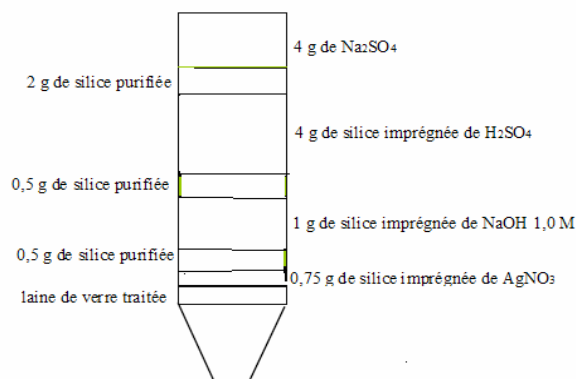
L'extrait obtenu est concentré en utilisant un évaporateur rotatif dont la température du bain est ajustée à 50°C.

### IV.2.2- Purification

Après concentration, l'extrait est soumis à la purification sur deux types de colonnes :

➤ purification sur colonne de silice multicouche :

La colonne en verre utilisée dans cette étape est de 20 mm de diamètre interne et 230 mm de hauteur. L'ajout des phases est comme indiqué dans la figure 19. Le solvant d'élution est le dichlorométhane/hexane (2% dichlorométhane). Le volume total d'élution équivaut à 65 ml. L'extrait est ensuite concentré jusqu'à environ 2 ml, puis réservé pour la purification subséquente.



**Figure 19** : Purification sur colonne de silice multicouche

➤ Purification sur colonne d'alumine :

La colonne utilisée est de 10 mm de diamètre interne et 150 mm de hauteur, elle est remplie par de la laine de verre purifiée, de l'alumine et du sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). L'extrait à purifier, est placé en tête de colonne, puis élué successivement à l'aide du mélange dichlorométhane/hexane, préparé en trois pourcentages différents (1%, 5% et 50% de dichlorométhane) [20].

Après élution, trois fractions (F1, F2, F3) d'éluât sont récupérées et concentrées puis transférées dans des tubes vials pour être analysées.

#### IV.2.3- Analyse

A ce stade, l'échantillon est purifié et un maximum d'interférents provenant de la matrice a été éliminé. La composition chimique des trois fractions récupérées pour chaque échantillon (Sol Ouled Fayet, Sol Oued Smar, Sol et Cendres de Boudouaou) est déterminée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) en mode impact électronique (bombardement d'électrons). Deux modes d'analyses sont utilisés :

- ✓ L'analyse en **mode Full Scan** : le courant ionique total (TIC, Total Ion Current) est utilisé pour identifier les composés présents dans les fractions analysées. Chaque pic chromatographique donne lieu à un spectre de masse caractéristique de la structure du composé. L'identification est effectuée en comparant le spectre obtenu avec ceux d'une spectrothèque.
- ✓ Une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (CG/SMHR) en **mode SIM** (Selective Ion Monitoring) a été effectuée d'autre part afin de cibler les dioxines. La haute résolution contribue à améliorer la sensibilité et les limites de détection, ce qui permet la mesure des contaminants à l'échelle de trace dans les matrices étudiées.

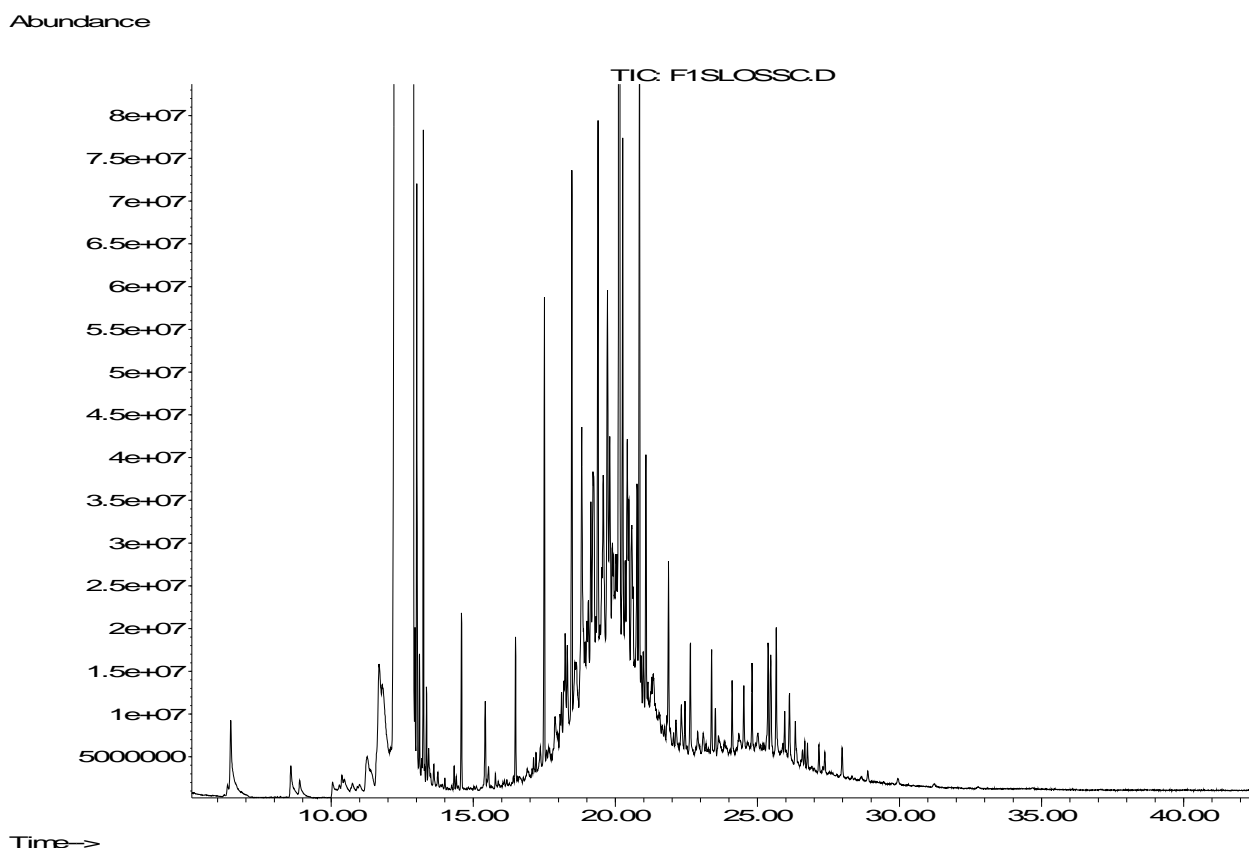
Les analyses ont été effectuées selon les conditions présentées dans le tableau 23.

**Tableau 23** : Conditions analytiques de l'analyse par CG/SMHR

Appareil	Chromatographe en phase gazeuse couplé au spectromètre de masse haute résolution (CG/SMHR), <b>CG</b> (Hewlett Packard 6890 plus) / <b>SMHR</b> (5973A)
Injecteur	Auto injecteur ALS HP7683 B
Mode d'injection	Splitless
Colonne capillaire en silice fondue	HP5-MS (5% phényl et 95% méthyl-polysiloxane); (30m x 0.25mm x 0.25µm.)
Gaz vecteur	Hélium
Spectromètre de masse	mode impact électronique (Mass Selective Detector) <b>MSD</b> : 5973A – EI
Potentiel d'ionisation	70 eV
Température de la source	230°C
Température du quadripole	150 °C
Température de l'auxiliaire	280 °C

#### **IV.2.4- Résultats et discussion**

L'analyse de la fraction F1 par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) en mode Scan (figure 20), nous a permis de confirmer la contamination des sites étudiés par les hydrocarbures aliphatiques et les hydrocarbures aromatiques polycycliques formés par deux et trois cycles ainsi que leurs dérivés méthylés.



**Figure 20 :** Chromatogramme de l'extrait des cendres de Boudouaou, fraction F1

Le traitement des chromatogrammes obtenus par l'analyse de la fraction F1 des échantillons étudiés, nous a permis d'identifier les composés reportés dans le tableau 24.

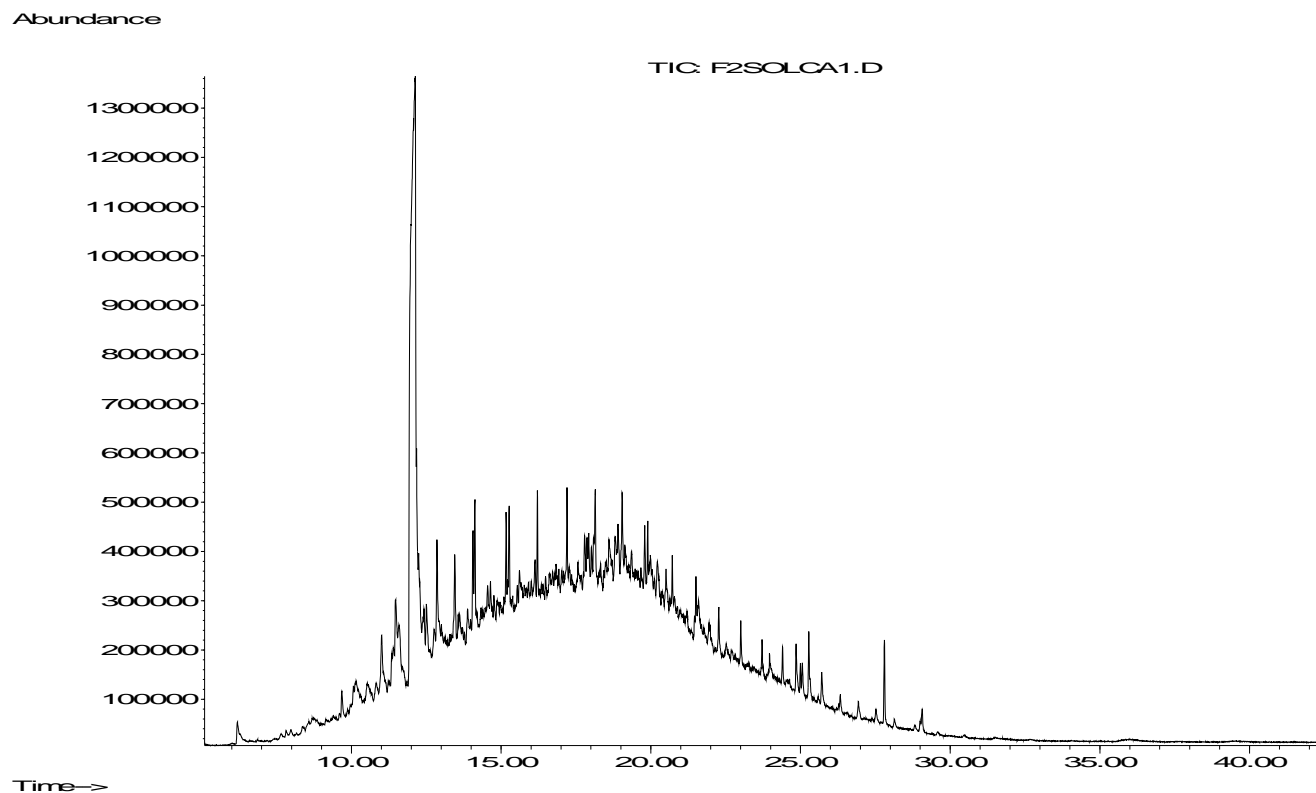
**Tableau 24** : Identification des composés de la fraction F1.

