

N° d'ordre : 18/2008-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE (U.S.T.H.B)
FACULTE DE CHIMIE



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité : **CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE**

Par

Mr. HALFADJI Ahmed

Thème

**Analyse de sols contaminés par des PCBs et étude de leur
dépollution par la méthode de phytodégradation**

Soutenu le **25/06/2008**, devant le jury composé de :

Mr. S. BOUDAH	Professeur (U.S.T.H.B.)	Président
Mr. A. TOUABET	Professeur (U.S.T.H.B.)	Directeur de thèse
Mr. S. SEBIH	Professeur (U.S.T.H.B.)	Examineur
Melle. F. TAZEROUTI	Maître de Conférences (U.S.T.H.B.)	Examinatrice
Mr. Y. FOUJIL-CHERIF	Maître de Conférences (U.S.T.H.B.)	Examineur

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) à Alger.

Je tiens tout particulièrement à remercier M^r Abdelkrim TOUABET, professeur à USTHB, je tiens à le remercier vivement de m'avoir dirigé tout au long de ce travail, pour les conseils éclairés et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier vivement M^r A.Y.BADJAH HADJ AHMED, Professeur à l'U.S.T.H.B. pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté durant ce travail. Qu'il trouve ici à travers ces quelques lignes l'expression de mon profond respect et de ma très haute considération.

Je remercie M^r A. BAALIOUAMER professeur à l'U.S.T.H.B. de m'avoir reçu dans le laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle.

Qu'il me soit permis d'exprimer mes remerciements à M^r B.Y.MEKLATI, Professeur à l'U.S.T.H.B et Directeur du CRAPC, ainsi qu'à son personnel, pour leur aide.

Je remercie respectueusement M^r S. BOUDAH Professeur à l'U.S.T.H.B qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie également M^r S. SEBIH Professeur à l'U.S.T.H.B d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie vivement M^{elle} F. TAZEROUTI Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie respectueusement M^r Y. FOUJIL-CHERIF Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Que tous mes collègues du laboratoire trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de ma sympathie pour leurs encouragements et leur aide.

Toute ma gratitude va enfin à mes parents, pour leur soutien tout au long de mes études et durant ce mémoire. Mes remerciements vont également à mes proches et amis (es) qui ont, de près ou de loin contribué à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

SOMMAIRE

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

Chapitre I : Généralités sur les PCBs

I.1.	<i>Introduction</i>	3
I.2.	<i>Les polychlorobiphényles</i>	4
I.3.	<i>Propriétés physico-chimiques des polychlorobiphényles PCBs</i>	5
	I.3.1. Les PCBs non coplanaires	10
	I.3.2. Les PCBs coplanaires	10
	I.3.3. Les mélanges de PCBs (Arochlors).....	10
	I.3.4. Propriétés physico-chimiques des Arochlors	11
I.4.	<i>Production et utilisation industrielle des polychlorobiphényles</i>	11
	I.4.1. Synthèse des PCBs	11
	I.4.2. Utilisation industrielle des PCBs	12
I.5.	<i>Contamination des produits commerciaux à base de PCBs</i>	13
	I.5.1. Les PCBs dans un transformateur électrique	13
	I.5.2. Huile Askarel	14
I.6.	<i>Réglementation sur les PCBs</i>	14
I.7.	<i>Toxicité des PCBs</i>	15
I.8.	<i>Les risques posés par les PCBs sur l'environnement</i>	16

Chapitre II : Généralité sur la chromatographie en phase gazeuse

II.1.	<i>Introduction</i>	18
II.2.	<i>Description du chromatographe</i>	18
II.3.	<i>Injecteur</i>	19
II.4.	<i>La colonne</i>	19
II.5.	<i>Le détecteur</i>	20
	II.5.1. Détecteur à ionisation de flamme.....	20
	II.5.2. Détecteur à capture d'électron.....	20
	II.5.3. Principe du détecteur ECD.....	21
II.6.	<i>Le spectromètre de masse</i>	21
	II.6.1. Principe du spectromètre de masse.....	21

Chapitre III : Les techniques d'extractions

III.1.	<i>Introduction</i>	23
III.2.	<i>L'extraction par solvant volatil</i>	23
III.3.	<i>L'extraction par soxhlet</i>	24
III.4.	<i>L'extraction assistée par ultrason</i>	25
III.5.	<i>L'extraction par micro-onde</i>	26
III.6.	<i>L'extraction sur phase solide (SPE)</i>	28
III.7.	<i>L'extraction par fluide supercritique (SFE)</i>	28
III.8.	<i>Comparaison entre la méthode soxhlet et des autres méthodes en vue de l'extraction des PCBs dans le sol</i>	29
III.9.	<i>La purification des extraits sur colonne chromatographique</i>	29

Chapitre IV : La partie expérimentale

IV.1.	<i>Produits chimiques</i>	30
IV.2.	<i>La verrerie</i>	30
IV.3.	<i>Le nettoyage de la verrerie</i>	30
IV.4.	<i>Préparation des sols</i>	31
IV.5.	<i>Extraction par soxhlet</i>	31
IV.6.	<i>Extraction aux ultrasons</i>	32
IV.7.	<i>Extraction par micro-onde</i>	32
IV.8.	<i>Procédé de purification des extraits sur colonne chromatographie</i>	33
IV.9.	<i>Préparation des étalons</i>	33
	IV.9.1. Préparation des étalons externes.....	33
	IV.9.2. Préparation des étalons internes.....	34

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1.	Partie I : Analyse des étalons	36
	V.1.1. <i>Analyse des étalons externes (les mélanges Arochlors)</i>	36
	V.1.2. <i>Analyse de la composition chimique de l'huile Askarel</i>	51
	V.1.2-1 Analyse qualitative de l'huile d' Askarel par GC-ECD.....	51
	V.1.2-2 Analyse de l'huile Askarel par le couplage GC-MS.....	54
	V.1.2-3 Conclusion.....	63
	V.1.3. <i>Choix d'un étalon interne</i>	63
	V.1.4. <i>Analyse du mélange Askarel + l'étalon interne (mélange de référence)</i>	65
V.2.	Partie II : Analyse qualitative et quantitative des extraits	67
	V.2.1. <i>L'extrait blanc (témoin) extraction obtenue par la méthode soxhlet</i>	69
	V.2.2. <i>Analyse des extraits des sols pollués</i>	71
	V.2.3. <i>Extraction obtenue par la méthode soxhlet</i>	71
	V.2.4. <i>Extraction obtenue par la méthode des ultrasons</i>	78
	V.2.5. <i>Extraction obtenue par la méthode aux micro-ondes</i>	85
	V.2.6. <i>Comparaison entre les trois méthodes d'extraction</i>	92
	V.2.7. <i>Conclusion</i>	93

Chapitre VI : la dépollution par la technique phytodégradation

VI.1.	<i>Introduction</i>	95
VI.2.	<i>La pollution des sols</i>	95
VI.3.	<i>La dépollution des sols</i>	96
	VI.3.1. Généralités.....	96
	VI.3.2. La phytoremédiation	97
VI.4.	Partie I : La phytodégradation	99
	VI.4.1. Préparation des sols.....	99
	VI.4.2. Croissance de la lentille	99
	VI.4.3. Résultats	99
VI.5.	Partie II : Analyse par CG des sols utilisés	102
VI.6.	<i>Résultats et discussion</i>	102
VI.7.	<i>Conclusion</i>	104
	CONCLUSION GENERALE	105

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 :	Répartition des 209 congénères de PCBs en séries homologues en fonction du nombre d'atomes de chlore.....	6
Tableau I-2 :	Classification des 209 congénères de PCB selon Ballschmiter et Zell (1980).....	7
Tableau I-3 :	Propriétés physiques des PCBs.....	9
Tableau I-4 :	Caractéristiques des mélanges de PCBs (Arochlors).....	11
Tableau IV-1 :	Caractéristiques des solvants d'extraction (Soxhlet).....	31
Tableau IV-2 :	Caractéristiques des solvants d'extraction (ultrason).....	32
Tableau IV-3 :	Caractéristiques des solvants d'extraction (micro-onde).....	33
Tableau IV-4 :	Organigramme des étapes expérimentales pour l'extraction des PCBs	35
Tableau A :	Conditions chromatographiques pour CG ECD.....	36
Tableau V-1 :	Identification des PCBs dans l'Arochlor 1260.....	38
Tableau V-2 :	Identification des PCBs dans l'Arochlor 1248.....	41
Tableau V-3 :	Identification des PCBs dans l'Arochlor 1254.....	43
Tableau V-4 :	Identification des PCBs dans l'Arochlor Mix 1 (Mélanges des Arochlors 1016, 1232, 1248 et 1260 1:1:1:1).....	45
Tableau B :	Pourcentage des PCBs dans les arochlors.....	50
Tableau V-5 :	Identification des PCBs dans l'huile Askarel par GC-ECD.....	53
Tableau C :	Conditions chromatographiques de l'analyse par GC-MS des PCBs.....	54
Tableau V-6 :	Identification des PCBs dans l'huile Askarel par GC-MS.....	57
Tableau V-7 :	Caractéristiques du Dichlobenil.....	63
Tableau V-8 :	Détermination quantitative des PCBs dans l'huile Askarel.....	65
Tableau V_A :	Analyse semi-quantitative des PCBs dans le sol témoin.....	69
Tableau V_{A1} :	Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait A1.....	71
Tableau V_{A2} :	Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait A2.....	72
Tableau V_{A3} :	Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait A3.....	73
Tableau V_{AT} :	Concentration des PCBs totaux dans les extraits A1, A2 et A3 obtenus par la méthode soxhlet.....	77
Tableau V_{B1} :	Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait B1.....	78
Tableau V_{B2} :	Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait B2.....	79
Tableau V_{B3} :	Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait B3.....	80
Tableau V_{BT} :	Concentration des PCBs totaux dans les extraits B1, B2 et B3 obtenus par extraction assistée aux ultrasons.....	84
Tableau V_{C1} :	Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait C1.....	85
Tableau V_{C2} :	Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait C2.....	86
Tableau V_{C3} :	Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait C3.....	87
Tableau V_{CT} :	Concentration des PCBs totaux dans les extraits C1, C2 et C3 obtenus par la méthode par micro-ondes.....	91
Tableau V_D :	Concentrations totales des PCBs dans les extraits obtenus par les trois méthodes d'extraction et avec les trois différents solvants	92
Tableau VI-1:	Sols pollués par Polychlorobiphényles.....	100
Tableau VI-2:	Analyse quantitative des PCBs dans le sol traité par phytodégradation et comparaison des concentrations des PCBs dans les deux échantillons avant et après le traitement.....	103

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 :	Représentation de la structure générale d'une molécule de PCB ($x+y = 1$ à 10)	6
Figure 1-2 :	Exemple donnant quelques structures de congénères PCBs	8
Figure 1-3 :	Enantiomères ou atropisomères du PCB 135(2,2', 3,3', 5,6'hexachlorobiphényle)	10
Figure 1-4 :	Etape de chloration du biphényle	12
Figure 1-5 :	Schéma d'un transformateur électrique.	13
Figure 1-6 :	Morceau de bois de calage et quantité de PCB extraite	14
Figure 1-7 :	Le mécanisme de métabolisation des PCBs	17
Figure 2-1 :	Schéma d'un appareil chromatographie en phase gazeuse	18
Figure 2-2 :	Schéma d'un injecteur split/splitless	19
Figure 2-3 :	Détecteur à capture d'électrons (ECD)	20
Figure 2-4 :	Appareil de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectrométrie de masse	21
Figure 2-5 :	Schéma de principe d'un spectromètre de masse	22
Figure 3-1 :	Présentation d'un extracteur soxhlet	24
Figure 3-2 :	Dispositif d'extraction par l'ultrason	25
Figure 3-3 :	Schématisation du principe de la rotation du dipôle d'une molécule polaire	26
Figure 3-4 :	Schéma d'un four à micro-onde modifié	27
Figure 4-1 :	Agitateur mécanique (<i>Gamme Helesem serie FR</i>)	31
Figure 5-1a :	Chromatogramme de l'Arochlor 1260	37
Figure 5-1b :	Analyse semi quantitative des PCBs dans l'Arochlor 1260	39
Figure 5-2a :	Chromatogramme de l'Arochlor 1248	40
Figure 5-2b :	Analyse semi quantitative des PCBs dans l'Arochlor 1248	42
Figure 5-3a :	Chromatogramme de l'Arochlor 1254	43
Figure 5-3b :	Analyse semi-quantitative des PCBs dans l'Arochlor 1254	45
Figure 5-4a :	Chromatogramme de l'Arochlor Mix 1	46
Figure 5-4b :	Analyse semi-quantitative des PCBs dans l'Arochlor Mix 1	50
Figure 5-5a :	Chromatogramme de l'huile Askarel par GC-ECD	52
Figure 5-6a :	Chromatogramme de l'huile Askarel par GC-MS	55
Figure 5-6b :	Exemple de spectre expérimental comparé aux spectres théoriques proposés (PCB102, PCB 91, PCB 92)	60
Figure 5-6c :	Exemple de spectre expérimental comparé aux spectres théoriques proposés (PCB 52, PCB 44, PCB 51)	61
Figure 5-6d :	Exemple de spectre expérimental comparé aux spectres théoriques proposés (PCB 153, PCB 138, PCB 154)	62
Figure 5-7 :	Chromatogramme du Dichlobenil obtenu par GC-ECD	64
Figure 5-8 :	Chromatogramme de la solution de référence (huile Askarel + étalon interne) obtenu par GC-ECD	65
Figure 6-1 :	Chromatogramme de l'extrait A0 (hexane/acetone)	70
Figure 6-1A :	Chromatogramme de l'extrait A1 (hexane/dichlorométhane)	74
Figure 6-2A :	Chromatogramme de l'extrait A2 (hexane/acétone)	75
Figure 6-3A :	Chromatogramme de l'extrait A3 (dichlorométhane)	76
Figure V_{AT} :	Comparaison entre les concentrations des PCBs dans les extraits (A1, A2, A3)	77
Figure 6-1B :	Chromatogramme de l'extrait B1 (hexane/dichlorométhane)	81
Figure 6-2B :	Chromatogramme de l'extrait B2 (hexane/acétone)	82
Figure 6-3B :	Chromatogramme de l'extrait B3 (dichlorométhane)	83
Figure V_{BT} :	Comparaison entre les concentrations des PCBs dans les extraits B1, B2, B3	84
Figure 6-1C :	Chromatogramme de l'extrait C1 (hexane/dichlorométhane)	88