Composé	Tr (min)	formule	Masse
1-Ethyl-1-methylpropylbenzène	6,17	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	162
Tridecane	8,35	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184
2-Methylnaphthalène	8,52	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142
1-Methylnaphthalène	8,75	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142
Biphenyl	9,92	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154
Tetradécane	10,06	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198
2,6-Dimethylnaphthalène	10,37	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156
1,7-Dimethylnaphthalène	10,54	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156
1,4-Dimethylnaphthalène	10,69	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156
2-Méthylbiphényl	10,89	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168
3-Méthylbiphényl	11,44	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168
2-Ethylbiphényl	11,58	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182
1-méthyl-4-(phénylméthyl)benzène	12,20	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182
2,2'-Diméthylbiphényl	12,25	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182
3,3'-Diméthylbiphényl	12,91	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182
4,4'-Diméthylbiphényl	13,10	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182
Heptadécane	14,04	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240
Phenanthrène	15,26	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178
1-Octadécène	15,10	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252
Octadécane	15,14	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254
Nonadécane	16,19	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268
9-Nonadécène	16,24	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	266
Eicosane	17,18	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282
Heneicosane	18,13	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296
10-Heneicosène (c,t)	18,17	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>	294

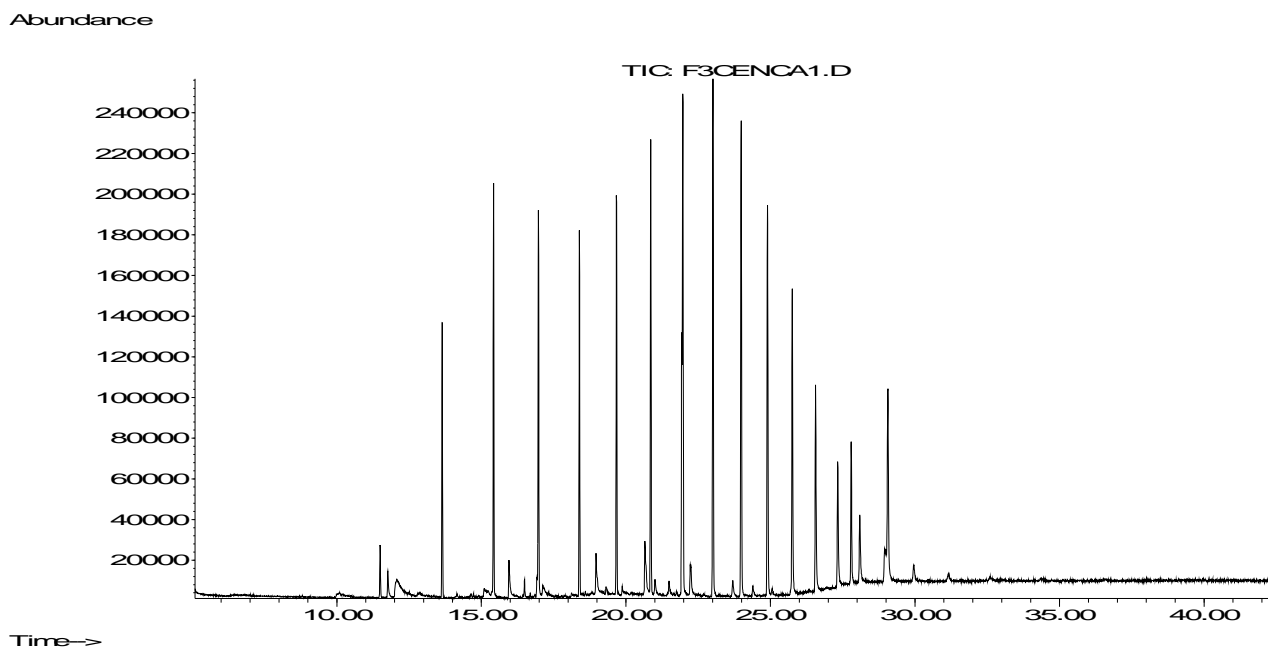
Suite du tableau 24 : Identification des composés de la fraction F1.

Composé	Tr (min)	Formule	Masse
Docosane	19,04	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	310
Tricosane	19,88	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	324
cis-9-Tricosène	19,92	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub>	322
Tétracosane	20,72	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	338
Pentacosane	21,51	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	352
Z-12-Pentacosène	21,54	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub>	350
Hexacosane	22,26	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	366
1-Hexacosène	22,31	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub>	364
Heptacosane	23,01	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	380
Octacosane	23,73	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	394
Nonacosane	24,40	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	408
triacontane	25,06	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	422
Hentriacontane	25,72	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	436
Dotriacontane	26,33	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	450
Tritriacontane	26,93	C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>	462
Tétratriacontane	27,52	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	476
Pentatriacontane	28,14	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	490
Hexatriacontane	28,82	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	504
Heptatriacontane	29,59	C <sub>37</sub> H <sub>76</sub>	518
Octatriacontane	30,46	C <sub>38</sub> H <sub>78</sub>	522
Nonatriacontane	31,48	C <sub>39</sub> H <sub>80</sub>	536
Tetracontane	32,66	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	550
Hentetracontane	34,050	C <sub>41</sub> H <sub>84</sub>	564
Dotétracantane	35,71	C <sub>42</sub> H <sub>86</sub>	578
Tritétracantane	37,65	C <sub>43</sub> H <sub>88</sub>	592

L'analyse de la fraction F2 par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) en mode SCAN, nous a permis d'identifier les HAPs tricycliques et plus. Parmi les chromatogrammes obtenus lors de l'analyse par CG/SM en mode SCAN des fractions F2 et F3, nous présentons ceux en figures 21 et 22.



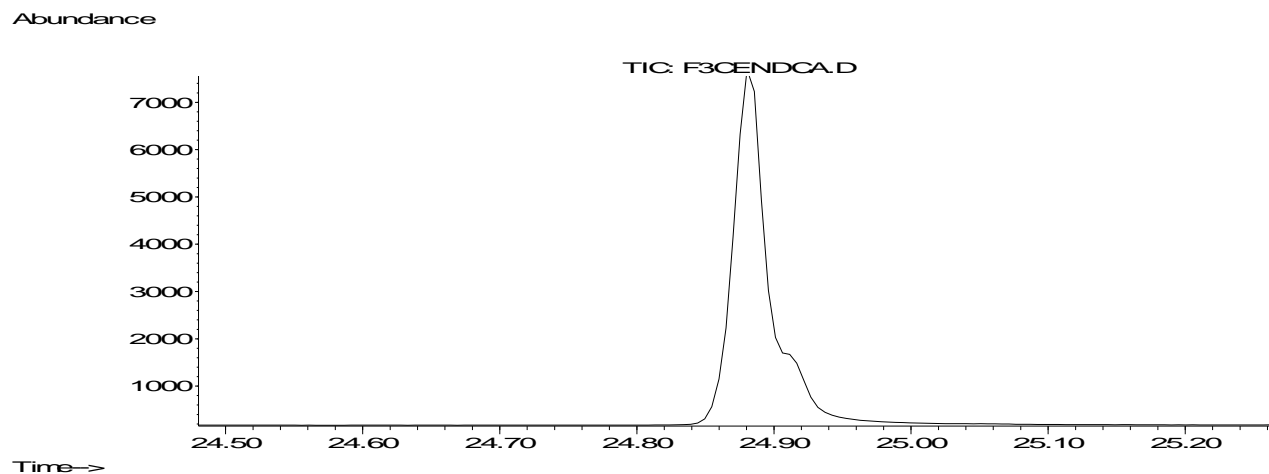
**Figure 21:** Chromatogramme de l'extrait de sol de Boudouaou, fraction F2



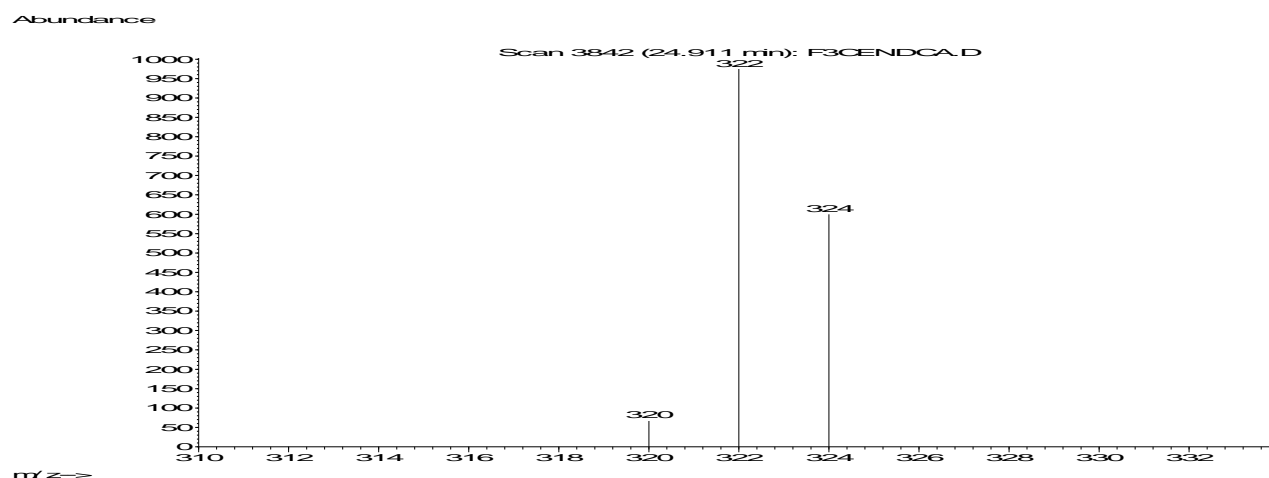
**Figure 22 :** Chromatogramme de l'extrait des cendres de Boudouaou, fraction F3

Le traitement des chromatogrammes de la fraction F3 nous a permis d'identifier plusieurs composés chlorés, ce qui nous a conduit à faire une analyse plus poussée en mode SIM à haute résolution pour cibler les dioxines.

L'analyse de la fraction F3 par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (CG/SMHR) en mode SIM, nous a permis d'aboutir au chromatogramme et au spectre de masse correspondant au pic enregistré (figures 23 et 24).

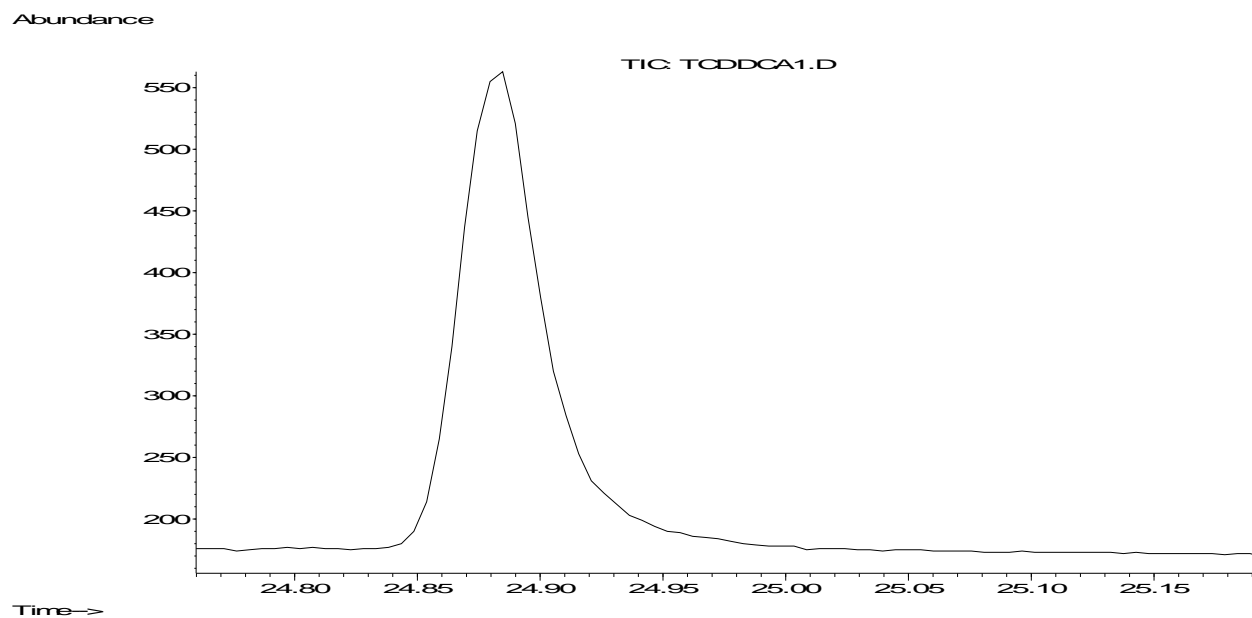


**Figure 23** : Chromatogramme en mode SIM de la fraction F3 des cendres de Boudouaou

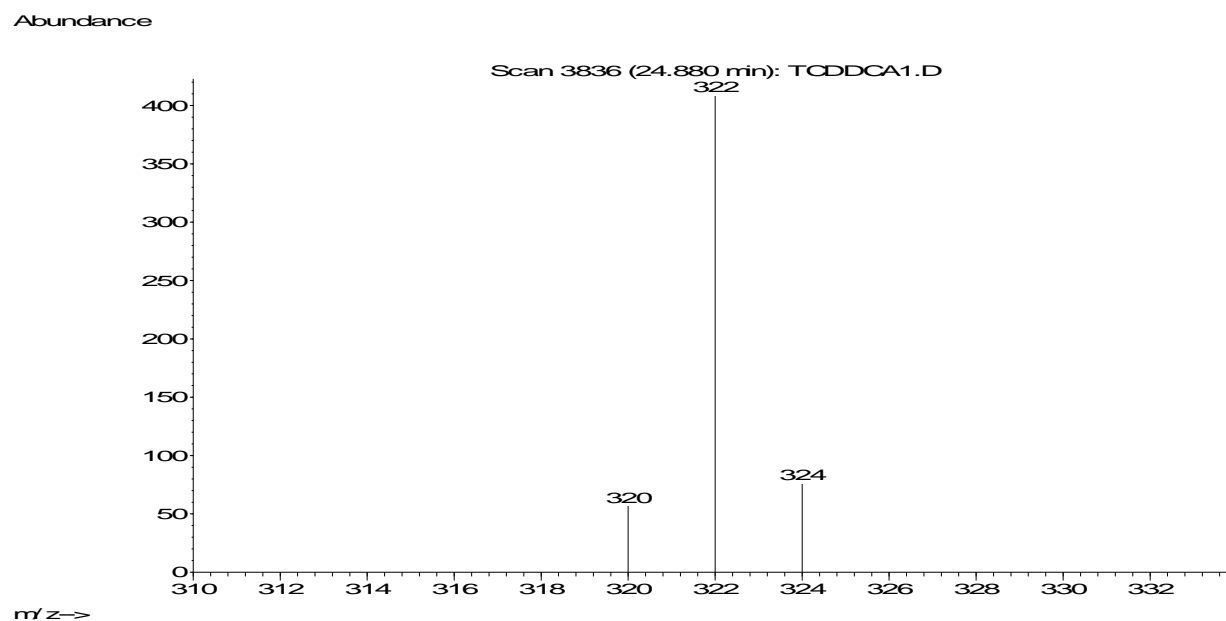


**Figure 24** : Spectre de masse du pic de la 2,3,7,8-TCDD détecté dans la fraction F3 des cendres de Boudouaou

L'analyse du produit étalon 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine (2,3,7,8-TCDD) par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (CG/SMHR), dans les mêmes conditions analytiques des échantillons étudiés, nous a permis d'aboutir au chromatogramme et au spectre de masse de l'étalon représentés sur les figures 25 et 26.



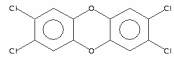
**Figure 25:** Chromatogramme du produit étalon pur de la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine (2,3,7,8-TCDD)



**Figure 26 :** Spectre de masse du pic de référence de la 2,3,7,8-TCDD

La haute résolution contribue à améliorer la sensibilité et les limites de détection, ce qui nous a permis de détecter l'un des contaminants à l'échelle de microtrace dans les matrices étudiées. Il s'agit de la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine, considérée comme le congénère le plus toxique des dioxines.

**Tableau 25** : Identification de la dioxine détectée dans les échantillons de Boudouaou.

Composé	Symbole	Formule	Structure	t <sub>R</sub> (min)
2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine	TCDD	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		24,90

La 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine a été détectée dans les échantillons de cendres et du sol de Boudouaou, à de très faibles concentrations de l'ordre de picogramme par gramme, mais pas dans les sols d'Oued Smar et Oueld Fayet. La présence de la 2,3,7,8-TCDD dans les échantillons de Boudouaou (cendres et sol), s'explique par l'incinération anarchique de déchets pratiquée quotidiennement dans ce site.

### IV.3-Identification et quantification des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)

#### IV.3.1- Extraction

La méthode utilisée pour la recherche des HAPs dans les matrices étudiées, est celle de l'extraction accélérée par solvant au moyen de l'extracteur automatique (ASE 200-Dionex, représenté sur la figure 27). Cette technique consiste à extraire les contaminants à partir d'une matrice solide par un solvant organique à haute température et sous haute pression.

Chaque extraction est réalisée sur quelques grammes d'échantillon (tableau 26), ce dernier est placé dans une cellule en acier inoxydable de 11 ml. L'extraction est lancée en utilisant les conditions citées dans le tableau 27.

**Tableau 26 :** Prises d'essai pour l'extraction des HAPs par l'ASE

<b>Matrice</b>	<b>Poids (g)</b>
Sol Boudouaou	24,26
Sol Ouled Fayet	19,01
Sol Oued Smar	19,69
Cendres Boudouaou	06,54



**Figure 27 :** Extracteur à Solvant Accéléré, utilisé (ASE 200, Dionex )

**Tableau 27** : Conditions d'extractions des HAPs par l'ASE

Appareil	ASE 200 Dionex
Pression	1378 10 <sup>4</sup> Pascal
Température	100°C
Durée de préchauffage	0 min
Durée de chauffage	5 min
Volume de rinçage en %	60
Temps de purge	60 secondes
Solvant	dichlorométhane
Volume du solvant	15 ml
Durée d'extraction	15 min

Les extraits obtenus par l'ASE sont filtrés sur du papier filtre contenant du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ensuite concentrés par un turbo évaporateur (**TurboVap II Zymark Roissy, France**, figure 28), dans lequel un courant d'azote évapore le solvant, jusqu'à atteindre un volume de 0,5 ml.

**Figure 28** : TurboVap II Zymark

### IV.3.2- Analyse des HAPs

À la suite de la concentration, les extraits obtenus sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Afin de cibler les HAPs, l'analyse qualitative et quantitative est effectuée en mode de sélection d'ion (SIM, Single Ion Mass), sous les conditions analytiques présentées dans le tableau 28.

**Tableau 28** : Conditions analytiques de l'analyse des HAPs par CG/SM

<b>Appareil</b>	Chromatographe en phase gazeuse couplé au spectromètre de masse <b>GC/MS</b> : Agilent GC 6890 N <b>MSD</b> 5973
<b>Injecteur</b>	Auto injecteur ALS HP7683 B
Mode d'injection	Splitless
Volume d'injection	3 $\mu$ L
Température de l'injecteur	300°C
<b>Colonne</b>	capillaire en silice fondue (HP5MS) (60m x 0.25mm x 0.25 $\mu$ m)
<b>Gaz vecteur</b>	Hélium
Débit du gaz vecteur	1 ml/min
Température de la source	230 °C
Température du quadripole	150 °C
Mode d'acquisition	SIM

L'analyse qualitative des HAPs est établie par combinaison des ions moléculaires ( $m/z = M$ ), des ions fragments ( $m/z = M-1$ ) et des ions isotopiques ( $m/z = M+1$ ).

### IV.3.3 - Résultats et discussion

Parmi les profils de séparation obtenus par CG/SM, nous présentons celui du mélange étalon (en figure 29) et celui de l'extrait obtenu à partir des cendres de Boudouaou (en figure 30).

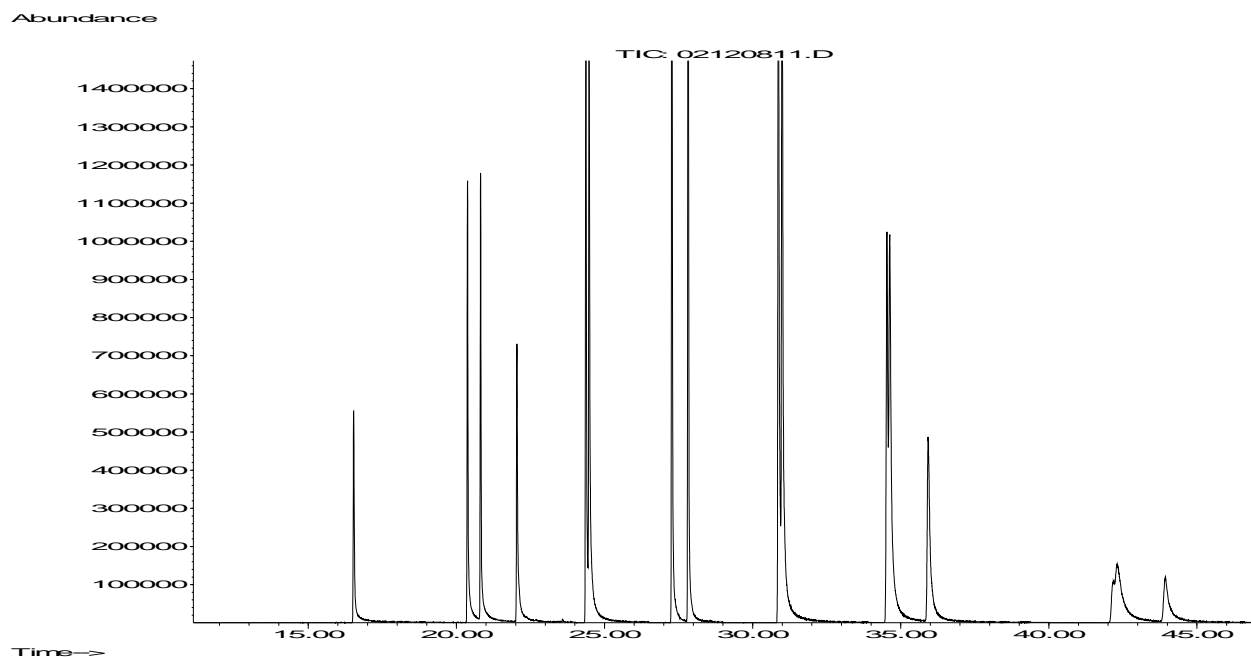


Figure 29 : Profil chromatographique du mélange de produits purs étalons contenant 16 HAPs

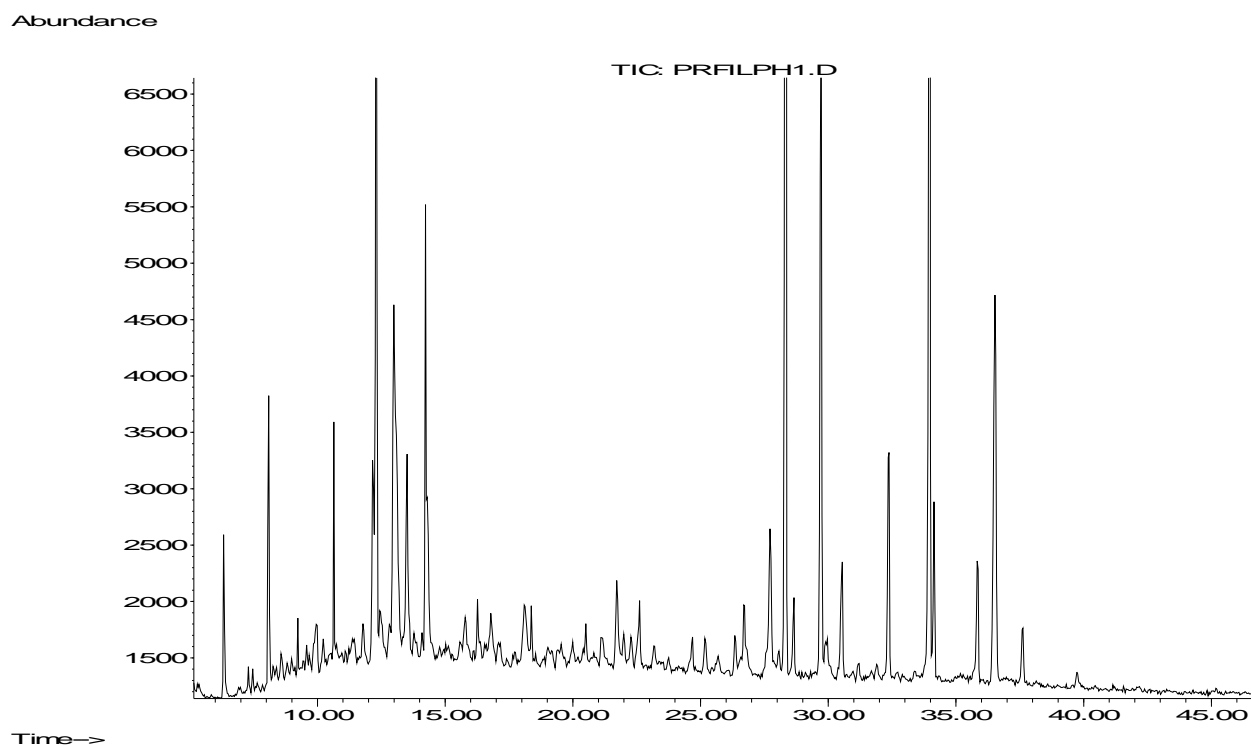


Figure 30 : Profil chromatographique des HAPs de l'échantillon de cendres de Boudouaou

Le traitement des chromatogrammes des échantillons analysés, nous a permis de confirmer la présence des 16 HAPs classés prioritaires par l'US-EPA. L'identification des HAPs retrouvés, est effectuée sur la base de leurs spectres de masse et de leurs temps de rétentions, par comparaison avec les standards et les spectres de références. Les temps de rétention des 16 HAPs sont reportés dans le Tableau 29.