Figure 6- 2C :	Chromatogramme de l'extrait C2 (hexane/acétone)	89
Figure 6-3C :	Chromatogramme de l'extrait C3 (dichlorométhane)	90
Figure V_{CT} :	Comparaison entre les concentrations des PCBs dans les extraits C1, C2 et C3	91
Figure 7-1 :	Croissance des plants de lentille sur les sols respectivement : témoin et les 2 sols pollués par les PCBs	99
Figure 7-2 :	les photos des plants après 30 jours de culture	99
Figure 7-3 :	a) Chromatogramme du sol contaminé	100
Figure 7-4 :	b) Chromatogramme du sol pollué traité par la phytodégradation	100

Introduction Générale

La production de produits alimentaires, la qualité de l'eau potable et les nombreux changements climatiques dépendent avant tout de l'état du sol de la terre. C'est la raison pour laquelle le sol doit être utilisé avec précaution ; son utilisation trop intensive ainsi que sa pollution sont l'une et l'autre à éviter. La civilisation industrielle a influé d'une façon directe et sévère sur la qualité de la vie de l'homme et sur la perfection, la flexibilité et la tolérance des écosystèmes naturels.

De nombreuses entreprises industrielles dont l'industrie pétrolière ont utilisé des substances toxiques contaminant ainsi le sol environnant par des rejets liés aux activités quotidiennes par des déversements accidentels ou par élimination pure et simple sur terrain. Les principaux polluants incluent les solvants industriels, les produits pétroliers, les métaux lourds et les pesticides. Le transport, le stockage et la distribution des produits organiques sont les principales pollutions qui affectent le sol et qui peuvent se transmettre aux nappes phréatiques. Les sites pollués se répartissent entre les anciennes décharges, les dépôts de déchets et les zones de stockages de produits toxiques. Sous le terme de pollutions accidentelles, on distingue les pollutions brutales et massives liées par exemple à des accidents, et les pollutions plus lentes résultant de fuites souvent à faible débit sur des cuves ou canalisations pouvant être d'origine relativement ancienne. Les conséquences négatives de ces pollutions peuvent apparaître à moyen et à long terme sur la faune et la flore, mais aussi sur la chaîne alimentaire dont l'homme constitue le maillon final.

La technologie d'aujourd'hui apporte une augmentation dans la production et la consommation des produits chimiques organiques. Dans certains cas, les bénéfices de ces produits chimiques sont accompagnés par des effets nuisibles à notre santé. Les contaminants organiques sont des composés chimiques d'origine anthropique présents en différentes matrices à de très faibles concentrations, mais capables d'introduire des effets biologiques néfastes pour l'environnement. Il est important de contrôler ces pollutions car les contaminants peuvent se disséminer et atteindre les nappes phréatiques. Les travaux conduits depuis plusieurs années ont eu pour but de mieux connaître et maîtriser les conséquences de l'introduction dans les sols, souvent massive, de produits anthropiques tels que des déchets urbains ou des matériaux industriels. La réhabilitation des sites pollués utilisant différents traitements de dépollution est souvent complexe et coûteuse. L'apport de nouvelles technologies plus écologiques utilisant des plantes hyperaccumulatrices permet de préserver et de restaurer la fertilité des sols en tenant compte de la protection des écosystèmes. En effet, les plantes sont capables d'agir directement ou indirectement sur les polluants en les absorbant, en les dégradant, en améliorant leur dégradation par les

micro-organismes ou encore en limitant leur dispersion dans l'environnement. Nous avons étudié l'évolution de la dégradation des PCBs dans un sol en présence de plantes.

Cette travail a pour objectif de présenter nos travaux effectués dans l'étude de la dépollution d'échantillons sols contaminés par des produits organochlorés (les PCBs) et de leur analyse par CPG et CG-MS. Les extractions des PCBs ont été effectuées par trois techniques avec différents solvants. En utilisant les résultats obtenus nous avons poursuivi notre étude en employant la phytodégradation pour la dépollution d'un sol contaminé par des PCBs. Notre mémoire est divisé en six chapitres.

Dans le premier chapitre de notre travail, nous avons donné des généralités sur les polychlorobiphényles, leur définition, leurs propriétés physiques et chimiques, leur production et leur utilisation industrielle, ainsi que leur toxicité et les risques posés par les PCBs sur l'environnement.

Dans le deuxième chapitre nous présentons la technique principale utilisée dans l'analyse des PCBs qui est la chromatographie en phase gazeuse, c'est une méthode physique d'analyse qui est devenue la première technique pour séparer et analysé les produits gazeux ou susceptibles d'être vaporisés.

Dans le troisième chapitre, les trois techniques d'extraction : par Soxhlet, par Ultrason, et par Micro-ondes sont décrites ainsi que les différentes techniques données dans la littérature.

La partie expérimentale fait l'objet du quatrième chapitre. Nous avons mis en évidence la procédure d'échantillonnage, d'extraction, la préparation des étalons et l'analyse chromatographique.

L'interprétation des résultats des analyses des étalons et celle des extraits par GC-ECD ainsi que les résultats de la comparaison entre les différentes techniques d'extraction sont exposé dans le cinquième chapitre.

La phytodégradation est traitée dans le dernier chapitre de ce manuscrit, Les résultats obtenus montrent une diminution de la concentration des PCBs après traitement dans le sol contaminé et les graines de lentille plantées dans ces sols donnent de bonnes floraisons.

Chapitre I :
Généralités sur les PCBs

I.1. Introduction

Les PCBs, ou PolyChloroBiphényles sont des dérivés chimiques chlorés. Dans les années 1930, ils étaient utilisés dans l'industrie pour leurs qualités d'isolation électrique, de lubrification et d'inflammabilité [1]. On les retrouvait comme isolants dans les transformateurs électriques et les condensateurs, comme lubrifiants dans les turbines et les pompes ou comme composants de produits divers tels que les huiles, soudures, adhésifs, peintures et papiers autocopiants. Les PCBs posent des problèmes sérieux de contamination de l'environnement en raison de leur toxicité. C'est pourquoi, depuis 20 ans, ces substances ne sont plus ni produites ni utilisées dans la fabrication d'appareils en Europe.

En Algérie, les pouvoirs publics ont également pris des mesures en imposant des textes officiels pour réglementer leur utilisation. Nous citerons la loi n°83-03 du 5 février 1983 relative à la protection de l'environnement qui réglemente l'utilisation des transformateurs aux PCBs, ainsi que la circulaire interministérielle n°121CAB du 4 décembre 1985, stipulant l'interdiction de mettre en service un transformateur à huile Askarel, mais qui ne précise pas leur retrait de l'ensemble des sites. Il s'agit en fait des prescriptions des règles de sécurité applicables aux appareils en fonctionnement, à la manipulation et au stockage des Askarels et leurs déchets, alors que le décret n°87-182 du 18 août 1987 codifie les conditions d'exploitation et d'utilisation des huiles à base de polychlorobiphényles (PCB).

Les PCBs persistent dans l'environnement à cause de leur très lente décomposition naturelle (faible biodégradabilité) et de leur faible solubilité dans l'eau [1]. Ils s'accumulent progressivement dans les sols [2]. Par le passé, une mauvaise appréhension des risques présentés par ces substances, notamment à long terme, et des déversements accidentels ont conduit à en rejeter dans l'environnement des quantités importantes et mal connues [3].

Aujourd'hui encore, certaines installations soumises à la réglementation peuvent rejeter des émissions de PCBs dans l'eau même en faibles quantités. Par ailleurs, les déversements sauvages d'appareils contenant des PCBs (actes de vandalisme sur les transformateurs par exemple) ou, plus ponctuellement, le lessivage des sols pollués aux PCBs restent encore des sources d'émission dans l'eau et le sol.

La surveillance des PCBs dans les sols permet d'établir, une première cartographie de l'intensité de la contamination. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à

l'analyse des échantillons de sols pollués par les PCBs en mettant en œuvre différentes techniques d'extractions ainsi que divers solvants. Nous avons mené une analyse qualitative et quantitative de sols pollués par un mélange de PCBs.

I.2. Les polychlorobiphényles (PCBs)

Les polychlorobiphényles ou "PCBs" sont des composés aromatiques chlorés. Ils représentent une famille de 209 composés appelés congénères. Ils ont été découverts pour la première fois dans l'environnement en 1966 par Jensen [4,5]. Leurs propriétés thermiques, d'isolant électrique et d'inflammabilité ont conduit à les utiliser notamment comme le fluide caloporteur pour l'isolation électrique, le refroidissement des transformateurs et des condensateurs électriques, comme diluants organiques, comme additifs dans les peintures, plastiques et teintures [4]. Les PCBs sont des composés synthétiques. Ils sont chimiquement toxiques et ont en commun une grande stabilité thermique jusqu'à 1300°C et une faible biodégradabilité qui expliquent leurs accumulations dans les organismes vivants qui se succèdent dans les chaînes alimentaires au bout desquelles se trouve l'espèce humaine. Les polychlorobiphényles (PCBs) ont été parmi les contaminants chimiques de l'environnement les plus étudiés durant les trois dernières décennies [6].

Des travaux ont été réalisés pour comprendre la provenance et les sources majeures de pollutions des PCBs et leur cheminement dans la contamination de l'environnement [6]. La détermination de leur stabilité chimique, biologique et de leur toxicité ont fait l'objet de plusieurs travaux. Les PCBs sont fréquemment trouvés dans les déchets industriels et par la suite sont détectés dans les surfaces et les nappes souterraines.

Bien que les PCBs aient été interdits en 1979 avec le passage de l'Acte du Contrôle des Substances Toxiques (TSCA), des quantités importantes ont été rejetées depuis dans l'environnement. Du fait de leur rémanence, les PCBs se retrouvent dans les sols et les sédiments terrestres et marins. Leur transfert le long de la chaîne alimentaire dépend de la capacité de chacun des organismes à métaboliser ces composés. Il a été établi qu'en raison de leur lipophilicité, l'accumulation des PCBs se concentre mieux dans les tissus adipeux. Ils continuent à apparaître dans les tissus humains, à cause de leur persistance et leur possibilité de bioaccumulation [7]. Ils ont aussi tendance à s'accumuler dans les organismes vivants aussi bien terrestres que marins.

De nos jours, l'utilisation des PCBs est limitée, mais des quantités considérables restent stockées en milieu industriel, particulièrement dans le matériel électrique usagé. En

plus, ces polluants produisent des dioxines et des dibenzofuranes polychlorés quand ils sont brûlés au-dessus de 1200°C, ce qui augmente les risques liés à leur utilisation. Les PCBs sont toxiques et bio accumulatifs [8].

Du point de vue de la structure chimique, les polychlorobiphényles sont constitués de deux cycles phényle substitués par un à dix atomes de chlore. Les plus toxiques sont les congénères planaires non substitués en position ortho, leur teneur en chlore varie de 20 à 60% [5,9].

L'ensemble des représentations et des caractéristiques principales des PCBs sont résumés dans les figures 1-1 et 1-2 et les tableaux I-1 et I-2.

I.3. Propriétés physico-chimiques des polychlorobiphényles

Les PCBs sont des composés qui ont été synthétisés au laboratoire pour la première fois en 1881 en Allemagne ; leur commercialisation et leur utilisation industrielle ont démarré en 1929 aux Etats-Unis [10]. Ils sont chimiquement très stables mais toxiques et présentent une excellente résistance à la chaleur et possèdent une basse conductivité électrique.

De nombreux travaux ont été menés pour comprendre les sources de pollution majeures des PCBs et les chemins de contamination dans l'environnement ainsi que la détermination de leur stabilité chimique, biologique et leur toxicité [6].