**Tableau 29 :** Identification des HAPs présents dans les sites étudiés

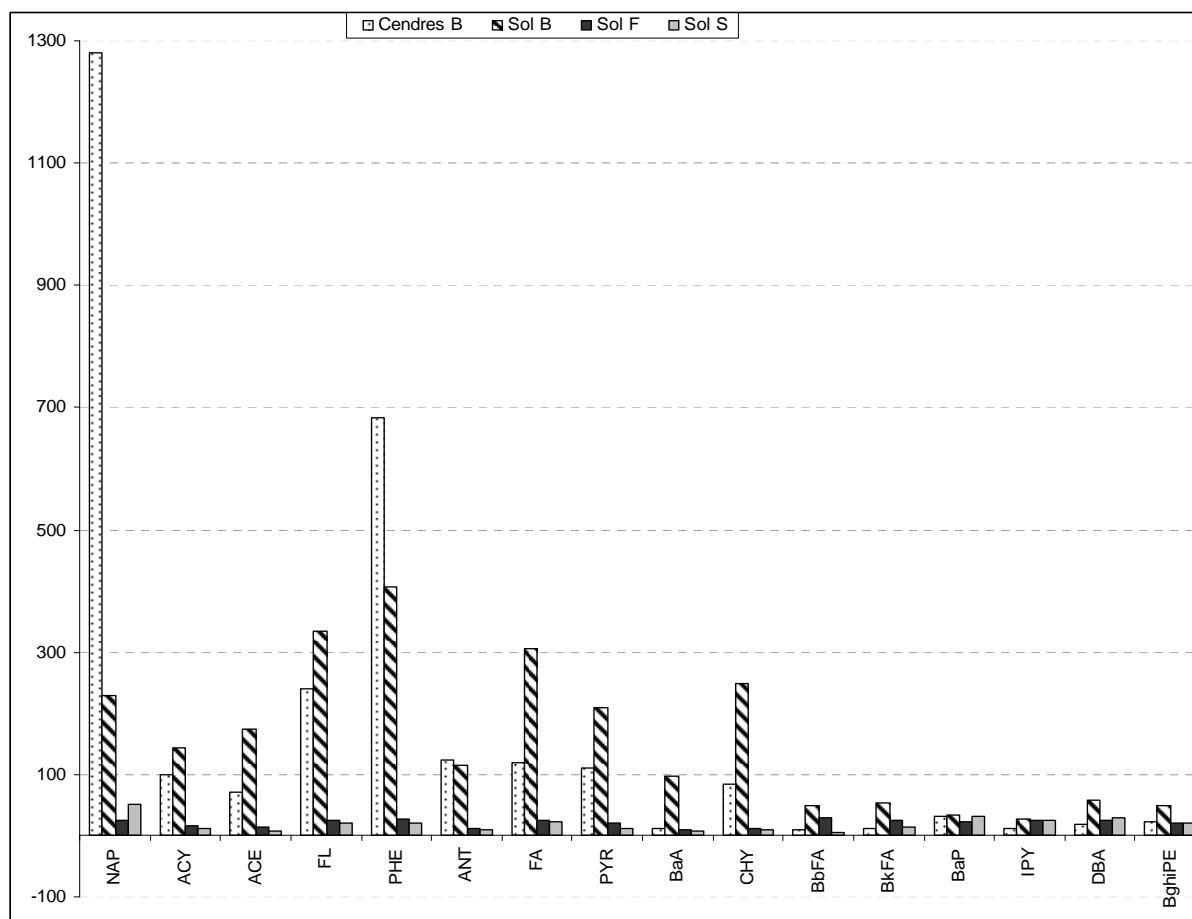
Composé	Symbole	t <sub>R</sub> (min)
Naphtalène	NAP	16,54
Acénaphthylène	ACY	20,37
Acénaphthène	ACE	20,81
Fluorène	FL	22,03
Phénanthrène	PHE	24,36
Anthracène	ANT	24,47
Fluoranthène	FA	27,27
Pyrène	PYR	27,82
Benzo(a)anthracène	BaA	30,86
Chrysène	CHY	30,95
Benzo(b)fluoranthène	BbFA	34,52
Benzo(k)fluoranthène	BkFA	34,59
Benzo(a)pyrène	BaP	36,17
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	IPY	42,17
Dibenzoanthracène	DBA	42,32
Benzo(ghi)pérylène	BghiPE	43,93

La détermination quantitative (voir tableau 30) des 16 HAPs identifiés a été effectuée par étalonnage externe. Des droites d'étalonnage de chacun des 16 HAPs de la liste EPA sont tracées à partir des surfaces des pics d'un mélange standard commercial contenant les 16 composés. Ce standard a été dilué à différentes concentrations dans du dichlorométhane puis injecté dans les mêmes conditions que les solutions à analyser.

**Tableau 30** : Quantification des 16 HAPs présents dans les matrices étudiées

Composé	Concentration en $\mu\text{g/g}$ (ppm)			
	Cendres Boudouaou	Sol Boudouaou	Sol Ouled Fayet	Sol Oued Smar
NAP	1280	230	25	51
ACY	100	144	16	11
ACE	72	175	14	8
FL	240	334	24	20
PHE	683	406	28	21
ANT	124	116	13	10
FA	119	307	26	22
PYR	110	210	20	13
BaA	13	98	9	8
CHY	85	250	12	9
BbFA	9	49	29	6
BkFA	12	54	25	14
BaP	32	33	22	31
IPY	13	28	24	26
DBA	18	57	25	30
BghiPE	22	49	20	20
<b><math>\Sigma</math> HAPs</b>	<b>2932</b>	<b>2540</b>	<b>332</b>	<b>300</b>
<b>PHE/ANT</b>	5,5	3,5	2,2	2,1
<b>FA/PYR</b>	1,1	1,5	1,3	1,7

Les résultats obtenus, nous ont permis de présenter l'histogramme suivant :

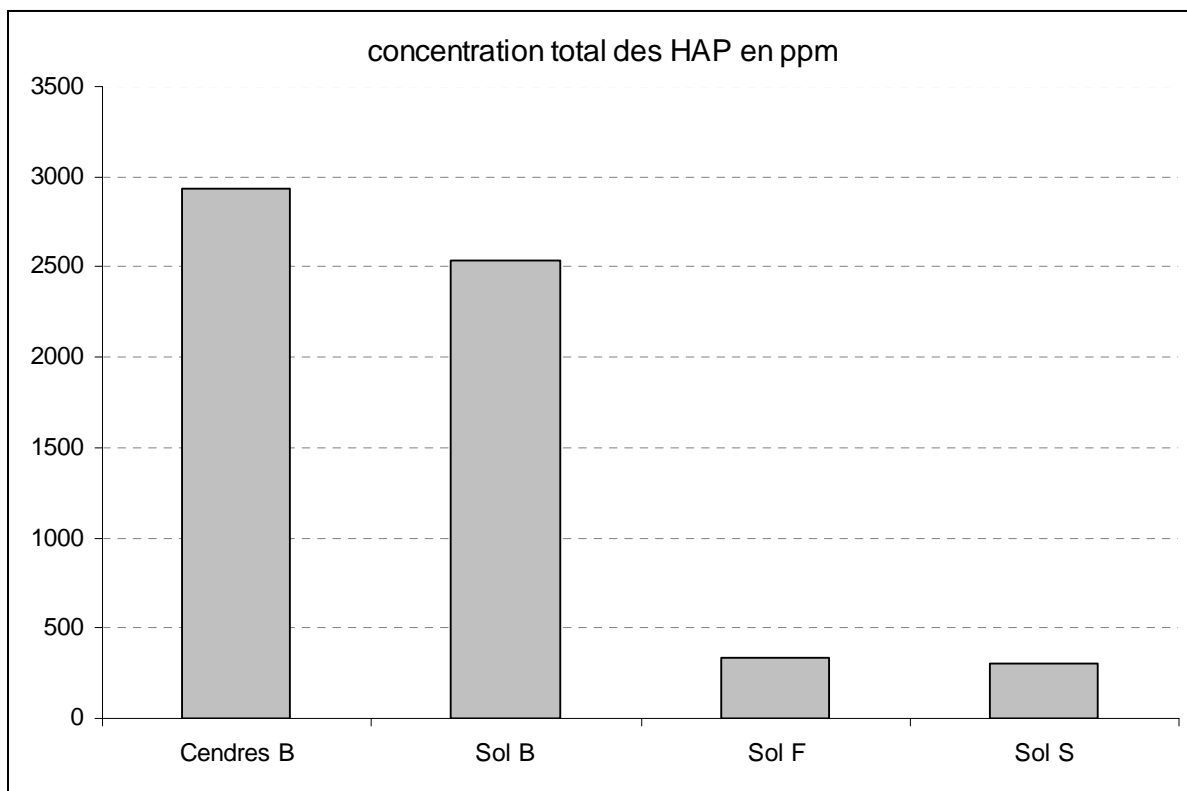


**Figure 31** : Profil de l'histogramme de distribution des HAPs pour chaque site

On remarque que la teneur en phénanthrène est très importante dans le site de Boudouaou. Sa teneur est 20 fois plus importante que dans les échantillons des sols d'Oued Smar et d'Ouled Fayet. Ceci est probablement dû à la présence de gasoil qui provient des engins utilisés par les services communaux et ce, contrairement aux échantillons des sols d'Oued Smar et d'Ouled Fayet où le prélèvement s'est effectué dans des zones abandonnées.

On observe dans le profil de l'histogramme de distribution des HAPs (figure 31) que les HAPs penta et hexacycliques sont moins importants en terme de teneur, que les autres HAPs dans le site de Boudouaou, contrairement au site d'Oued Smar et celui d'Ouled Fayet, où les teneurs sont presque homogènes. Cette différence peut être attribuée à l'état physique des HAPs inférieurs à 5 cycles, car ils sont émis par la combustion dans la phase vapeur qui va s'adsorber sur les particules qui se déposent sur le sol. L'incinération quotidienne dans le site de Boudouaou joue un rôle très important dans le maintien des teneurs élevées de ces HAPs.

La persistance des HAPs supérieure à 5 cycles a été mise en évidence dans les sites d'Oued Smar et Ouled Fayet, en effet les teneurs de ces HAPs restent relativement importantes par rapport aux HAPs inférieurs à 5 cycles dont la teneur décroît au cours du temps en raison de la biodégradation. Les microorganismes dans les sols de décharge jouent un rôle important dans la biodégradation des polluants organiques. Cette dégradation résulte de voies métaboliques qui mettent en jeu des populations microbiennes spécifiques. Les bactéries dégradantes des HAPs sont fréquentes dans les sols pollués [71]. Ces bactéries se manifestent immédiatement après la pollution du sol, car l'exposition aux HAPs induit une sélection et/ou une adaptation des communautés bactériennes. En effet, de nombreuses bactéries sont capables de dégrader les HAPs directement en les utilisant comme substrats [72, 73].



**Figure 32** : Histogramme des concentrations totales des HAPs

On remarque, d'après le profil des concentrations totales des HAPs, que le sol de Boudouaou est 5 fois plus contaminé que les autres sols. L'incinération des déchets ainsi que l'utilisation des engins dans le site de Boudouaou sont les principales sources des HAPs.

Le rapport caractéristique phénanthrène/anthracène présente une valeur inférieure à 10 (**PHE/ANT** <10) ce qui reflète pyrolytique l'origine de la contamination. Quant au rapport fluoranthène/pyrène, sa valeur supérieure à 1 (**FA/PYR** >1) confirme également la source pyrolytique [74].

Enfin pour distinguer la source pyrolytique, la combinaison des deux rapports est utilisée, quand les rapports **PHE/ANT** <10 et **FA/PYR** >1 cela indique la contribution de la source pyrolytique [75, 76].

D'après les résultats de notre étude (tableau 30), il apparaît clairement que la source de pollution des sites étudiés est pyrolytique.

Par comparaison des résultats trouvés (tableau 30) aux données de la littérature (tableau 31) [77], les sols des trois sites étudiés présentent des teneurs totales en HAPs élevées (> 10 µg/g), ils sont tous classés comme sols très fortement pollués (Classe V).

**Tableau 31** : Limite des concentrations totales en HAPs dans le sol

<b>Concentration totale des HAPs en µg/g</b>	<b>Classement de la pollution</b>	<b>Evaluation du sol</b>
< 0.2	0	Non pollué (contenu naturel)
0.2 - 0.6	I	Non pollué (contenu augmenté)
0.6 – 1	II	Légèrement pollué
1 – 5	III	Pollué
5 – 10	IV	Fortement pollué
> 10	V	Très fortement pollué

#### IV.4- Recherche des hydrocarbures aliphatiques (*n*-alcanes)

##### IV.4.1- Extraction

La recherche des *n*-alcanes dans les matrices étudiées (tableau 32) a été réalisée par l'extraction accélérée par solvant au moyen de l'extracteur automatique Dionex (ASE 200). L'extraction est lancée en utilisant le cyclohexane comme solvant, les conditions de l'extraction sont reportées dans le tableau 33.

**Tableau 32** : Prise d'essai pour l'extraction des *n*-alcanes par l'ASE

Matrice	Poids (g)
Sol Boudouaou	25,21
Sol Ouled Fayet	19,68
Sol Oued Smar	19,72
Cendres Boudouaou	7,50

**Tableau 33** : Conditions d'extraction des *n*-alcanes par l'ASE

Appareil	ASE 200 Dionex
Pression	1378 10 <sup>4</sup> Pascal
Température	100 °C
Durée de préchauffage en min	1 min
Durée de chauffage	5 min
Etape statique	5 min
Volume de rinçage	50 %
Temps de purge	150 secondes
Nombre de cycles	1
Solvant	Cyclohexane
Volume du solvant	15 MI

Les extraits obtenus ont été élués à travers une colonne de Florisil partiellement désactivé pour séparer les espèces aliphatiques apolaires des HAPs et des autres composés organiques qui peuvent exister dans l'extrait. Avant l'analyse, une étape de concentration est effectuée en utilisant le turbo évaporateur (figure 27), afin de réduire le volume de solvant.

#### IV.4.2- Analyse

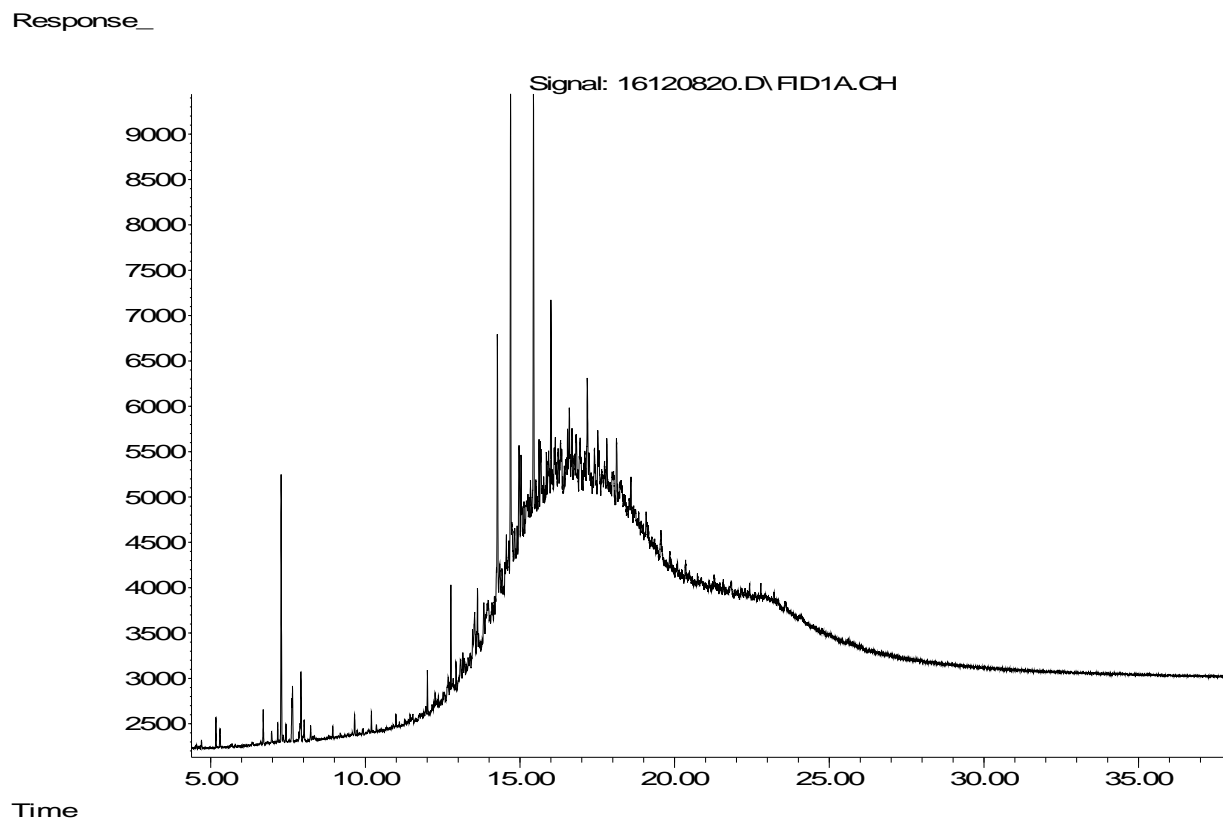
L'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme est la méthode de référence utilisée pour l'analyse des *n*-alcanes issus des déchets (US-EPA méthode 8270) [78]. Les conditions d'analyse sont reportées dans le tableau 34. Le choix du mode d'injection splitless (sans division) permet de faciliter la détection des constituants à l'état de trace.

**Tableau 34 :** Conditions analytiques utilisées pour les *n*-alcanes

Appareil	Chromatographe en phase gazeuse CG : Agilent CG 6890 N
Détecteur	à ionisation de flamme
Injecteur	Auto injecteur ALS HP7683 B
Mode d'injection	Splitless
Colonne	capillaire en silice fondue (HP5MS) (30m x 0.32mm x 0.25µm)
Gaz vecteur	Hélium
Débit du gaz vecteur	2,5 mL/min
Température de l'injecteur	300°C
Température du four	35°C (1,5min) / 10°C/min 100°C / 15°C/min 325°C (20min)
Température du détecteur	320°C

#### IV.4.3- Résultats et discussion

Parmi les profils chromatographiques obtenus par l'analyse CPG/FID, nous présentons en figure 33 le chromatogramme de l'extrait obtenu à partir de l'échantillon du sol de Boudouaou



**Figure 33** : Chromatogramme de l'échantillon du sol de Boudouaou analysé par CPG/FID

Trente et un *n*-alcanes à chaîne linéaire allant de C<sub>10</sub> à C<sub>40</sub> ont pu être identifiés dans les cendres et dans les sols des sites étudiés, ils sont reportés dans le tableau 35. Ces polluants primaires ne sont pas spécifiques à une source unique de pollution et peuvent avoir plusieurs origines. Ainsi, ils peuvent avoir une source anthropique et sont émis lors de l'incinération à ciel ouvert d'un mélange complexe de déchets (matériaux organiques et plastiques, déchets ménagers, industriels, etc...) [79]. D'autre part, il a été établi qu'ils peuvent résulter de la décomposition des déchets par voie biologique liée à l'activité microbienne qui constitue une autre source mais naturelle [80].

**Tableau 35** : Temps de rétention des *n*-alcanes identifiés

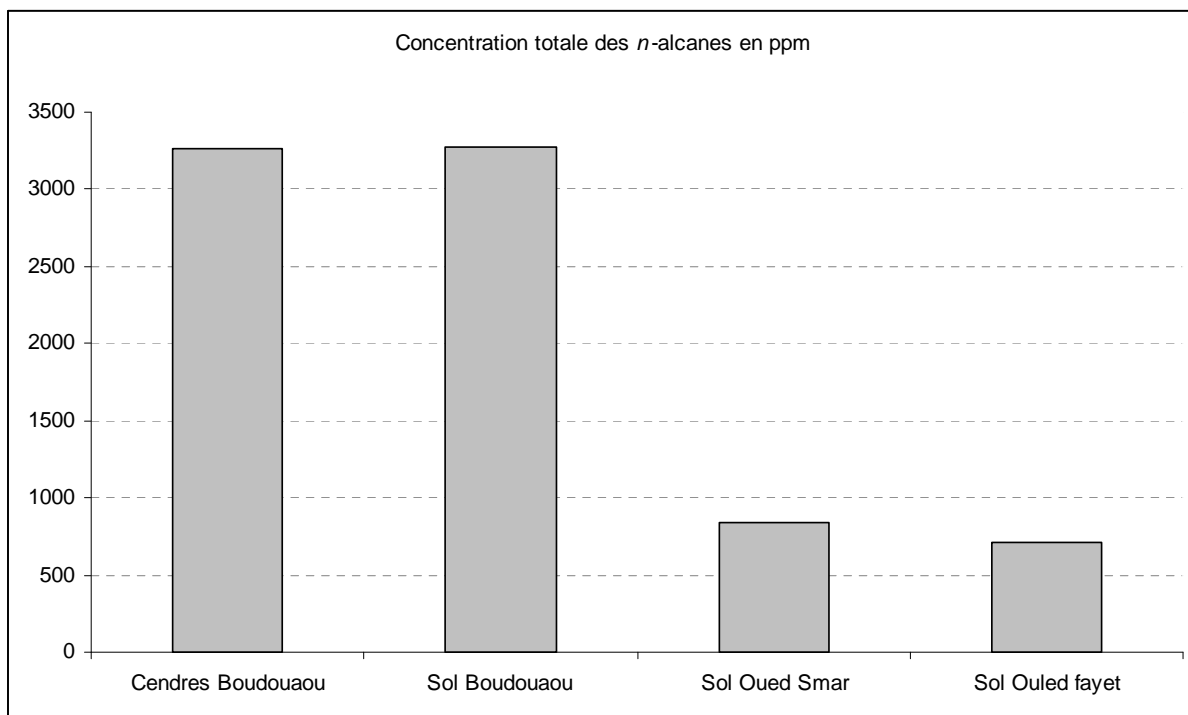
Composés	Symbole	Formule	Tr (min)
Décane	C <sub>10</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	7,28
Undécane	C <sub>11</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	8,66
Dodécane	C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	10,00
Tridécane	C <sub>13</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	10,98
Tetradécane	C <sub>14</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	12,00
Pentadécane	C <sub>15</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	12,89
Hexadécane	C <sub>16</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	13,62
Heptadécane	C <sub>17</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	14,34
Octadécane	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	15,03
Nonadécane	C <sub>19</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	15,65
Eicosane	C <sub>20</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	16,31
Héneicosane	C <sub>21</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	16,91
Docosane	C <sub>22</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	17,52
Tricosane	C <sub>23</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	18,01
Tétracosane	C <sub>24</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	18,59
Pentacosane	C <sub>25</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	19,09
Hexacosane	C <sub>26</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	19,59
Heptacosane	C <sub>27</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	20,08
Octacosane	C <sub>28</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	20,57
Nonacosane	C <sub>29</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	20,99
Triacontane	C <sub>30</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	21,40
Hentriacontane	C <sub>31</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	21,83
Dotriacontane	C <sub>32</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	22,20
Tritriacontane	C <sub>33</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>	22,60
Tétratriacontane	C <sub>34</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	23,01
Pentatriacontane	C <sub>35</sub>	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	23,43
Hexatriacontane	C <sub>36</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	23,83
Heptatriacontane	C <sub>37</sub>	C <sub>37</sub> H <sub>76</sub>	24,34
Octatriacontane	C <sub>38</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>78</sub>	24,86
Nonatriacontane	C <sub>39</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>80</sub>	25,47
Tetracontane	C <sub>40</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	26,14