Les PCBs sont des substances chimiques de formule générale : $C_{12}H_{10-n}Cl_n$. Ces substances sont formées d'un noyau biphényle ($C_{12}H_{10}$) sur lequel un ou plusieurs hydrogènes sont substitués par un atome de chlore. Les différents congénères de PCBs peuvent ainsi comprendre de un à dix atomes de chlore. Sur la Figure I-1 est représentée la structure générale d'un PCB, les valeurs X et Y représentant le degré de substitution de chacun des cycles et sont comprises entre 1 et 5 [10].

Les PCBs existent sous forme de mélanges de congénères qui sont au nombre de 209 au total. Parmi eux, on peut distinguer dix séries homologues composées chacune des congénères isomères possédant le même nombre d'atomes de chlore mais qui diffèrent par leur position. La nomenclature de ces séries tient compte à la fois de la présence dans ces molécules d'un noyau biphényle et du nombre d'atomes de chlore. Dans une même série, un congénère est identifié par la position des atomes de chlore sur chacun de ses deux noyaux phényle qui sont identifiées respectivement par les indices 2, 3, 4, 5, 6 et 2', 3', 4', 5', 6'. On peut par ailleurs utiliser pour ces atomes de chlore la nomenclature *ortho*, *méta* ou *para* en fonction de leur position relative (Figure I-1). Le tableau I-1 représente la répartition des 209

congénères en fonction de leur degré de chloration [4, 5,10]. Il est à noter que les plus toxiques sont ceux non substitués en position ortho, leur teneur en chlore varie de 20 à 60% [5]. La figure 1-2 montre la structure de certains biphényles polychlorés ainsi leurs structures alors que le tableau 1-2 montre la classification des 209 congénères de PCBs selon Ballschmiter et Zell(1980) [10], qui a été ensuite adoptée par (IUPAC : *International Union of Pure and Applied Chemistry*).

Tableau I-1 : Répartition des 209 congénères de PCBs en séries homologues en fonction du nombre d'atomes de chlore.

Nom de la série d'isomères	Nombre d'atomes de chlore	Formule moléculaire	Nombre d'isomères
Monochlorobiphényle	1	C ₁₂ H ₉ Cl ₁	3
Dichlorobiphényle	2	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	12
Trichlorobiphényle	3	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	24
Tétrachlorobiphényle	4	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	42
Pentachlorobiphényle	5	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	46
Hexachlorobiphényle	6	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	42
Héptachlorobiphényle	7	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	24
Octachlorobiphényle	8	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	12
Nonachlorobiphényle	9	C ₁₂ H ₁ Cl ₉	3
Décachlorobiphényle	10	C ₁₂ Cl ₁₀	1
Total			209

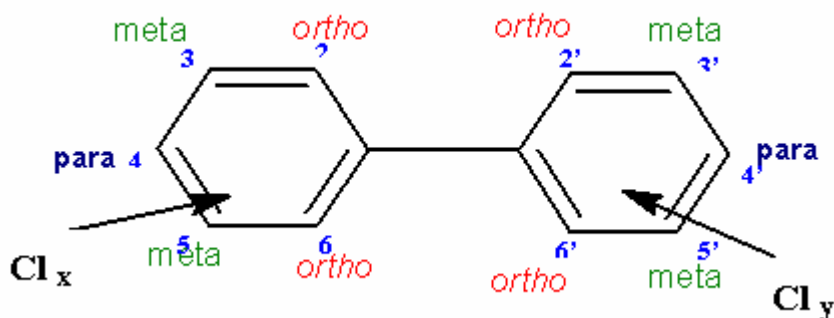
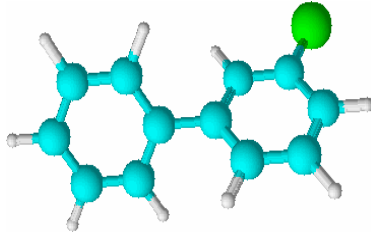


Figure I-1 : Représentation de la structure générale d'une molécule de PCB ($x+y = 1$ à 10)

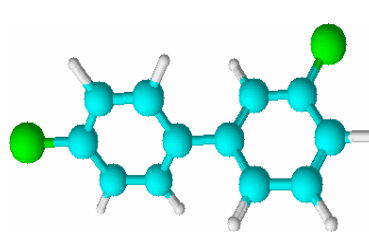
Tableau I-2: Classification des 209 congénères de PCB selon Ballschmiter et Zell (1980)

N°	Structure	51	2,2', 4,5'	105	2, 3,3', 4,4'	159	2,3,3',4,5,5'
<u>Monochlorobiphényles</u>		52	2,2', 5,5'	106	2, 3,3', 4,5	160	2,3,3',4,5,6
1	2	53	2,2', 5,6'	107	2, 3,3',4',5	161	2,3,3',4,5',6
2	3	54	2,2', 6,6'	108	2, 3,3', 4,5'	162	2,3,3',4',5,5'
3	4	55	2, 3,3',4	109	2, 3,3', 4,6	163	2,3,3',4',5,6
<u>Dichlorobiphényles</u>		56	2, 3,3',4'	110	2, 3,3',4',6	164	2,3,3',4',5,6'
4	2,2'	57	2,3, 3',5	111	2, 3,3', 5,5'	165	2, 3,3',5,5',6
5	2,3	58	2,3, 3',5'	112	2, 3,3', 5,6	166	2, 3,4,4',5,6
6	2,3'	59	2,3, 3',6	113	2, 3,3',5',6	167	2, 3,4,4',5,5'
7	2,4	60	2, 3, 4,4'	114	2, 3, 4,4',5	168	2, 3,4,4',5,6
8	2,4'	61	2, 3, 4,5	115	2, 3, 4,4',6	169	3,3',4,4',5,5'
9	2,5	62	2, 3, 4,6	116	2, 3, 4, 5,6	<u>Heptachlorobiphényles</u>	
10	2,6	63	2, 3, 4',5	117	2, 3,4', 5,6	170	2,2', 3,3', 4,4',5
11	3,3'	64	2, 3, 4',6	118	2,3',4,4',5	171	2,2', 3,3', 4,4',6
12	3,4	65	2, 3, 5,6	119	2,3', 4,4',6	172	2,2', 3,3', 4, 5,5'
13	3,4'	66	2,3', 4,4'	120	2,3', 4, 5,5'	173	2,2', 3,3', 4, 5,6
14	3,5	67	2,3', 4,5	121	2,3', 4,5',6	174	2,2', 3,3', 4, 5,6'
15	4,4'	68	2,3', 4,5'	122	2, 3,3', 4,5	175	2,2',3,3',4,5',6
<u>Trichlorobiphényles</u>		69	2,3', 4,6	123	2,3', 4,4',5	176	2,2',3,3',4,6,6'
16	2,2', 3	70	2,3',4',5	124	2,3', 4, 5,5'	177	2,2',3,3',4',5,6
17	2,2',4	71	2,3',4',6	125	2,3', 4, 5,6'	178	2,2',3,3',5,5',6
18	2,2',5	72	2,3', 5,5'	126	3,3', 4,4',5	179	2,2',3,3',5,6,6'
19	2,2',6	73	2,3',5',6	127	3,3', 4, 5,5'	180	2,2',3,4,4',5,5'
20	2, 3,3'	74	2, 4,4',5	<u>Hexachlorobiphényles</u>		181	2,2',3,4,4',5,6
21	2, 3,4	75	2, 4,4',6	128	2,2', 3,3', 4,4'	182	2,2',3,4,4',5',6
22	2, 3,4'	76	2', 3, 4,5	129	2,2', 3,3', 4,5	183	2,2',3,4,4',5',6'
23	2,3,5	77	3,3', 4,4'	130	2,2', 3,3', 4,5'	184	2,2',3,4,4',6,6'
24	2,3,6	78	3,3', 4,5	131	2,2', 3,3', 4,6	185	2,2',3,4,5,5',6
25	2,3',4	79	3,3', 4,5'	132	2,2', 3,3', 4,6'	186	2,2',3,4,5,6,6'
26	2,3',5	80	3,3', 5,5'	133	2,2', 3,3',5,5'	187	2,2',3,4',5,5',6
27	2,3',6	81	3,4', 4,5	134	2,2', 3,3',5,6	188	2,2',3,4',5,6,6'
28	2,4,4'	<u>Pentachlorobiphényles</u>		135	2,2', 3,3',5,6'	189	2,3,3',4,4',5,5'
29	2,4,5	82	2,2', 3,3',4	136	2,2', 3,3',6,6'	190	2, 3,3', 4,4', 5,6
30	2,4,6	83	2,2', 3,3',5	137	2,2', 3,4,4',5	191	2,3,3',4,4',5',6
31	2,4',5	84	2,2', 3,3',6	138	2,2', 3,4,4',5'	192	2,3,3',4,5,5',6
32	2,4',6	85	2,2', 3, 4,4'	139	2,2', 3,4,4',6	193	2,3,3',4',5,5',6
33	2',3,4	86	2,2', 3, 4,5	140	2,2', 3,4,4',6'	<u>Octochlorobiphényles</u>	
34	2',3,5	87	2,2', 3, 4,5'	141	2,2', 3,4,5,5'	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
35	3,3',4	88	2,2', 3, 4,6	142	2,2', 3,4,5,6	195	2,2',3,3',4,4',5,6
36	3,3',5	89	2,2', 3, 4,6'	143	2,2', 3,4,5,6'	196	2,2',3,3',4,4',5,6'
37	3,4,4'	90	2,2', 3,4',5	144	2,2', 3,4,5',6	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
38	3,4,5	91	2,2', 3,4',6	145	2,2', 3,4,6,6'	198	2,2',3,3',4,5,5',6
39	3,4',5	92	2,2', 3, 5,5'	146	2,2', 3,4',5,5'	199	2,2',3,3',4,5,5,6'
<u>Tétrachlorobiphényles</u>		93	2,2', 3, 5,6	147	2,2', 3,4',5,6	200	2,2',3,3',4,5,6,6'
40	2,2', 3,3'	94	2,2', 3, 5,6'	148	2,2', 3,4',5,6'	201	2,2',3,3',4,5,5',6'
41	2,2', 3,4	95	2,2', 3,5',6	149	2,2', 3,4',5',6	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
42	2,2', 3,4'	96	2,2', 3, 6,6'	150	2,2', 3,4',6,6'	203	2,2',3, 4,4', 5,5',6
43	2,2', 3,5	97	2,2',3', 4,5	151	2,2', 3, 5,5',6	204	2,2',3,4,4', 5, 6,6'
44	2,2', 3,5'	98	2,2',3', 4,6	152	2,2', 3, 5, 6,6'	205	2,3,3', 4,4', 5,5',6
45	2,2', 3,6	99	2,2', 4,4',5	153	2,2', 4,4', 5,5'	<u>Nonachlorobiphényles</u>	
46	2,2', 3,6'	100	2,2', 4,4',6	154	2,2', 4,4', 5,6'	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
47	2,2', 4,4'	101	2,2', 4, 5,5'	155	2,2', 4,4', 6,6'	207	2,2',3,3',4,4',5, 6,6'
48	2,2', 4,5	102	2,2', 4, 5,6'	156	2, 3,3', 4,4',5	208	2,2',3,3',4,5,5', 6,6'
49	2,2', 4,5'	103	2,2', 4, 5',6	157	2, 3,3', 4,4',5'	<u>Décachlorobiphényle</u>	
50	2,2', 4,6	104	2,2', 4,6',6'	158	2, 3,3', 4,4',6	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'

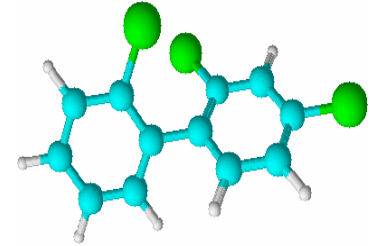
Figure 1-2: Exemple donnant quelques structures de congénères PCBs



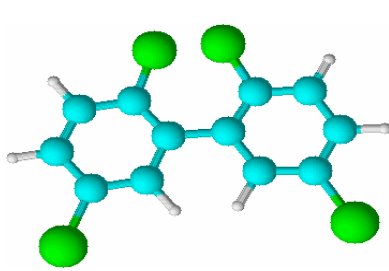
PCB 3
3-
monochlorobiphényle



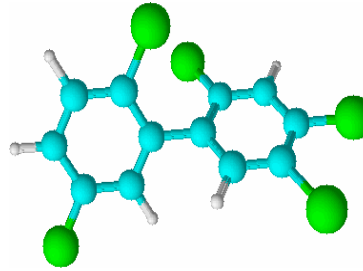
PCB 13
3,4'-
dichlorobiphényle



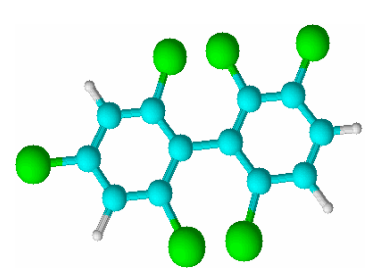
PCB 17
2,2',4-
trichlorobiphényle



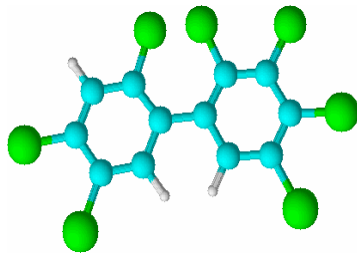
PCB 52
2,2',5,5'-
tétrachlorobiphényle



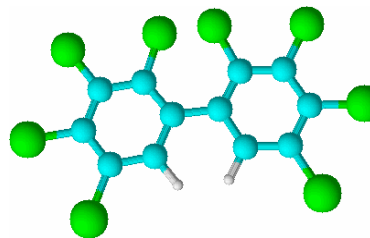
PCB 101
2,2',4,5,5'-
pentachlorobiphényle



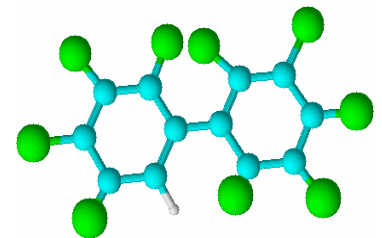
PCB 150
2,2',3,4',6,6'-
hexachlorobiphényle



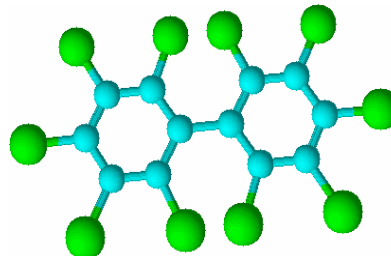
PCB 180
2,2',3,4,4',5,5'-
heptachlorobiphényle



PCB 194
2,2',3,3',4,4',5,5'-
octachlorobiphényle



PCB 206
2,2',3,3',4,4',5,5',6-
nonachlorobiphényle



PCB 209
2,2', 3,3',4,4',5,5',6,6'-
décachlorobiphényle

Les polychlorobiphényles sont thermiquement stables, résistants à l'oxydation, aux acides, aux bases et à d'autres agents chimiques. Dans leur forme pure, ce sont des cristaux incolores, mais les produits commerciaux sont liquides. Les PCBs sont très peu solubles dans l'eau, solubles dans les huiles et dans les solvants organiques [11].