Le profil de distribution des ces hydrocarbures aliphatiques identifiés, ressemble à celui observé dans les sources anthropogéniques. Les alcanes  $C_{17}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{19}$  et  $C_{20}$  sont les plus majoritaires et l'octadécane aliphatique est le plus abondant dans tous les échantillons. La quantification des 31 *n*-alcanes identifiés a été effectuée par étalonnage externe.

Les concentrations totales des *n*-alcanes identifiés dans chaque matrice, sont représentées dans le tableau 36.

**Tableau 36 :** Concentrations totales des *n*-alcanes détectés dans les sites étudiés

Echantillon	Cendres Boudouaou	Sol Boudouaou	Sol Oued Smar	Sol Ouled Fayet
<b>Concentration totale en ppm</b>	3266	3272	840	709



**Figure 34 :** Histogramme des concentrations totales des *n*-alcanes

On remarque dans l'histogramme des concentrations totales des *n*-alcanes que le sol de Boudouaou est le plus contaminé par les hydrocarbures aliphatiques. Cela est probablement dû à la combustion des déchets en plus de leur dégradation par voie microbienne.

#### **IV.5- Conclusion**

Les analyses des échantillons de sols et cendres collectés au niveau des décharges étudiées, ont permis de mettre en évidence la présence de 69 polluants organiques classés comme suit :

- 21 composés organiques volatils (COVs),
- 31 *n*-alcanes linéaires allant du C10 au C40,
- 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) classés prioritaires par l'US-EPA,
- Ainsi que la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine (TCDD).

Les concentrations moyennes des polluants organiques retrouvés dans les sols issus des décharges étudiées, dépassent les valeurs sous lesquelles on considère qu'aucun risque n'est encouru pour la santé humaine ou l'environnement.

## *Chapitre V*

### *Recherche et mesure des éléments métalliques*

Dans le cadre d'études de sites pollués, l'analyse des éléments métalliques est quasi-systématique. La plus grande partie des métaux lourds a une origine géologique, mais la contamination des sols par ce genre de polluants résulte principalement des activités industrielles, l'agriculture et les déchets produits par l'être humain. Parmi les contaminants les plus étudiés on peut citer l'arsenic, le chrome, le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, le plomb et le mercure. Au contraire des polluants organiques, les métaux lourds ne sont pas biodégradables, leur élimination du sol peut s'effectuer par phytoremédiation [81].

## V. Recherche des éléments métalliques

### V.1- Broyage

Le broyage des matrices étudiées, est la première étape effectuée pour la recherche des éléments métalliques. Le broyeur utilisé est de marque, Retsch ZM 1000. Le temps de broyage est d'une minute.

### V.2- Minéralisation

Dans notre étude, la mise en solution des éléments métalliques a été réalisée sur un échantillon broyé et minéralisé dans l'appareil de minéralisation aux micro-ondes (**Ethos Touch Control**, figure 35). Chaque minéralisation est effectuée sur quelques grammes d'échantillon étudié (tableau 37) placés dans plusieurs bombes en téflon sous pression adaptées à l'appareil de minéralisation aux micro-ondes. 10 ml d'acide nitrique de qualité « pour analyse » sont ajoutés dans chaque bombe. Les bombes sont fermées et positionnées dans le minéralisateur. La température est programmée par paliers (temps de montée de l'ordre de 15 minutes) jusqu'à 210°C (cette température est maintenue pendant 10 minutes). Les bombes maintenues fermées pendant 20 minutes au moins, sont laissées refroidir puis le contenu de chaque bombe est transféré et filtré dans une fiole. Après rinçage de la bombe à l'eau distillée, la fiole est complétée à 100 ml avec cette eau. Les solutions sont transférées dans des tubes en polyéthylène gradués.

**Tableau 37** : Prise d'essai destinée à la minéralisation

Matrice	Poids (g)
Sol Boudouaou	2,735
Sol Ouled Fayet	2,856
Sol Oued Smar	2,861
Cendres Boudouaou	2,804



**Figure 35 :** L'appareil de minéralisation utilisé.

### **V.3- Analyse**

A la suite de la minéralisation, chaque échantillon est transmis pour une analyse par deux techniques analytiques différentes, l'une destinée à l'ensemble des éléments métalliques et une seconde dédiée au mercure.

#### **V.3.1- Analyse de l'ensemble des éléments métalliques**

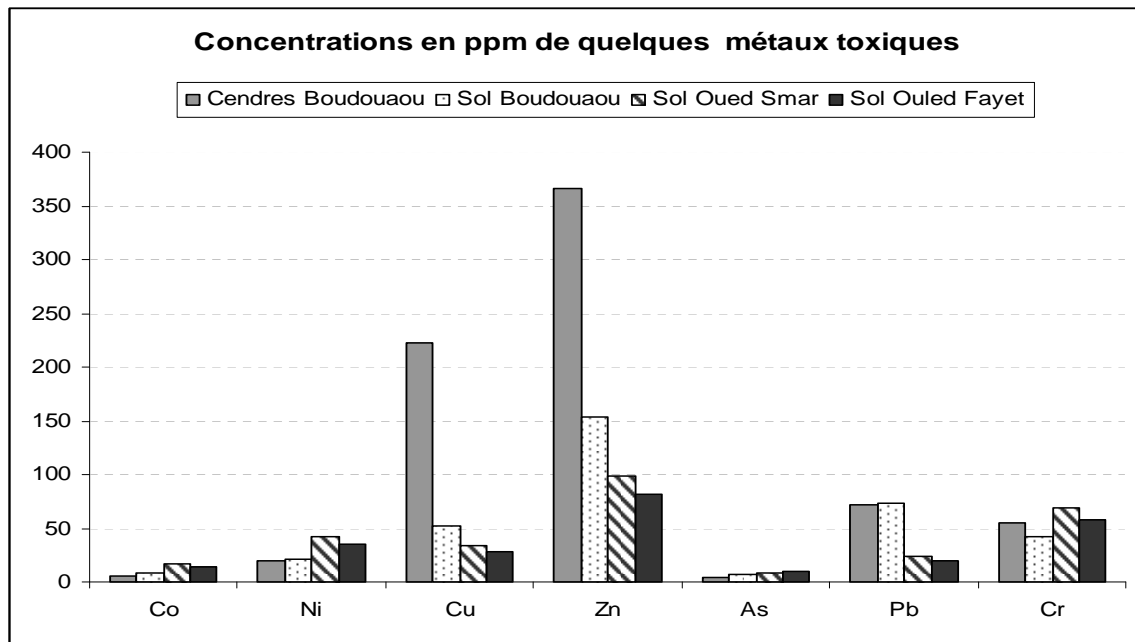
Le dosage de l'ensemble des éléments métalliques, est effectué par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS). L'appareil utilisé est l'ICP-MS Agilent Technologies Series 7500, équipé d'un injecteur automatique ASX-500 Series, Agilent Technologies. Le gaz vecteur utilisé est l'argon à un débit de 0.75 L/min.

##### **V.3.1.1- Résultats et discussion**

Les résultats de l'analyse par l'ICP-MS, nous ont permis d'aboutir à la détection et à la quantification de 29 éléments métalliques dans les différents sites d'étude (tableau 38).

**Tableau 38** : Identification et quantification des métaux présents dans les échantillons analysés

Elément	Masse atomique	Concentration (ppm)			
		Cendres Boudouaou	Sol Boudouaou	Sol Oued Smar	Sol Ouled Fayet
<b>Li</b>	7	2887	24,38	35,68	28,31
<b>Be</b>	9	0,85	0,75	1,50	1,23
<b>B</b>	11	431,90	42,91	27,76	37,46
<b>Na</b>	23	8518	3319	1075	849,60
<b>Mg</b>	24	10830	7093	6204	5056
<b>Al</b>	27	55950	12720	36280	30080
<b>Si</b>	28	142,80	167,60	158,70	238,70
<b>P</b>	31	1614	984,50	610,20	479,90
<b>S</b>	34	2809	2521	465,20	430
<b>K</b>	39	4840	3800	6340	5047
<b>Ca</b>	44	221200	149400	62480	58870
<b>Ti</b>	47	585,50	337,10	14,61	13,87
<b>V</b>	51	22,53	37,33	72,43	60,36
<b>Cr</b>	52	55,27	42,42	69,53	57,52
<b>Mn</b>	55	356	422,30	852,10	622,30
<b>Fe</b>	56	7810	19570	41330	35050
<b>Co</b>	59	6,16	7,82	17,16	13,73
<b>Ni</b>	60	20,20	20,69	42,89	35,31
<b>Cu</b>	63	222,90	52,59	34,34	28,41
<b>Zn</b>	66	366,50	153	98,10	82,37
<b>As</b>	75	4,07	7,67	8,47	10,21
<b>Se</b>	78	0,17	0,21	0,51	0,40
<b>Sr</b>	88	329,40	276,70	127	110,10
<b>Mo</b>	95	4,73	1,20	0,68	0,62
<b>Cd</b>	111	0,86	0,61	0,15	0,10
<b>Sb</b>	121	0,17	0,64	0,08	0,28
<b>Ba</b>	137	502,10	4755	256,10	194
<b>Tl</b>	205	0,27	0,50	0,40	0,43
<b>Pb</b>	208	71,87	73,78	24,41	20,04



**Figure 36** : Histogramme des concentrations de certains métaux toxiques présents dans les sites étudiés

Il découle de ces résultats que, parmi les éléments étudiés, plusieurs métaux toxiques ont été détectés à différentes concentrations, dans tous les échantillons analysés. Le zinc reste l'élément trace toxique, le plus abondant dans les trois sites étudiés.

Les teneurs en métaux lourds mesurées dans les cendres et dans le sol des trois décharges étudiées ont été d'autre part comparées aux teneurs en métaux lourds trouvées dans la bibliographie (tableau 39 : (\*) normes Belges, (\*\*\*) normes Hollandaises) [70]. De cette comparaison, il ressort que les concentrations des métaux retrouvés ne correspondent pas à celles que l'on peut observer dans un sol vierge de toute pollution spécifique (les valeurs obtenues dépassent les valeurs de référence).

Dans tous les sites étudiés, l'arsenic, le cobalt, le molybdène, sont détectés à des concentrations non dangereuses, considérées comme concentrations sous lesquelles aucun risque n'est encouru pour la santé humaine ou l'environnement (concentrations inférieures aux valeurs de références).