Les points d'ébullition et les pressions de vapeur dépendent du degré de chloration, mais aussi avec la position des substituants.

Par exemple, la température d'ébullition du 3,4-dichlobiphényle est de 195°C à 200°C alors que la température d'ébullition du 4,4'-dichlobiphényle est de 315°C à 319°C (avec plus de 100° de différence) [4].

Les para, meta PCBs et mono-ortho PCBs ont une pression de vapeur inférieure à celle des autres isomères.

En général, le point d'ébullition, le point de fusion et le coefficient de partition octanol - eau ($\log K_{o/w}$) augmentent avec le degré de chloration (tableau I-3) [4,12].

Les points de fusion des congénères PCBs ont été également mesurés et comparés, ils varient en fonction du nombre de substituant chlore et de géométrie des congénères [4].

Tableau I-3 : Propriétés physiques des PCBs

Congénères	Nombre d'atomes de chlore	Point d'ébullition à 750mmHg (°C) ^{a,b}	Point de fusion (°C) ^a	Pression de vapeur (mmHg à 25°C)	Coefficient de partage $\log K_{o/w}$	Solubilité dans l'eau (mg/l)
Biphényle	0	256	71	4,9	4,10	9,3
monochlorobiphényle	1	285	25-77,9	1,1	4,56-4,72	4
dichlorobiphényle	2	312	24 ,4-149	0,24	5,02-5,34	1,6
trichlorobiphényle	3	337	28-87	0,054	5,64-6,1	0,65
tétrachlorobiphényle	4	360	47-180	0,012	5,94-6,67	0,26
pentachlorobiphényle	5	381	76,5-124	2,6 10 ⁻³	6,38-7,51	0,099
hexachlorobiphényle	6	400	77-150	5 ,8 10 ⁻⁴	7,12-8,26	0,038
heptachlorobiphényle	7	417	122,4-149	1,3 10 ⁻⁴	7,93	0,014
octachlorobiphényle	8	432	159-162	2,8 10 ⁻⁵	8,42-8,68	5,5 10 ⁻³
nonachlorobiphényle	9	445	182,8-206	6 ,3 10 ⁻⁶	9,14	2,0 10 ⁻³
décachlorobiphényle	10	456	305,9	1 ,4 10 ⁻⁶	9,60	7 ,6 10 ⁻⁴

^a Propriétés moyennes de tous les isomères dans le groupe .

^b Shiu and Mackay, 1986 .

I.3.1. Les PCBs non coplanaires

Les PCBs en position 2,2', 6,6' par des substituants stériquement encombrants, ne peuvent adapter la conformation plane au niveau des cycles benzéniques (figure 1-3).

- Il existe 78 congénères non coplanaires de PCBs présentant une chiralité axiale due à leur conformation ("atropisomérisation"), en raison de leur substitution en position ortho. En effet, la présence d'atomes de chlore encombrants sur les positions 2, 2', 6 ou 6' empêche la libre rotation autour de la jonction des deux cycles et le passage d'un conformère à l'autre qui deviennent ainsi des énantiomères ou atropisomères[13].

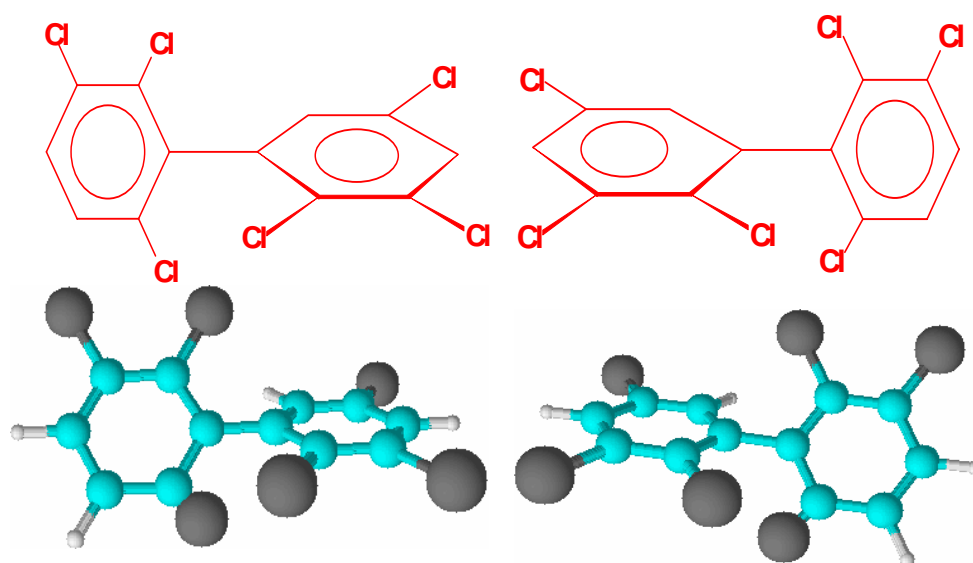


Figure 1-3: Enantiomères ou atropisomères du PCB 135(2,2',3,3',5,6'hexachlorobiphényle)

I.3.2. Les PCBs coplanaires

La stéréochimie des PCBs est importante car leur structure géométrique a une influence sur la toxicité [14]. Ainsi, les PCBs coplanaires (plans) sont plus toxiques que les non plans car ils ont une géométrie analogue à celle des dioxines correspondantes et agissent sur les mêmes récepteurs biologiques.

I.3.3. Les mélanges de PCBs (Arochlors)

Les 209 différents composés de PCBs sont disponibles commercialement sous forme de mélanges appelés Arochlor et portant un numéro (1242, 1248, 1260, 1016...). Il est à noter que ces produits ont été commercialisés sous de nombreuses dénominations, en fonction du pays [8] :

- USA, Royaume Uni : Askarel, Aroclor, Ducanol, Plastivar, Pyroclor, Asbestol, Bakola 131, Chlorextol, Elemex, Hydol, Inerteen, NoFlamol, Pydraul, Pyranol
- France: Aceclor, Phenoclor, Pyralene, Santothern, Therminol
- Allemagne: Clophen, Saft-Kuhl
- Italie: Apirorio, Fenchlor
- Japan: Kaneclor
- URSS: Solvol

Dans la numérotation des Arochlors, les deux premiers chiffres, soit 1 et 2, indiquent qu'il s'agissait d'un produit à base de PCB et les deux derniers donnent le pourcentage de chlore contenu dans le produit.

Par exemple : Le produit commercial Arochlor 1254 est un produit à base PCB comprenant 54% de chlore [15].

I.3.4. Propriétés physico-chimiques des Arochlors

Quelques propriétés physico-chimiques des mélanges Arochlor sont présentées dans le tableau I-4. La plupart de ces propriétés sont tirées des données fournies par la firme Monsanto [4] qui produit et commercialise ces produits.

Tableau I-4 : Caractéristiques des mélanges de PCBs (Arochlors)

Arochlor	% en chlore	Viscosité à 98,9°C (cP)	Point éclair (°C)	Constante diélectrique		Solubilité dans l'eau à 25°C (µg/l)
				à 20°C	à 100°C	
1242	42	34-35	176-180	5,8	4,9	240
1248	48	36	193-196	5,6	4,6	52
1254	54	44-58	--	5,0	4,3	12
1260	60	72-78	--	4,3	3,7	3

I.4. Production et utilisation industrielle des polychlorobiphényles

I.4.1. Synthèse des PCBs

La synthèse des PCBs se déroule en trois étapes :

- Synthèse du biphényle
- Chloration du biphényle
- Finition

La réaction de chloration du biphényle (figure 1-4) est réalisée en présence de chlorure ferrique :

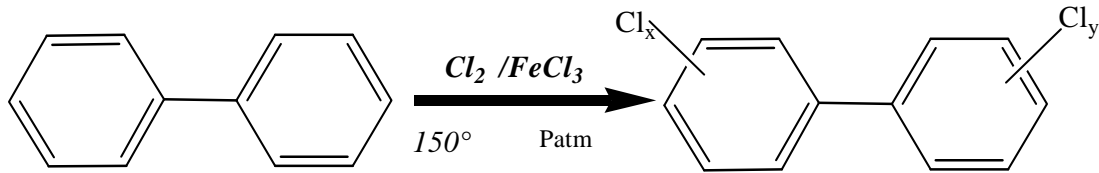


Figure 1-4: Etape de chloration du biphényle

Les PCBs obtenus sont séparés par lot, jusqu'à un pourcentage donné en chlore en poids. Ils sont rarement utilisés purs [16].

I.4.2. Utilisation industrielle des PCBs

Durant la période entre 1940 et 1950 [4], les PCBs ont été considérés comme des produits idéaux pour l'industrie, grâce à leur stabilité chimique, leur résistance électrique, leur basse volatilité et leur dégradation lente à température élevée. Ils ont été utilisés dans de très nombreux secteurs. Parmi leurs applications, nous citerons : les fluides diélectriques dans les condensateurs, les transformateurs, les fluides hydrauliques, les équipements des mines, les agents de transfert thermique, les pompes de fluide à vide, les plastifiants, les retardateurs de flamme, les additifs pour ciment, les peintures, les agents de bâti, les lubrifiants, les huiles de coupe, les papiers à polycopier ainsi que les encres pour imprimantes [17,18].

On peut distinguer deux catégories dans l'utilisation des PCBs [18]:

- **Le système ouvert :**

Les PCBs incorporés comme liants ou plastifiants dans des vernis, le mastic, les peintures, les encres, les colles, les papiers à polycopier. Ils étaient aussi présents dans divers produits comme les insecticides, les emballages, les huiles de coupe ou dans la lubrification.

- **Le système clos :**

En raison de leur pouvoir diélectrique élevé, de leur grande capacité d'absorption calorifique et de leur incombustibilité, PCBs ont été utilisés :

- dans les condensateurs, les interrupteurs et les fluides diélectriques liquides résistant au feu, dans les transformateurs (mélangés alors à des chlorobenzènes),
- dans les fluides caloporteurs, là où tout risque d'incendie est inacceptable (Comme dans le transport par bateau de produits combustibles)
- dans les fluides hydrauliques de sécurité lorsque des contraintes thermiques interviennent (par exemples dans certaines installations minière).

I.5. Contamination des produits commerciaux à base de PCBs

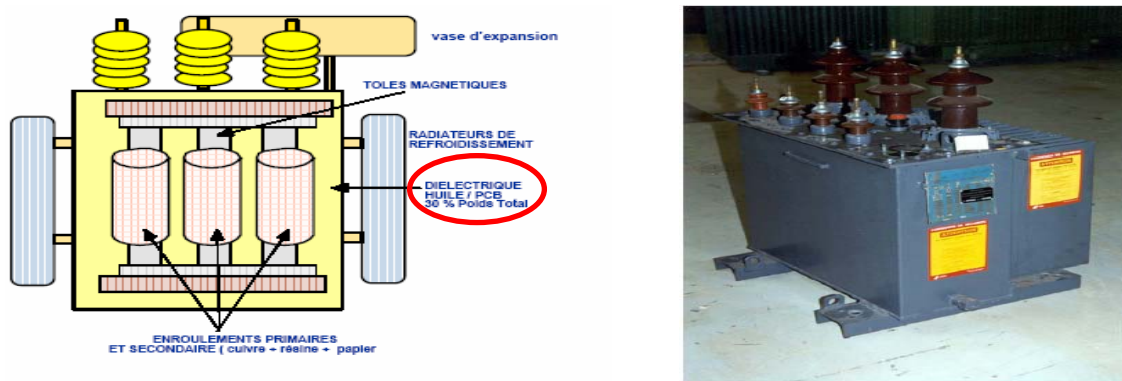
I.5.1. Les PCBs dans un transformateur électrique

Le circuit magnétique dans le transformateur est totalement immergé dans l'huile diélectrique (comme l'huile Askarel). Après plusieurs dizaines d'années d'utilisation, tous les matériaux poreux qui constituent le circuit magnétique sont imprégnés de l'huile diélectrique. Ces matériaux poreux sont :

- les bois de calage qui absorbent 50% de leur poids (un bois pesant 10kg peut absorber jusqu'à 5kg d'huile diélectrique)
- les cartons et papiers d'isolation.

Les statistiques effectuées sur la décontamination des transformateurs ont mis en évidence que 5% de la quantité initiale des PCBs introduite dans le transformateur lors de sa fabrication est imprégnée dans les matériaux poreux du transformateur. Ainsi un transformateur ayant un poids total de 1500 kg est constitué de 10% de cuivre (150kg de masse métallique), 60% de circuit magnétique (900kg) et 30% de diélectrique (450kg d'huile de PCBs ou Askarel) (figure 1-5). Environ 5% de diélectriques sont imprégnés dans le circuit magnétique, c'est-à-dire 5% de 450 kg soit 22,5 kg de PCBs, ce qui correspond à un taux de contamination de 25.000 ppm [18].

Figure1-5 : Schéma d'un transformateur électrique.



Dans le transformateur, l'imprégnation des PCBs (Askarel) a lieu dans les parties poreuses en particulier : les bois de calage, les cartons et les résines.

Un bois de calage peut contenir jusqu'à 70% de son poids en PCBs, ceci explique la contamination par les PCBs avec des concentrations pouvant aller jusqu'à 10.000ppm soit 6 kg de PCB pour 600 kg de diélectrique. La figure1-6 montre un morceau de bois de calage et la quantité de PCBs qui en a été extraite par distillation sous vide.



Figure1-6 : Morceau de bois de calage et quantité de PCB extraite

Les inventaires réalisés en Afrique ont mis en évidence des stocks importants de transformateurs aux PCBs réformés et entreposés pendant des années sans précaution particulière et qui sont à l'origine d'importantes pollutions des sols [18].

I.5.2. Huile Askarel

Les huiles Askarels sont des liquides à concentration élevée en PCB, entre 40% et 80%. Ils ont été utilisés comme isolants ininflammables dans les transformateurs électriques ou les condensateurs [19] :

Dés 1966 les huiles Askarels sont suspectées de contaminer les sols. Elles ont été interdites dans certains pays dès 1972. A partir de 1985 l'Algérie interdisait l'utilisation des huiles Askarel dans les transformateurs, cependant le retrait de ces huiles du marché s'est fait progressivement ; elles ont été remplacées par d'autres liquides non contaminants, notamment par la *Borak22*

I.6. Réglementation sur les PCBs

Une découverte intéressante pour l'environnement et la santé publique a été la mise en évidence du lien entre les PCBs et la carcinogénèse. Cette constatation a abouti aux USA en 1979 à la mise en place d'une réglementation stricte par l'Acte de Contrôle Toxique des Substances Spécifiques [4,7] portant sur la fabrication, le traitement, la commercialisation ou l'utilisation des PCBs.

En Algérie, l'utilisation des PCBs est interdite dans les nouveaux appareils électriques depuis 1987. La réparation des appareils électriques qui utilisent des huiles contenant des PCBs est également interdite. Une réglementation a été établie pour les appareils électriques qui sont en fonctionnement, stockés ou mis au rebut. De même, une réglementation a été établie pour leur transport et leur stockage. Les rejets de déchets dans la nature sont totalement interdits [19]

I.7. Toxicité des PCBs

La diversité et la stabilité des PCBs ainsi que leur apparition récente en font des composés particulièrement résistants à la dégradation par les microorganismes. à cause de leur nature lipophile et de leur résistance à la biodégradation, ils s'accumulent rapidement dans les graisses animales par le biais de la chaîne alimentaire [20]. La toxicité de ces molécules dépend du nombre et de la disposition de leurs substituant chlorés. Cette toxicité exprimée en « équivalent dioxine » varie de plus d'un facteur 1000 entre deux congénères possédant un même nombre d'atomes de chlore mais occupant différentes positions. Ainsi, les congénères ne possédant pas d'atome de *chlore* en position *ortho* (c'est-à-dire en position 2, 2', 6 ou 6') adoptent une configuration plane (exemple du *PCB126*) : ils présentent alors une similitude de structure avec celle des dioxines et sont par conséquent nettement plus toxiques que ceux substitués en position *ortho*.

Ainsi les PCBs encombrement stérique par des atomes de chlore substitués entraîne en effet une rotation d'un des cycles phényle.

L'encombrement entraîné par cette rotation présente un facteur limitant à la diffusion passive au travers des membranes biologiques, inhibant ainsi la toxicité de la molécule [21]. Mais, ces congénères sont capables de s'attacher aux récepteurs spécifiques des hydrocarbures aromatiques (comme le récepteur Ah) et sont reconnus pour interférer avec les fonctions physiologiques contrôlées par les hormones stéroïdes, particulièrement la croissance et la reproduction [22]. Bien que les PCBs soient moins toxiques que la dioxine, le fait qu'on retrouve ces congénères coplanaires en grandes concentrations dans les tissus des organismes vivants, y compris les êtres humains, les rend potentiellement plus dangereux que la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine (2,3,7,8-TCDD ou « dioxine de Seveso ») pour les êtres vivants[21]. A l'opposé, les congénères qui possèdent un substituant chlore en position *ortho* sont non-coplanaires et n'ont pas une grande affinité pour le récepteur Ah. A l'origine, ces composés étaient considérés comme étant biologiquement inactifs [22]. Il est maintenant reconnu que ces congénères non-coplanaires peuvent avoir des effets toxiques, entre autres sur les systèmes nerveux et immunitaires. [23].

Malgré le nombre important d'études publiées qui associent l'exposition aux PCBs avec différentes conséquences physiologiques chez l'homme, très peu d'entre elles fournissent des preuves concluantes mettant en cause l'exposition aux PCBs. Les effets plausibles ou clairement associés à l'exposition aux PCBs chez l'homme comprennent des effets dermatologiques, des effets sur la reproduction, de faibles poids à la naissance et le cancer. Il est à noter que ces effets ont été observés au cours de différentes études faites chez des

travailleurs dans des usines fabriquant des condensateurs et des transformateurs électriques [23].

En raison de leur persistance et leur hydrophobicité, les PCBs s'accumulent dans les sols où ils sont susceptibles de rester pendant de nombreuses années. En conséquence, les sols sont un réservoir important pour ces composés. En plus, ces composés peuvent être la cause de diverses maladies humaines et de problèmes de santé de type neurotoxiques, dermatologiques et pulmonaires [3].

I.8. Les risques posés par les PCBs sur l'environnement

Des quantités importantes de PCBs ont été introduites dans l'environnement au cours des dernières décennies par plusieurs voies:

- Dans l'atmosphère: par incinération incomplète, vaporisation de peintures, émanations des revêtements ou plastiques,
- Dans le sol et l'eau: par fuite de liquides, rejets dans les eaux usées ou les cours d'eau, stockage dans des décharges non contrôlées,...

La stabilité remarquable des PCBs constitue leur principale qualité dans l'industrie mais constitue aussi le risque le plus important pour l'environnement. Elle explique leur persistance exceptionnelle qui s'ajoute à leur caractère lipophile. Ils ont ainsi tendance à s'accumuler dans les organismes vivants aussi bien terrestres que marins, le long de la chaîne alimentaire (principalement dans les tissus adipeux: poisson, graisses, lait,...) [24].

Des traces de PCBs peuvent être détectées dans toutes les régions du monde, même les plus reculées ainsi que dans tous les organismes vivants, y compris l'homme (dans le lait maternel par exemple).

Leurs principaux effets sur la santé de l'homme sont des affections douloureuses et déformantes de la peau, les affections hépatites, les affections nerveuses et une carcinogénicité probable [25].

Les PCBs sont lipophiles et persistants dans l'environnement, et donc sont bioaccumulants, c'est pour cette raison qu'ils peuvent être détectés dans l'organisme vivant. Le premier métabolite d'un polychlorobiphényle résulte de son hydrolyse avec formation de mono-et dihydroxypolychlorobiphényle. Ces métabolites sont hydrosolubles et peuvent être détectés dans l'urine. Une réaction secondaire peut d'autre part conduire à une forme conjuguée de glucuronide qui est très hydrosoluble. Le mécanisme de cette métabolisation des PCBs dans l'organisme vivant est montré dans la figure 1-7.

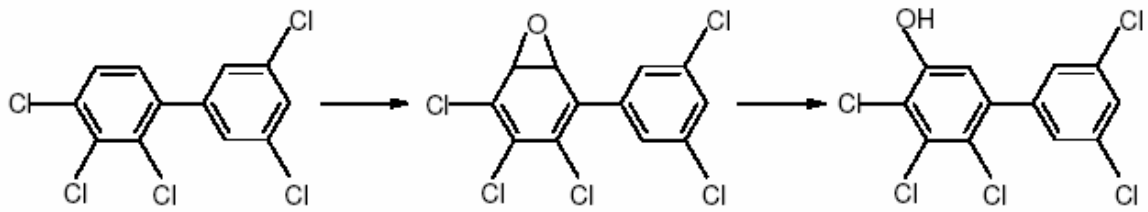


Figure 1-7 : Le mécanisme de métabolisation des PCBs

La toxicité chronique des PCBs dépend du degré de chloration et de l'isomérisation ; ainsi les PCBs ortho et para de géométrie planaire peuvent réagir avec la substance biologique [4,17]. Spécifiquement, les congénères PCBs 77, 126 et 169 sont fortement toxiques, à cause de leur configuration moléculaire similaire à celle de la dioxine, qui peut entraîner la formation de liens covalents avec l'ADN en perturbant son bon fonctionnement [4,10].

Chapitre II :

Généralités sur la chromatographie en phase gazeuse

II.1. Introduction

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physique d'analyse, dans laquelle la séparation des composés analysés s'effectue en un échange entre la phase mobile et la phase stationnaire fixe. Elle est devenue la technique la plus utilisée pour l'analyse des PCBs dans les échantillons environnementaux avec un détecteur à capture d'électron (ECD) qui est très sensible aux composés chlorés [26].

II.2. Description d'un chromatographe

Un appareillage de CPG comprend schématiquement trois modules spécifiques (figure2-1) [26]:

- Un injecteur.
- Une colonne contenue dans une enceinte thermostatée (four).
- Un détecteur relié à un intégrateur ou un ordinateur sur lequel apparaît le chromatogramme.

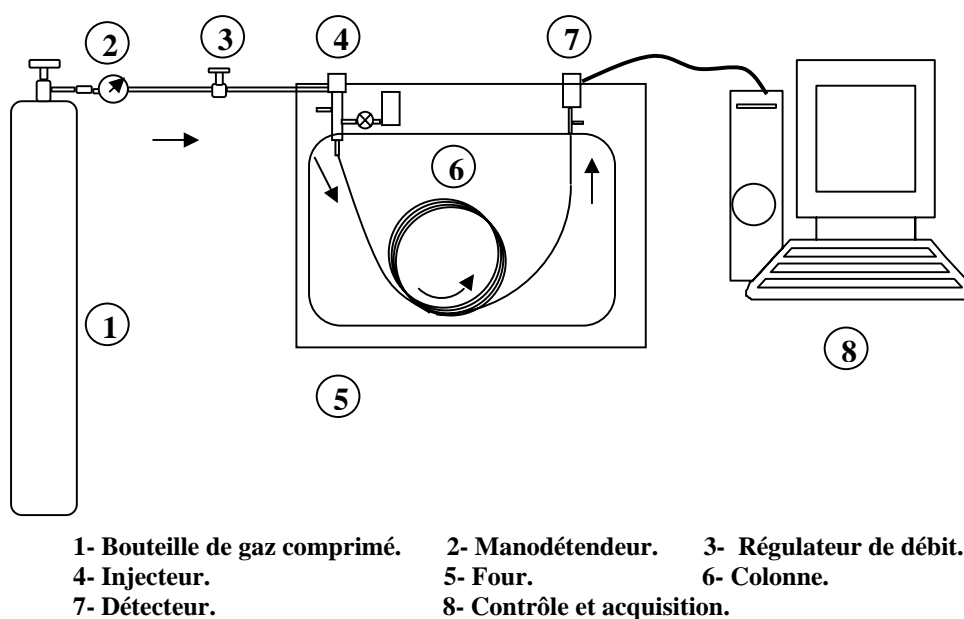


Figure 2-1: Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse

II.3. Injecteur

L'injecteur permet l'introduction de l'échantillon, son évaporation et son entraînement par le gaz vecteur vers la colonne. Un volume précis est injecté dans l'injecteur qui va instantanément vaporiser le liquide permettant ainsi le rapide transfert de l'échantillon vaporisé vers la colonne chromatographique.