Le chrome, le cuivre, le nickel, et le zinc sont présents à des concentrations qui dépassent les valeurs de références dans tous les sites étudiés. Le chrome et le nickel sont plus abondants dans le sol du site d'Ouled Fayet, par contre le cuivre et le zinc, sont majoritaires dans les cendres de Boudouaou. Le plomb est aussi présent dans tous les sites étudiés, sa teneur dans les cendres et dans le sol du site de Boudouaou est perçue comme une menace envers aussi bien la santé humaine que la protection de l'environnement en général.

**Tableau 39** : Valeurs (en µg/g) des normes pour le sol d'une zone d'habitation et de service public

Elément	Concentration en ppm		
	Valeurs de référence	Valeurs seuil	valeurs d'intervention
*Arsenic (As)	19	55	110
**Baryum (Ba)	200	-	625
*Cadmium (Cd)	0,8	3	6
*Chrome (Cr)	35	150	300
**Cobalt (Co)	20	-	240
*Cuivre (Cu)	17	200	400
*Mercure (Hg)	0,55	7	15
**Molybdène (Mo)	10	-	200
*Nickel (Ni)	9	150	300
*Plomb (Pb)	30	150	300
*Zinc (Zn)	62	500	1000
(*) : normes Belges, (**) : normes Hollandaises Référence : [70]			

### V.3.2- Analyse du mercure

#### Digestion

L'échantillon préalablement digéré en présence d'acide nitrique (selon la procédure décrite dans la partie VI.2 de ce chapitre) est traité aussi par ajout de permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>). Ce dernier permet l'oxydation des composés organiques non décomposés lors de la décomposition acide [82]. Après ce traitement chimique de l'échantillon, la totalité du mercure se retrouve sous la forme mercurique Hg<sup>2+</sup>.

#### Dosage

Le mercure fait l'objet d'un traitement spécifique pour permettre de le doser sans risquer des contaminations croisées. Nous avons pour cela utilisé le spectromètre d'absorption atomique à vapeur froide FIMS-400 (Flow Injection Mercury System) de marque Perkin Elmer et de série 4253, couplé à un passeur d'échantillons AS-90.

Cet équipement permet l'analyse quantitative du mercure dans plusieurs types de matrices, à condition que ces matrices soient sous forme liquide, et sans matière en suspension.

Après digestion de l'échantillon, on procède à l'analyse instrumentale. L'échantillon injecté est mis en contact avec un agent réducteur (dans notre cas, le tétrahydroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$ ), les ions mercuriques ( $\text{Hg}^{2+}$ ) sont réduits en mercure élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ). Un flux d'argon (gaz vecteur) transporte les vapeurs de mercure élémentaire vers une cellule en quartz. C'est là que le mercure est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique avec formation de vapeur froide. La concentration de l'échantillon est déterminée par comparaison entre les absorbances respectives de l'échantillon et celles d'une gamme de solutions étalons [82,83] (solution commerciale de mercure NIST ou équivalent, préparée à différentes concentrations).

### V.3.2.1- Résultats et discussion

Toutes les opérations nécessaires au calcul des concentrations en mercure sont effectuées avec le logiciel de l'instrument. Les résultats obtenus de l'analyse par Flow Injection Mercury System des échantillons représentatifs des sites étudiés, font apparaître la présence du mercure, dans tous les échantillons analysés. Les teneurs en mercure retrouvées, sont présentées dans le tableau 40.

**Tableau 40** : Concentration de mercure dans les échantillons

Elément	Masse atomique	Concentration en ppm			
		Cendres Boudouaou	Sol Boudouaou	Sol Oued Smar	Sol Ouled Fayet
Mercure (Hg)	202	1,097	0,441	0,191	0,198

Ces résultats montrent que le mercure est présent en abondance dans les cendres de la décharge de Boudouaou où sa teneur dépasse la valeur de référence (tableau 37), ceci est dû à l'incinération pratiquée dans ce site, vu que l'incinération des déchets est l'une des principales sources de contamination par le mercure.

### V.4- Conclusion

Les analyses effectuées par les techniques analytiques (ICPMS, FIMS) des échantillons de sols et de cendres collectés au niveau des trois décharges étudiées (Oued Smar, Ouled Fayet, Boudouaou), ont permis l'identification et la quantification de 30 éléments inorganiques, parmi lesquels les polluants hautement toxiques, connus pour leurs pouvoirs cancérigène et mutagène puissants, tels que le nickel, le cadmium, le plomb et le mercure.

## *Conclusion générale*

## CONCLUSION GENERALE

---

Ce travail constitue une contribution à l'étude et à l'évaluation de la pollution du sol de quelques décharges publiques contrôlées et non contrôlées dans la région d'Alger.

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution pour les dioxines (CG/SMHR) opérant en mode SCAN et SIM des échantillons de sols collectés au niveau des décharges publiques d'Oued Smar, Ouled Fayet et de Boudouaou (sol et cendres) ont permis l'identification et la quantification de 69 composés organiques comme suit :

- ☆ 21 composés organiques volatils (COVs),
- ☆ 31 *n*-alcanes linéaires allant du C<sub>10</sub> au C<sub>40</sub>,
- ☆ 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) classés prioritaires par l'US-EPA,
- ☆ ainsi que la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine (TCDD).

Les profils de distribution des *n*-alcanes aliphatiques ont montré que ceux-ci sont probablement générés par la combustion incomplète des différents déchets. Sur la base des ratios diagnostics caractéristiques, la même source est attribuée aux HAPs.

La détection de la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine dans le site de Boudouaou s'explique essentiellement par la combustion incomplète et incontrôlée de déchets plastiques divers (sacs, bouteilles, emballages....).

La concentration totale des différents polluants détectés dans les sites étudiés est largement supérieure à celle enregistrée dans certains sites européens.

Les métaux lourds adsorbés par les sols issus des décharges publiques d'Oued Smar, d'Ouled Fayet et de Boudouaou ont été identifiés et quantifiés.

Les concentrations moyennes des métaux très toxiques (nickel, cadmium, plomb, mercure) dépassent les valeurs de références [70]. Parmi les composés identifiés, certains sont connus pour leurs pouvoirs cancérigène et mutagène puissant tels que le benzène, la 2,3,7,8-TCDD, le benzo(a)pyrène, le nickel, le cadmium et le mercure.

Cette situation alarmante devrait inciter les autorités compétentes à introduire des mesures sérieuses et rapides afin de contrôler, de dépolluer le site de Boudouaou et d'interdire l'incinération des déchets à l'air libre.

Il est impératif d'abandonner l'incinération, et aller vers une méthode beaucoup plus environnementale qui est le compostage des déchets.