Cette injection est faite dans un tube chauffé appelé « liner ». Le gaz vecteur arrive par l'une des extrémités du tube et entraîne les solutés vaporisés vers la colonne raccordée à l'autre extrémité du liner (figure 2-2).

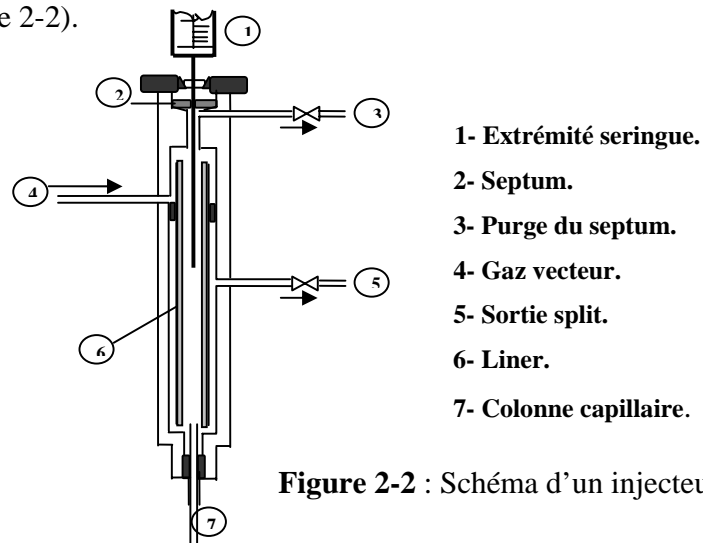


Figure 2-2 : Schéma d'un injecteur split/splitless

Les caractéristiques des injecteurs et leurs modes d'injection diffèrent en fonction du type de colonne. Parmi les principaux systèmes d'injection, on distingue [26,27]:

- *Injecteur à vaporisation directe.*
- *Injecteur diviseur (avec système de fuite split/splitless).*
- *Injecteur à température programmable (PTV).*
- *Injection à froid dans la colonne.*

II.4. La colonne

C'est la partie essentielle du système chromatographique car c'est elle qui permet la séparation des constituants du mélange étudié. Elle contient la phase stationnaire et se présente sous forme de tubes fins enroulés en spires.

Il existe deux principaux types de colonnes :

- a) *Les colonnes remplies*
- b) *Les colonnes capillaires*

II.5. Le détecteur

Le détecteur est placé après la colonne, il a pour rôle essentiel de détecter les solutés au fur et à mesure qu'ils sont élués de la colonne.

La détection de ces solutés se fait en mesurant un changement des propriétés physicochimiques de la phase mobile comme par exemple : conduction, ionisation, capture d'électrons [26].

En se basant sur ces différentes propriétés, plusieurs détecteurs ont été proposés, les plus utilisés sont :

II.5.1. Détecteur à ionisation de flamme

C'est le détecteur le plus utilisé pour les composés organiques car il est pratiquement universel et présente une grande sensibilité. Lorsque les molécules pénètrent dans la flamme du détecteur, leur combustion entraîne une formation d'ions et de particules chargées collectées par deux électrodes. Le courant très faible qui en résulte est amplifié et transformé en une tension mesurable par un électromètre. L'aire du pic reflète la quantité de composé élué.

II.5.2. Détecteur à capture d'électron (ECD)

Des électrons sont émis, en général, par une source radioactive (tel que ^{63}Ni) produisant un rayonnement bêta qui traverse l'effluent gazeux chromatographique. Lorsqu'un électron rencontre une molécule de soluté il peut être capturé, ce qui fait varier l'intensité du courant d'électrons, cette intensité étant mesurée en continu (Figure 2-4) [26].

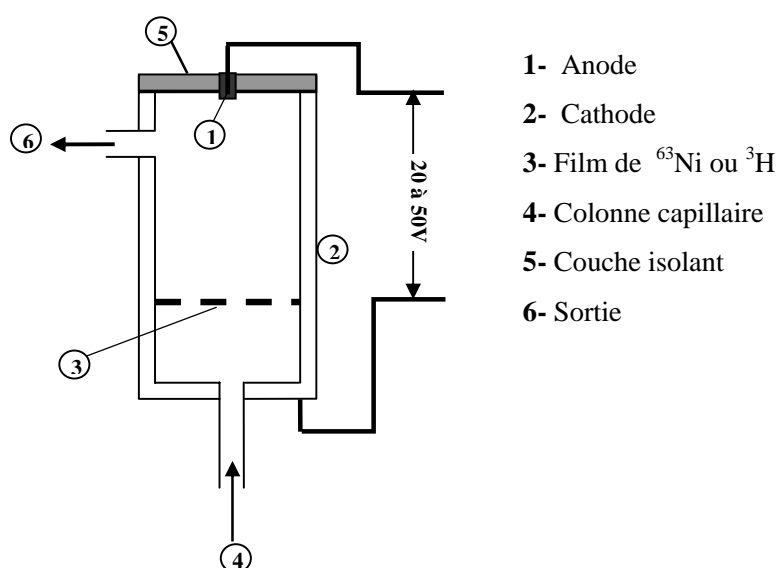


Figure 2-3 : Détecteur à capture d'électron (ECD)

II.5.3. Principe du détecteur ECD :

La phase mobile de la colonne passe à travers la cellule du détecteur qui contient un film de nickel. La paroi interne du film est recouverte de l'isotope radioactif ^{63}Ni qui a une activité de 10 à 15mCi. Les particules β émises par cette source radioactive ionisent le gaz de rajout (« make-up gaz »), dans ce cas-ci l'argon/méthane, qui produit des ions et des électrons. Ces ions et ces électrons sont attirés par l'anode collectrice sous l'influence d'un voltage polarisant pulsé qui est appliqué entre la source et l'anode collectrice. En l'absence d'espèces organiques, un courant constant est obtenu entre les électrodes. Cependant, lors du passage d'une espèce électrophile pouvant capter des électrons (telle que les PCBs, produits polyhalogénés), le courant s'abaisse à mesure que les électrons absorbés forment des ions qui se déplacent moins vite que les électrons. La fréquence de pulsation du voltage est augmentée pour maintenir un courant constant dans la cellule ce qui donne le signal du détecteur [26].

II.6. Le spectromètre de masse

II.6.1. Principe de la spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse pour l'analyse d'une substance organique consiste dans une première étape à produire en phase gazeuse des ions à partir des molécules de cette substance, par exemple par impact électronique. L'ion moléculaire formé va se fragmenter pour donner toute une série d'ions 'fils'. Tous ces ions sont ensuite séparés suivant leur masse, et détectés en proportion de leur nombre. On obtient ainsi le spectre de masse caractéristique de la molécule, où les ions sont classés selon leur rapport masse sur charge m/z [27]. La figure 2-4 montre un appareil de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse.



Figure 2-4 : Appareil de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse.

Un spectromètre de masse se décompose en trois parties distinctes (Figure 2-5) :

- La source est la partie du spectromètre de masse où sont produits des ions gazeux à partir des molécules introduites.
- Le quadripôle est un analyseur qui utilise la stabilité des trajectoires pour séparer les ions selon leur rapport m/z .
- Le détecteur a pour rôle, détecter les ions proportionnellement à leur nombre et amplifier le courant correspondant (qui est de l'ordre de 10^{-12} ampères) pour le rendre détectable par l'électronique du système.

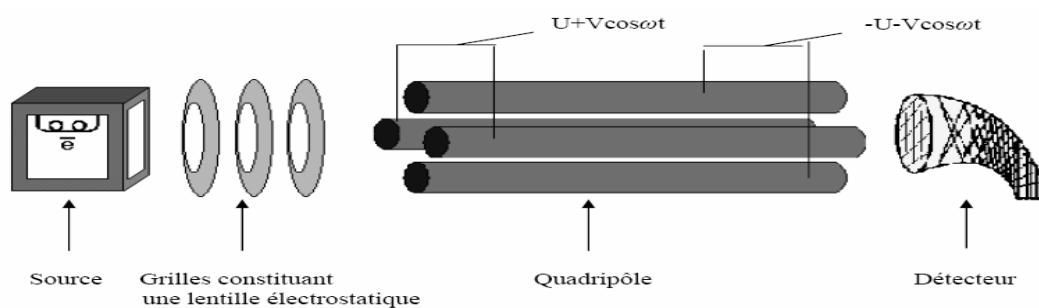


Figure 2-5 : Schéma de principe d'un spectromètre de masse.

Chapitre III :
Les techniques d'extractions

III.1. Introduction

La chimie analytique est une partie essentielle en vue de l'extraction et de la caractérisation des polluants organiques dans notre environnement. Quand l'échantillon de sol parvient au laboratoire, l'étape suivante d'effectuer l'extraction de ses constituants. Elle est nécessaire afin de libérer les solutés (PCBs) intéressants à analyser de la matrice étudiée (sol, sédiments, eau...) pour que l'analyse puisse avoir lieu [8].

Les premiers travaux de Goerlitz et Lawi ont porté sur l'extraction des insecticides chlorés dans les sédiments par l'utilisation d'un mélange de solvant (acétone/hexane 20:80), les PCBs étant considérés comme "co-extractifs" qui pourraient être enlevés lors de l'étape de la purification [4].

Cette méthode fondamentale a été utilisée dans la plupart des études ultérieures en lui apportant des modifications :

- Dans les proportions des volumes de solvants.
- Dans la polarité des solvants.
- Dans temps d'agitation.

L'analyse des polluants organiques dans l'environnement a été basée auparavant sur l'analyse instrumentale sans tenir compte de l'amélioration des techniques d'extraction. C'est au cours de la dernière décennie que plusieurs travaux ont permis d'optimiser et d'améliorer les techniques d'extraction et de purification (clean up) des extraits [28].

Outre les techniques d'extraction classiques comme la méthode au soxhlet et l'agitation à froid, d'autres techniques ont été mises au point et appliquées telles que l'extraction par ultrasons, l'extraction assistée par micro-ondes, l'extraction sur phase solide, et l'extraction par fluide supercritique. Chacune de ces techniques est caractérisée par son efficacité, son rendement d'extraction, sa facilité d'utilisation, la quantité de solvant nécessaire ainsi que le temps d'extraction [3, 6,29]. Nous présentons ci-après un aperçu de ces différentes techniques d'extractions contenues dans la littérature.

III.2. L'extraction par solvant volatil

L'extraction des PCBs par cette technique nécessite des solvants organiques ou des mélanges de deux solvants organiques. Le choix du solvant d'extraction est très délicat car le solvant choisi doit être non toxique et devra posséder une certaine stabilité vis-à-vis de la chaleur, la lumière ou l'oxygène. Il devra avoir une température d'ébullition suffisamment basse afin de faciliter son élimination et être chimiquement inerte vis-à-vis de l'extrait. Parmi les solvants les plus utilisés dans l'extraction des PCBs nous citerons: l'hexane, l'acétone, le

toluène, le dichlorométhane ainsi que divers mélanges binaires (hexane /acétone, éther de pétrole/acétone...) [6,29].

III.3. L'extraction par soxhlet

C'est la technique d'extraction la plus utilisée. La méthode dite au « Soxhlet » a été mise au point par le pharmacien allemand Franz Soxhlet [8]. Bien qu'elle ait été mise au point en 1879, c'est toujours l'une des méthodes d'extraction les plus répandues.

L'extraction au Soxhlet est une extraction solide-liquide qui permet d'extraire de façon continue à l'aide d'un solvant organique les constituants contenus dans l'échantillon solide. Ce dernier (l'échantillon de sol dans notre cas) est placé dans une cartouche d'extraction en papier poreux (dé) (figure 3-1). Le solvant distillé du ballon rond est condensé dans un réfrigérant et s'accumule graduellement dans la partie contenant l'échantillon (sol pollué). Cette partie du soxhlet se remplit jusqu'à ce que le niveau du solvant distillé arrive au niveau du siphon. à ce moment, le solvant est vidangé dans le ballon à fond rond où les composés extraits sont concentrés. Ce processus s'effectue de façon cyclique jusqu'à ce que le rendement d'extraction soit satisfaisant, ce qui peut prendre plusieurs heures [8,12].

Dans le cas des PCBs, l'extraction au soxhlet est la méthode qui a donné les rendements les plus élevés. Cependant, le temps d'extraction est généralement très long et des précautions doivent être prises pour que les échantillons ne bouchent pas le filtre du soxhlet [30].

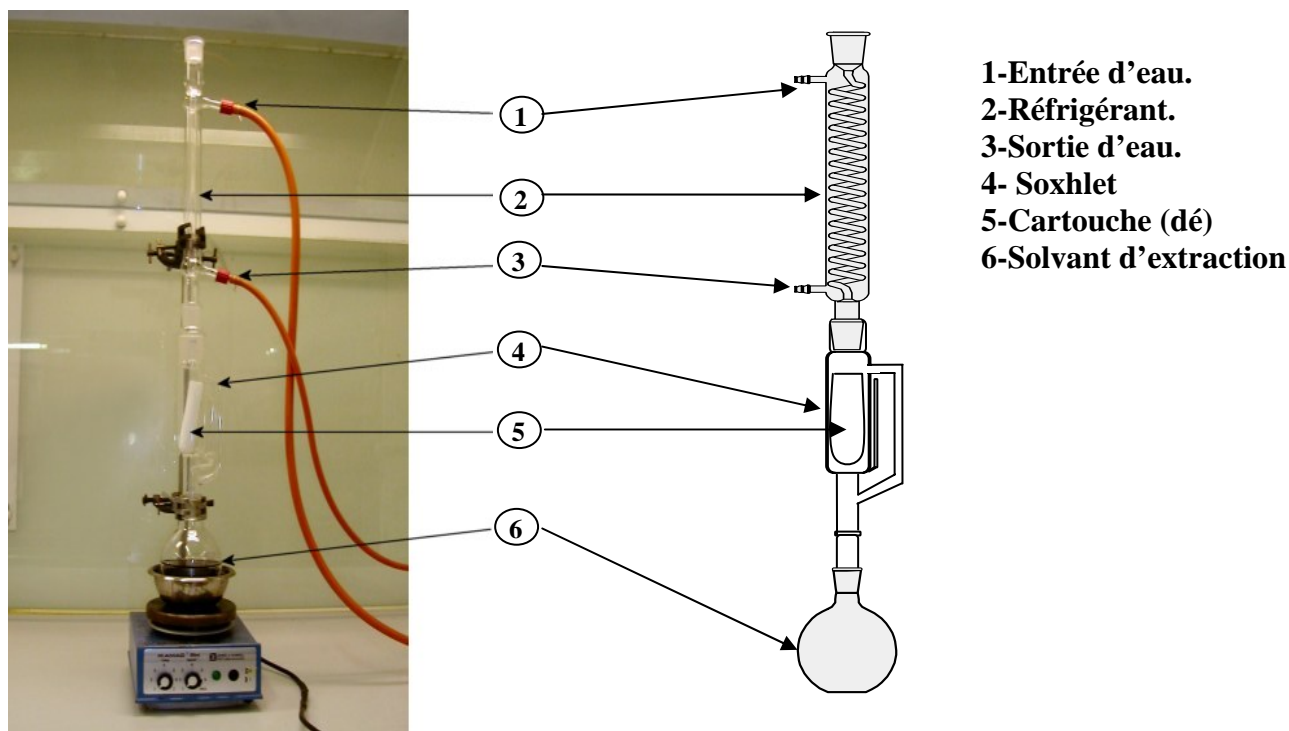


Figure 3-1 : Présentation d'un extracteur soxhlet

III.4. L'extraction par ultrasons

Les ondes ultrasonores sont caractérisées par une fréquence minimale de 16 kilohertz. La propagation des ondes ultrasoniques dans un solvant se traduit par un mouvement rapide de ses molécules lié à la dispersion. Par exemple les couches chimiques entre l'eau et le solvant organique sont dispersées, permettant une meilleure solubilisation des polluants dans le solvant extractif. L'utilisation des ultrasons a pour but d'augmenter la vitesse d'extraction des polluants à partir des échantillons de sols [5].

L'extraction ultrasonique (également appelée la sonication) est une méthode plus rapide que l'extraction par soxhlet (30 minutes contre 24h) [4]. Cette technique peut fournir un contact plus efficace entre l'échantillon et le solvant organique ce qui donne des rendements assez bons. Cependant, cette méthode nécessite une sonde à ultrasons qui peut être assez dispendieuse (figure3-2) [3,29]. Les travaux réalisés par Lopez –Avila et al. [4] ont permis d'obtenir par l'utilisation des ultrasons pour l'extraction des contaminants organiques dans les sédiments des rendements d'extraction supérieurs à ceux obtenus par soxhlet [15].

Les résultats obtenus par Mehmet Emin Aydin et al montrent également que cette méthode peut être efficacement appliquée dans l'extraction des PCBs dans le sol [14].

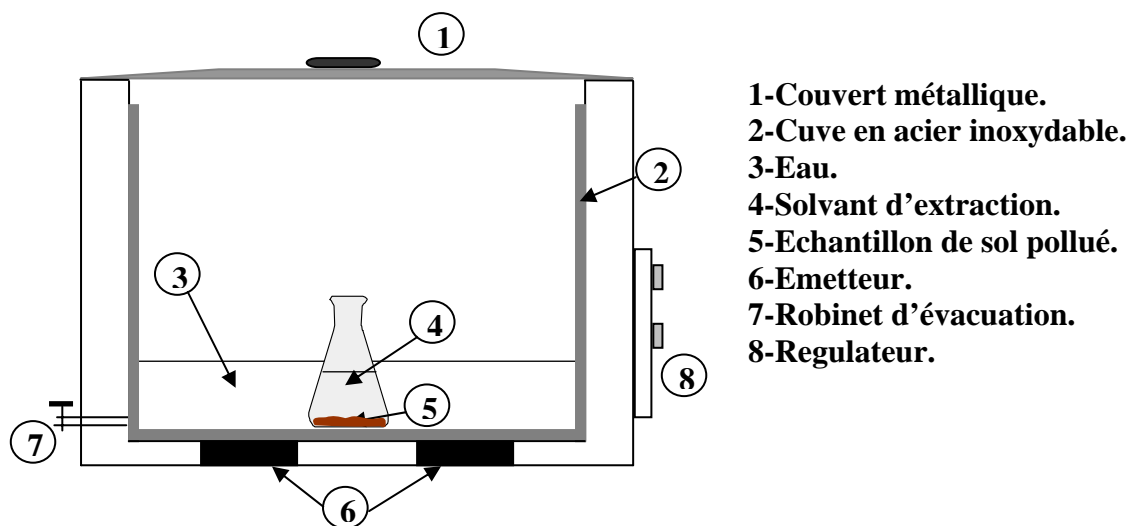


Figure 3-2 : Dispositif d'extraction par l'ultrason

III.5. L'extraction assistée par micro-ondes

Les micro-ondes qui sont aussi appelés hyperfréquences couvrent un spectre d'environ de 1 à 100 GHz [12]. Ce sont des ondes électromagnétiques couvrant les gammes d'ondes décimétriques UHF, centimétriques SHF et millimétriques EHF [15]. Pour produire des micro-ondes, il faut un tube émetteur de 1 à 5 kW, le plus couramment utilisé est le magnétron, dont le fonctionnement comprend une charge d'espace oscillant entre l'anode et la cathode. La trajectoire des charges électriques est contrôlée par des tensions anode-cathode et par un fort champ magnétique statique. L'émission de l'onde à des puissances et des fréquences fixes est contrôlée par la tension anode-cathode. Ce système est fabriqué de façon à donner un rendement énergétique exceptionnel (90 à 95 %). La fréquence la plus utilisée est 2450 mégahertz [8]. Le chauffage par micro-ondes lors d'une extraction en milieu organique est principalement occasionné par la rotation des dipôles. La figure 3-3 montre le comportement d'une molécule d'eau, un diélectrique dipolaire sous l'effet du champ oscillant généré par les micro-ondes. Lorsqu'une molécule d'eau est soumise à un champ électrique, son moment dipolaire va tenter de s'aligner avec le champ électrique. Si le champ électrique vibre à une fréquence f , le moment dipolaire tente de suivre cette vibration. Par contre, à des fréquence au-delà de 1 GHz, le moment dipolaire présente un déphasage par rapport au champ électrique et par rapport aux molécules d'eau voisines. Le résultat de ce déphasage est l'observation d'un phénomène de désordre entre les molécules d'eau et de fortes pertes analogues à des pertes par frottement. Les pertes diélectriques sont converties en chaleur à l'intérieur de la matière [12,31].

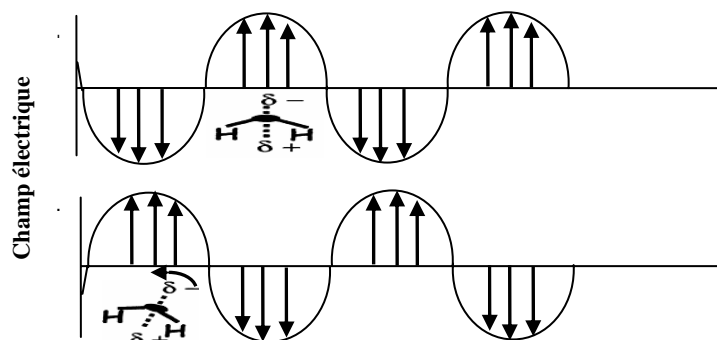


Figure 3-3: Schématisation du principe de la rotation du dipôle d'une molécule polaire

En général, le principe de base de l'extraction par micro-ondes repose sur l'interaction onde matière; cette interaction entraîne la transformation de l'énergie électromagnétique en chaleur permettant la libération des polluants adsorbés dans les sols.

L'effet thermique dans une cavité micro-ondes est dû à la polarisation diélectrique, la polarisation est réalisée par la réorientation des dipôles permanents par le champ électrique appliqué. Ceci signifie que sous l'effet de micro-ondes, une molécule polarisée tournera pour s'aligner avec le champ électrique à un taux d'environ 10^9 fois par seconde [31].

Ce mode de chauffage est plus homogène que le chauffage classique par conduction qui génère un gradient décroissant de température de la surface vers l'intérieur de l'échantillon [5]. Il existe deux systèmes d'extracteur à micro-ondes : le système ouvert et le système fermé. Le système ouvert fonctionne à pression atmosphérique alors que le système fermé fonctionne sous pression et permet une régulation de la température du solvant. Dans notre travail nous avons utilisé un four à micro-ondes modifié (figure 3-4), qui été utilisé pour extraire les matières végétales puis adapté pour l'extraction des pesticides, PAHs et les PCBs dans les sols [32,33].

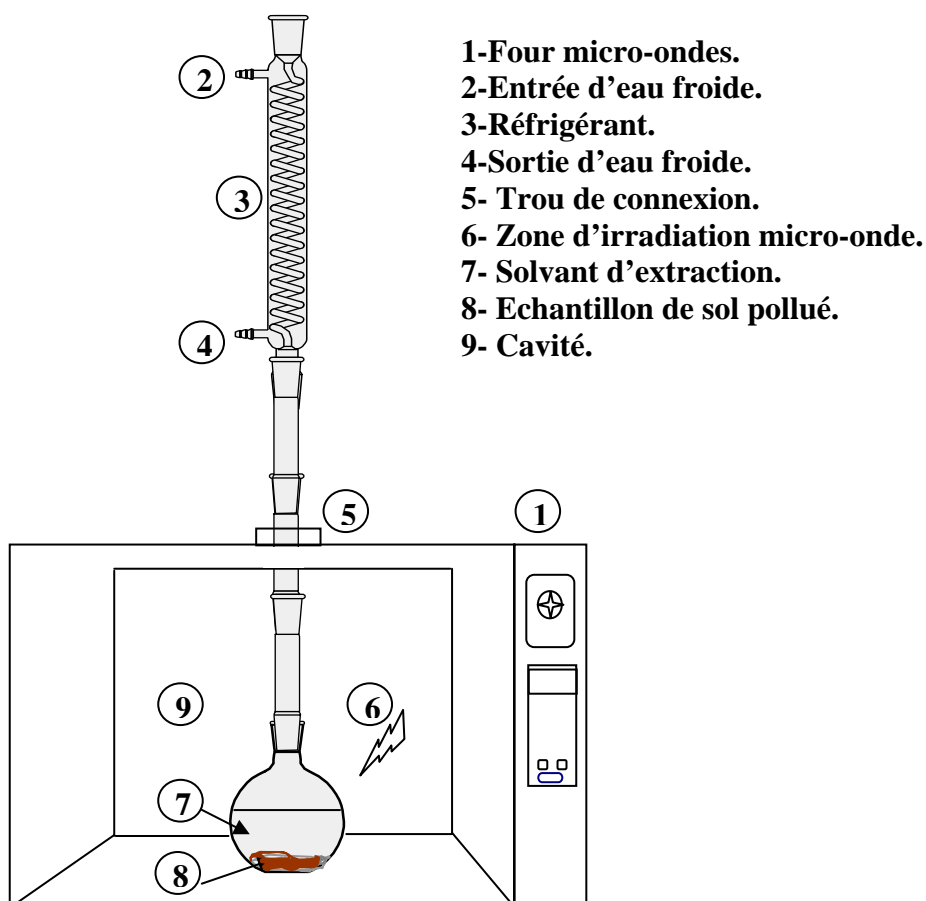


Figure 3-4 : Schéma d'un four à micro-onde modifié

III.6. Extraction sur phase solide (SPE)

L'extraction sur phase solide (SPE) est une méthode récente. Elle utilise des cartouches d'extraction commerciales avec un support solide (généralement en silice pure ou greffée avec des groupes C18 octadécyle ou des disques membranaires) sur lequel sont adsorbés les composés à analyser qui se trouvent dans la phase liquide. Les cartouches doivent au préalable être conditionnées par percolation à l'aide de solvants appropriés. Les PCBs sont ensuite désorbés par élution à l'aide de solvants organiques, puis l'extrait est concentré de la même manière que pour l'extraction liquide-liquide, ou bien élué directement par la phase mobile du chromatographe (HPLC ou CPG) qui sert à l'analyse. Cette extraction est dite «on line» [8].