## *Bibliographie*

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] Ritter L.  
Les polluants organiques persistants.  
Rapport d'évaluation, Réseau Canadien des Centres de Toxicologie, Canada, 1996.  
Canadian Network of Toxicology Centres University of Guelph Gordon Street,  
Ontario, Canada.
- [2] Martinelli I.  
Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol.  
Thèse de Doctorat. Institut national des sciences appliquées de Lyon, France 1999.
- [3] Eppe G, Fierens S.  
Dioxines. Les polluants et contaminants du sol.  
Livre blanc sur les polluants de l'habitat. Belgique  
Unit of Toxicology and Occupational Medecine, Université Catholique de Louvain, Belgique.
- [4] Mai T.A.  
Sources and Fate of PCDDs and PCDFs in rural and urban ecosystems and food chain  
in Southern Vietnam.  
Thèse de Doctorat. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse, 2006.
- [5] Visez N.  
Etude des processus hétérogènes de formation et de destruction des dioxines.  
Thèse de Doctorat. Université des Sciences et Technologies de Lille, France 2005.
- [6] Eppe G.  
Analyse des dioxines par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse  
(GC-HRMS, GC/MS/MS et GCxGC-TOFMS).  
Article synthétisant les travaux de recherche en chimie analytique des traces. Centre  
d'Analyse des Résidus en Traces, Liège, Belgique.  
Chimie nouvelle N° 92 2006.
- [7] Hay A.  
Dioxin: the 10-year battle that began with Agent Orange.  
J. Nature, vol. 278, no. 5700, pp. 108-109, 1979.
- [8] Gilpin R.K, Wagel D.J, Solch J.G.  
Production, distribution and fate of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and  
related organohalogens in the environment .  
Edition Hoboken, John Wiley and Sons pp. 55-87, New York, USA, 2003.
- [9] Rappe C  
Sources of PCDDs and PCDFs. Introduction. Reactions, levels, patterns, profiles and trends.  
J. Chemosphere, vol. 25, pp. 41-44, 1992.
- [10] Fiedler H, Hutzinger O, Timms C.  
Dioxins: sources of environmental load and human exposure.  
J.Toxicol. Environ. Chem., vol. 29, pp. 157-234, 1990.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [11] Anderson D.R, Fisher R.  
Sources of dioxins in the United Kingdom: the steel industry and other sources.  
J.Chemosphere, vol. 46, no. 3, pp. 371-381, 2002.
- [12] Ballschmiter K, Burchert H, Niemczyk R, Munder A, Swerev M.  
Automobile exhausts versus municipal waste incineration as sources of the PCDD and PCDF found in the environment.  
J.Chemosphere, vol. 15, pp. 901-915, 1986.
- [13] Fiedler H.  
Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment.  
J.Chemosphere, vol. 32, no. 1, pp. 55-64, 1996.
- [14] Hagenmaier H, Lindig C, She J.  
Correlation of environmental occurrences of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans with possible sources.  
J.Chemosphere Vol 29, 2163, 2174 1994.
- [15] Bernard A, Fierens S.  
The Belgian PCB/dioxin incident: a critical review of health risks evaluations.  
Int. J. Toxicol., vol. 21, no. 5, pp. 333-340, 2002.
- [16] A.K Liem , P. Furst, C.  
Exposure of population to dioxins and related compounds  
J.Food Addit.Contam, vol. 17, n° 4, pp. 241-259, 2000.
- [17] Rapport du conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME)  
Les dioxines et les furanes.  
Scientific criteria document for standard development. N° 84-4, 1985. Ontario, Canada.
- [18] Rapport d'évaluation de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments AFSSA.  
Dioxines, furanes et PCB de type dioxine, Questions/Réponses Evaluation de l'exposition de la population française,  
Edition AFSSA. Maisons-Alfort. vol. 4, n°5131, 2006.
- [19] Rapport de l'Agence Fédérale pour la Sécurité de la Chaîne alimentaire AFSCA.  
Contamination des aliments pour animaux par la dioxine.  
Edition AFSCA. Bruxelles. Belgique 2006.
- [20] Méthode d'analyse. Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.  
Edition du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.  
MA. 400-D.F.1.0 édition 1997 révisions 2006. Canada.
- [21] Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld ATC.  
Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs,PCDFs for Humans and Wildlife.  
Review of Environmental Health Perspectives, vol 106, 775-792, 1998.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [22] Tuomisto JT, Pohjanvirta R, Unkila M, Tuomisto J.  
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin induced anorexia and wasting syndrome in rats: aggravation after ventromedial hypothalamic lesion.  
Eur. J. Pharmacol., vol. 293, no. 4, pp. 309-317, 1995.
- [23] Kerkvliet NI.  
Recent advances in understanding the mechanisms of TCDD immunotoxicity.  
Int. Immunopharmacol.J., vol. 2, no. 2-3, pp. 277-291, 2002.
- [24] Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans World.  
Health Organization / International Agency for Research on Cancer,  
IARC Lyon, France, 1997.
- [25] Fierens S, Mairesse H, Heilier JF, De Burbure C, Focant JF, Eppe G, De Pauw E et al.  
Dioxin/polychlorinated biphenyl body burden, diabetes and endometriosis: findings in a population-based study in Belgium.  
Short Communications in Advances and Progress in Drug Design,  
London, United Kingdom. Biomarkers, vol. 8, no. 6, pp. 529-534, 2003.
- [26] Schilder N, Vallance J.  
Les dioxines.  
Rapport bibliographique. Université de Brest, France, 2004.
- [27] Journal officiel de l'Union européenne, règlement (CEE) n° 199/2006 de la commission du 3 février 2006. Bruxelles, Belgique.
- [28] Mise en place d'un système de traitement de dioxines / furannes par adsorption sur du charbon actif.  
Rapport de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, AEME.  
Colmar, France 2005.
- [29] Mise en place d'un système de traitement de dioxines / furannes par utilisation d'un adsorbant (coke de lignite) en lit fixe.  
Rapport de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie,  
Nord-Pas de Calais, France 1998.
- [30] Martinez A.B.  
Elimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation – digestion anaérobie.  
Thèse de Doctorat.  
Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, France 2005.
- [31] Miège C, Dugay J, Hennion M.C.  
Méthodes de caractérisation des HPA et des PCB dans les boues résiduelles de stations d'épuration.  
Editions. ADEME, Angers, France 1999.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [32] Roussel B.T.  
Contribution à l'étude de la partition des HAP entre les phases gazeuse et particulaire : validation de la technique de prélèvement par tube dénuder annulaire.  
Thèse de doctorat. Université de Provence - Aix-Marseille, UFR des Sciences de la Vie, de la Terre et de l'Environnement, France 2002.
- [33] Méthode d'analyse. Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.  
Edition du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.MA. 400 – HAP 1.1  
Édition : 2001. Révision : 2008, Canada.
- [34] Kanaly R.A, Harayama, S.  
Biodegradation of High Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Bacteria.  
J. Bacteriol. 182(8): 2059, 2000.
- [35] Shuttleworth K, Cerniglia C.E.  
Environmental aspects of PAH biodegradation.  
J. Appl. Biochem. Biotechnol. 54:291-302, 1995.
- [36] Feix I, Wiart, J.  
Les micropolluants organiques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines.  
Rapport de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, ADEME,  
Angers, France, 1995.
- [37] Ramade F.  
Les polluants, de l'environnement à l'homme. Dictionnaire encyclopédique des pollutions.  
Editeur : Ediscience International. ISBN : 2-84074-165-2.  
Paris, France 2000.
- [38] GEFFARD O.  
Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires.  
Thèse de Doctorat. L'UNIVERSITE BORDEAUX I, France 2001.
- [39] McElroy AE, Farrington JW, Teal JM.  
Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. In  
"Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment"  
Varanasi U, Ed. CRC, Boca Raton, FL, USA, pp 1-40, 1989.
- [40] Reichl F.X.  
Guide pratique de toxicologie.  
Edition de Boeck, Bruxelles, Belgique 2002.
- [41] Bliefert C, Perraud R.  
Chimie de L'environnement. Air, eau, sol, déchets.  
1<sup>re</sup> édition, 2<sup>e</sup> tirage 2003.  
Edition de Boeck, Bruxelles, Belgique 2002.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [42] Garrigues P, Budzinski H, Manitz M.P, Wise S.A.  
Pyrolytic and petrogenic inputs in recent sediment: a definite signature through Phenanthrene and chrysene compounds distribution.  
J. Pol. Arom. Comp 7: 275-284, 1995.
- [43] Soclo H.  
Etude de la distribution des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sédiments marins récents, identification des sources.  
Thèse de Doctorat.  
Université de Bordeaux I, France, 1986.
- [44] Sicre M.A, Marty J.C, Saliot A, Aparicio X, Grimalt J, Albaiges J.  
Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean sea : occurrence and origin.  
J.Atmos. Environ 21:2247-2259, 1987.
- [45] Broyelle I.  
Contribution à l'étude de la matière organique en milieu estuarien : cas des deltas du Rhône et de la Léna.  
Thèse de Doctorat.  
Université de Paris VI, France 1997.
- [46] Juhasz A.L, Naidu R.  
Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene.  
J. Int. Biodeter. Biodeg. 45:57-88, 2000.
- [47] Rocher V.  
Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien.  
Thèse de Doctorat.  
Université PARIS XII – Val de Marne, France 2003.
- [48] Aboukassim T, Simoneit B.  
Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fall out of Alexandria: sources and applications.  
Environmental Science and Technology, 29, 2473-2483, 1995.
- [49] Journal Officiel de l'Union européenne. N° 34 de l'année 2005.  
Règlement (CE) No 208/2005 concernant les hydrocarbures aromatiques polycycliques.
- [50] Réhabilitation des zones polluées.  
Inventaire, gestion, assainissement.  
Rapport de l'Association internationale de géologie de l'ingénieur et de l'environnement (AIGI), Bruxelles, Belgique, 2002.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [51] Gabet S.  
Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique.  
Thèse de Doctorat.  
Université de Limoges, France 2004.
- [52] Méthode d'analyse. Détermination des composés organiques volatils : dosage par « Purge and Trap » couplé à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse.  
Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.  
MA. 400 – COV 1.1. Édition : 19-12-2002. Révision : 12-12-2008. Canada 2008.
- [53] Le Cloirec P.  
Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement.  
J.Technique et Documentation, 1998.
- [54] Masclat P.  
Pollution atmosphérique. Causes, conséquences, solutions, perspectives..  
Edition Ellipses Marketing S.A, paris, France 2005.
- [55] Jourdain M.J, Charissou A.M.  
Etat des connaissances sur le devenir des polluants organiques dans les sols lors de la biodégradation naturelle et après biotraitements : Identification des composés « métabolites » et des cinétiques,  
Rapport du Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets (RECORD).  
148 p, n°05-0513/1A. Vandoeuvre-lès-Nancy, France, 2007.
- [56] Förstner U, Wittmann GTW.  
Metal pollution in the aquatic environment.  
Edition Springer- Verlag, pp 475 New-York, USA, 1979.
- [57] Mason AZ, Jenkins KD.  
Metal detoxication in aquatic organisms. In « Metal speciation and bioavailability in aquatic systems”.  
Edition Tessier A, Vol 3. Wiley & Sons, pp. 469-608, Chichester, UK 1995.
- [58] Paris M.H  
L'analyse des composés organiques volatils (COV) et leur réglementation dans les produits cosmétiques.  
Rapport de recherche bibliographique.  
Ecole Nationale Supérieure des Sciences de l'Information et des Bibliothèques,  
Villeurbanne, France 2003.
- [59] Jeannot R, Lemiere B, Chiron S.  
Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués.  
Editions du Bureau de Recherche en Géologie minière (BRGM), Orléans, France 2001.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [60] Rouessac F, Rouessac A.  
Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes.  
4<sup>e</sup> édition Dunod, Paris, France 1998.
- [61] Lombaert K.  
Composition et évolution des espèces particulières émises à l'échappement d'un moteur diesel en fonction des paramètres moteur et de la nature du carburant.  
Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris, France 2002.
- [62] Bouchonnet S, Libong D.  
Le couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse.  
Document du Département de Chimie, Laboratoire des Mécanismes Réactionnels  
Ecole Polytechnique, Palaiseau, France.
- [63] Abi Ghanem C.  
Spéciation des trois éléments trace mercure, plomb et cadmium dans les sédiments marins des zones côtières libanaises.  
Thèse de Doctorat.  
Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (Agro Paris Tech), Paris, France 2008.
- [64] Dommergue A.  
Dynamique du mercure dans les neiges de haute et moyenne latitude : études in situ et en conditions simulées des mécanismes de réactivité et d'échanges.  
Thèse de Doctorat  
Université Joseph Fourier, Grenoble I. France 2003.
- [65] Kehila Y, Aina M, Mezouari F, Matejka G, Mamma D.  
Quelles perspectives pour l'enfouissement technique et le stockage éco-compatible des résidus solides dans les PED vis-à-vis des impacts sur l'hydrosphère urbaine.  
Actes des Journées Scientifiques Inter Réseaux de la l'Agence Universitaire de la Francophonie ( JSIRAUF), Hanoi, 6-9 novembre 2007.
- [66] Aina M.P.  
Expertises des centres d'enfouissement techniques de déchets urbains dans les Pays en voie de développement : contributions à l'élaboration d'un guide méthodologique et à sa validation expérimentale sur sites.  
Thèse de doctorat.  
Université de Limoges, France 2006.
- [67] Kelly R.J.  
Solid waste biodegradation enhancements and the evaluation of analytical methods used to predict waste stability  
Thesis in environmental science and engineering, faculty of Virginia Polytechnic Institute of State University, Virginia, USA 2002.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [68] Francois V.  
Détermination d'indicateurs d'accélération et de stabilisation de déchets ménagers enfouis.  
Etude de l'impact de la réticulation de lixiviats sur colonnes de déchets.  
Thèse de Doctorat.  
Université de Limoges, France 2004.
- [69] Charnay F.  
Compostage des déchets urbains dans les pays en développement: élaboration d'une démarche méthodologique pour une production pérenne des composts.  
Thèse de Doctorat.  
Université de Limoges, France 2005.
- [70] Réhabilitation des zones polluées. Inventaire, Gestion, Assainissement.  
Rapport de l'association internationale de géologie de l'ingénieur et de l'environnement.  
Comité Belge de géologie de l'ingénieur. Liège, Belgique, 24/26 avril 2002.
- [71] Trzesicka-Mlynarz D, Ward O.P.  
Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by a mixed culture and its component pure cultures, obtained from PAH contaminated soil.  
Can. J. Microbiol. n°41: 470-476, 1995.
- [72] Stringfellow W.T, Aitken M.D.  
Comparative physiology of phenanthrene degradation by two dissimilar *Pseudomonas* isolated from a creosote-contaminated soil.  
Can. J. Microbiol. n° 40:432-438, 1994.
- [73] Bogan B.W, Lamar R.T.  
Polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading capabilities of *Phanerochaete Laevis* HHB-1625 and its extracellular enzymes.  
J. Appl. Environ. Microbiol. 62 : 1597-1603, 1996.
- [74] Sicre M. A, Marty J. C, Saliot A, Aparico X, Grimalt J, Albaiges J.  
Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrences and origin.  
J. Atmos. Environm. 21: 2247-2259, 1987.
- [75] Gschwend P. M, Hites R. A.  
Fluxes of the polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the North-eastern United States.  
J. Geochim. Cosmochim. Acta, n° 45: 2359-2367, 1981.
- [76] Colombo J.C, Pelletier E, Brochu C, Khalil M, Catoggio J. A.  
Détermination of hydrocarbon sources using n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbon indexes.  
J. Environm. Sci. Technol. N° 23: 888-894, 1989.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [77] Malawska M, Wilkomirski B.  
An analysis of soil and plant (*Taraxacum officinale*) contamination with the heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the area of the railway junction Ilawa Glowna.  
J. Air, Water, Soil Pollution, n° 127, 339-349, 2001.
- [78] Ryan J.V, Lemieux P.M, Pollard K, Workman R, Antley B, Yurk.  
Characterization of organic emissions from hazardous waste incineration processes under the new EPA draft Risk Burn Guidance : measurement issues.  
J. Waste Management n° 20: 347-353, 2000.
- [79] Pio C.A, Alves C.A, Duarte A.C.  
Organic components of aerosols in a forested area of central Greece.  
J.Atmos. Environ. N° 35, 389-401, 2001.
- [80] Ciccioli P, Cecinato A, Cabella R, Brancaleoni E, Montagnoli M. et Allegrini I.  
Chemical composition of particulate organic matter (POM) collected at Terra Nova Bay in Antarctica international.  
Int. J. Environ. Anal. Chem, n° 55, 47-59, 1994.
- [81] Kirsten S, Järvinen O, Sainio P, Salminen J, Suortti Anna A.M.  
Quantification of Soil Contamination. Soil Biology, Volume 5.  
Manual for Soil Analysis.  
Edition Springer-Verlag, Berlin, Allemagne 2005.
- [82] Analyse du mercure par spectrophotométrie d'absorption atomique à vapeur froide.  
Manuel d'assurance et de contrôle de la qualité.  
Laboratoire du centre Saint-Laurent, Montreuil, Canada.  
Agence Environnement Canada, 2006.
- [83] Thomassin J.F, Touzé S. avec la collaboration de Baranger Ph.  
Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments.  
Editions du BRGM, Orléans, France 2003.