Cette méthode qui se développe depuis quelques années, est plus simple et moins polluante car elle nécessite moins de solvants. De plus, elle permet de limiter les pertes en solutés extraits et en solvants. Mais cette technique trouve ses limites lorsque les liquides à analyser sont chargés en matières en suspension (MES). En effet les particules colmatent les pores ce qui réduit considérablement la rétention sur l'adsorbant des solutés recherchés. De plus le débit de percolation dans la cartouche conduit à un temps d'extraction trop long par rapport à une extraction liquide-liquide.

III.7. Extraction par fluide supercritique (SFE)

Cette technique moderne consiste en un extracteur supercritique qui peut être également couplé à un chromatographe en phase supercritique, cette technique est largement utilisée pour l'extraction des polluants organiques à faible polarité dans l'environnement [8]. L'extraction se fait donc grâce à un fluide supercritique, c'est-à-dire dans un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux. Les fluides supercritiques les plus utilisés sont : le difluorochlorométhane (CHClF_2), l'oxyde d'azote (N_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2). Ces derniers s'avèrent être d'excellents solvants d'extraction, ils ont un grand potentiel de diffusion et sont moins visqueux que les liquides. Leurs diffusion et viscosité sont proches de celles des gaz, ce qui contribue à leur capacité supérieure d'extraction des PCBs [34]. La mise en œuvre de cette méthode est très simple et rapide et ne nécessite pas de solvants organiques [3,8]. Cependant, elle n'est pas normalisée pour le moment car elle a encore certains facteurs limitants tels que le coût, les conditions de sécurité nécessaires, mais elle connaît un développement rapide [35].

III.9. Comparaison des différentes techniques d'extraction des PCBs dans un sol pollué avec la méthode Soxhlet

Des études comparatives entre les différentes techniques d'extraction des PCBs dans un sol pollué ont été réalisées par plusieurs auteurs [1,6]. Nous citerons parmi les derniers travaux celle réalisée par Sune Sporning et al (2005) [6]. Ces auteurs ont mené une étude comparative entre l'extraction Soxhlet et les différentes techniques d'extraction (par ultrason, par fluide supercritique (SFE), par micro-onde ou par accélération de solvant (ASE) pour la détermination des taux d'extraction des PCBs dans le sol contaminé. Ils ont conclu que toutes les techniques sont capables de donner des résultats identiques dans le cas où les conditions d'extractions sont bien choisies et bien optimisées.

De même les travaux de Olatz Zuloaga et al (1999) font une comparaison entre la méthode traditionnelle Soxhlet et la méthode assistée par micro onde (MAE). L'optimisation de la méthode MAE pour l'extraction des PCBs dans les échantillons de sol a été réalisée avec une méthode de conception expérimentale. Les paramètres étudiés par cette méthode sont : le pourcentage de l'acétone dans le mélange acétone/ hexane, le volume de solvant utilisé, le temps d'extraction, la puissance du micro-onde et la pression à l'intérieur du récipient d'extraction [22].

D'après Punin Crespo et al, l'extraction des PCBs par la méthode SFE donne un rendement plus élevé que celui obtenu par la méthode soxhlet [34], tandis que Olatz Zuloaga et al concluent que l'extraction obtenue par MAE est plus rentable que celle de la méthode soxhlet [22]. La méthode MAE est une méthode conventionnelle d'extraction pour les PCBs dans les sédiments marins selon Masahiko Numata et al [11].

III.10. La purification des extraits sur colonne chromatographique

Les extraits des échantillons environnementaux peuvent contenir différents produits co-extraits qui peuvent se dégrader lors de l'analyse par chromatographie gazeuse sous l'effet de la température et elle peuvent aussi gêner l'analyse. Par conséquent, ces substances co-extraites doivent être éliminées avant l'étape analytique afin d'éviter toute dégradation ou perturbation. A cette fin, la chromatographie d'adsorption (chromatographie sur colonne) est souvent privilégiée pour la purification des extraits [11]. Elle consiste à séparer l'extrait à purifier sur une colonne remplie avec un matériau adsorbant de telle sorte que les substances à analyser soient éluées avec un solvant adéquat alors que les autres constituants indésirables restent retenus sur la colonne et peuvent être récupérés par utilisation d'un éluant de plus forte force [6].

Chapitre IV :

La partie expérimentale

IV.1. Produits chimiques

Les solvants organiques utilisés pour effectuer les extractions, (l'hexane , l'acétone et le dichloromethane) , sont de qualité *Chromasol pour HPLC* et proviennent de la compagnie *Sigma Aldrich Laborchemilkalian GmbH*. Nous avons pris hexane, de qualité *Chromasol for HPLC Fisher Scientific.*, comme solvant organique pour la purification (clean-up) des extraits. les étalons analytiques des organochlorés et les étalons pesticides organochlorés proviennent de *SUPELCO USA* de niveau minimum de pureté de 97%.

Les solutions étalons sont préparées dans l'hexane. L'étalon interne est le Dichlobenil qui est fourni par (*Polyscience Corp*).

L'adsorbant utilisé pour la purification des extraits, c'est le Florisil (de maille 60 à 100 mesh). Le sulfate de sodium anhydre qui sert à sécher les extraits lors de la purification à été fourni par *Panreac (para analysis , barcelona spain)*.

Tous les produits chimiques et matériaux d'adsorption doivent être examinés pour vérifier le taux d'impuretés et être épurés le cas échéant (par exemple, par la chauffage ou l'extraction). Des dés de *Glassfiber Soxhlet* doivent être rincés par un solvant organique.

IV.2. La verrerie

La verrerie doit être lavée complètement avec des détergents, elle est séchée ensuite au four (à 250 C° de chauffage), et doit être rincée par solvant organique avant l'utilisation. Le stockage de ces matériaux nettoyés pendant une longue période n'est pas recommandé, car l'air de laboratoire peut contenir CBs qui sera adsorbé par ces matériaux.

IV.3. Nettoyage de la verrerie

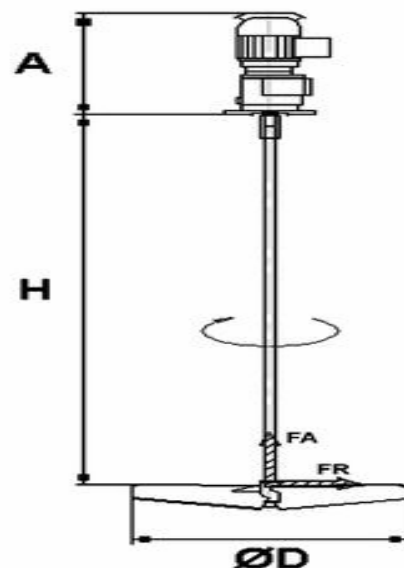
Le nettoyage de la verrerie se fait avec de l'eau du robinet savonneuse. Savon concentré et sans phosphate. La vaisselle est ensuite rincée successivement trois fois avec l'eau du robinet suivi de l'eau distillée. Ensuite, elle est séchée au four à 200 °C, sauf les instrument volumétrique, ceux-ci sont rincés trois fois avec l'hexane. Cependant, certaines verreries doivent être séchées avec l'acétone, car elle ne s'assèchent pas facilement ou elles ne peuvent pas aller au four afin de ne pas modifier leur exactitude (ballons et pipettes volumétrique). Il est noter les ballons jaugés, les pipettes volumétriques et même le Soxhlet sont rincés de deux à trois fois avec l'acétone avant de les nettoyer. Cette étape est jugée nécessaire pour

éviter de contaminer l'eau de nettoyage avec les solutés qui ne sont pas solubles dans l'eau et qui vont adhérer aux parois de la verrerie.

IV.4. Préparation des sols

- Le sol de couleur brun jaune à brun vert olive pale provient de la zone industrielle de Réghaia (ALGER). Le sol a été dépouillé des brindilles, des pierres ainsi que des parties métalliques. Une quantité de 3 kg de sol nettoyé est broyée à l'aide d'un broyeur, le tamisage est inférieur à 1mm. 2 kg de sol broyé sont contaminés par 200 μ l (0,2 μ g) d'une solution d'Huile Askarel (1 μ g/ml). Afin d'obtenir une homogénéité du sol nous l'avons malaxé avec un mélangeur mécanique (figure 4-1).
- L'huile Askarel a été obtenue d'un transformateur (hors d'usage) de la société SONELGAZ.

Figure 4-1: Agitateur mécanique (*Gamme Helesem serie FR*)



IV.5. Extraction par Soxhlet

Le mode opératoire de cette méthode classique provient de plusieurs articles [1, 41, 42,43]. Une portion de 10 grammes de sol contaminé, est ajoutée à un dé à extraction de cellulose et elle est placée dans un appareil *Soxhlet* avec 200 ml de solvant organique ou avec 200 ml de mélange de deux solvants (tableau IV-1). L'échantillon est extrait pendant 6 heures à raison de 7 cycles par heure. L'extrait est concentré à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide et purifié sur une colonne de chromatographie Florisil.

Tableau IV-1 : Caractéristiques des solvants d'extraction (Soxhlet).

Solvants	Volume	Indice de Polarité	Référence
n-hexane/ Dichlorométhane	200 ml (1/1)	1.6	[46], [40], [34],[45]
n-hexane / acetone	200ml (1/1)	2.7	[1], [47], [20], [11],[51]
Dichlorométhane	200 ml	3.2	[55]

• Extraction du sol témoin

Une portion de 10 grammes de sol non contaminé (sol témoin) a été extraite par la même procédure d'extraction au *Soxhlet* avec le mélange Hexane/Acétone comme solvant d'extraction. L'extrait obtenu est purifié sur une colonne chromatographique avant d'effectuer l'analyse par GC-ECD dans les mêmes conditions chromatographiques que celles des extraits.

IV.6. Extraction aux ultrasons

La méthode employée provient des travaux réalisés sur l'analyse des PCBs dans l'environnement par : Mehmet Emin Aydin et al [3], Sune Sparring et al [6], Dimitra A. Lambropoulou et al [43], Fusheng sun et al [44], et Mauro Frignani et al [48]. Cette méthode a été légèrement modifiée dans notre cas, on a utilisé plusieurs solvants de polarités différentes (le tableau IV-2).

Un appareil à ultrason (bain ultrasons) (Elma Elmasonic model 150) a été utilisé. Les extractions ont été effectuées sur 10 grammes de sol pollué avec 60 ml d'un solvant ou mélange de deux solvants (Tableau IV-2). On mélange le sol et le solvant dans un bécher de 250 ml. L'extraction se fait pendant 30 min à 60 % de la puissance. L'extrait est décanté et mis de côté. Les extraits sont filtrés à l'aide de papier filtre et récupérés dans un ballon. Puis l'extrait est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide et ensuite purifié sur une colonne chromatographie de Florisil.

Tableau IV-2 : Caractéristiques des solvants d'extraction (ultrason).

Solvants d'extraction	Volume	Indice de Polarité	Référence
n-hexane/ dichlorométhane	60 ml (1/1)	1.6	[41], [43], [48], [45]
n-hexane/ acétone	60 ml (1/1)	2.7	[6], [44], [43]
dichlormethane	60 ml	3.2	[38], [3]

IV.7. Extraction par micro onde

Toutes les extractions aux micro-ondes (Tableau IV-3) sont effectuées à l'aide d'un four à micro-onde modifié. Une quantité de 10 grammes de sol contaminé et 30 ml de solvant d'extraction est ajoutée dans un ballon de 250ml. L'ensemble est introduit dans le dispositif à micro-ondes. La puissance appliquée est de 120 watts et le temps d'extraction est 10 min. L'extrait est décanté et puis filtré à l'aide de papier filtre et ensuite il est concentré à l'aide

d'un évaporateur rotatif sous vide et ensuite purifié sur une colonne chromatographique de Florisil.

Tableau IV-3 : Caractéristiques des solvants d'extraction (micro-onde).

Solvants d'extraction	Volume	Indice de Polarité	Référence
n-hexane/ dichlorométhane	30 ml (1/1)	1.6	[38], [34], [45]
n-hexane/ acetone	30 ml (1/1)	2.7	[11], [32], [33], [38]
dichlorométhane	30 ml	3.2	[49]

IV.8. Procédé de purification des extraits sur une colonne de chromatographie

La purification des extraits est nécessaire car les substances humiques co-extraites peuvent contaminer le système chromatographique et diminuer la sensibilité du détecteur. les étapes de purification sont:

1) Préparation de la phase stationnaire

Le Florisil est activé à 250 °C pendant 2 heures et laissé au dessiccateur jusqu'à température ambiante avant son utilisation. Lors de la désactivation on ajoute 5 % d'eau distillée. L'éluant employé pour récupérer les solutés (PCB) c'est l'hexane (40ml) [11].

2) Préparation de la colonne chromatographique

Méthode utilisée: 5 g de Florisil est mélangé avec l'hexane. L'ensemble est versé dans une burette de 25 ml avec un bouchon en laine de verre donnant un équivalent de 6 cm de hauteur. Une quantité d'hexane doit surnager au dessus du florisil pour ne pas être en contact avec l'air.

3) Conditionnement de la colonne

La colonne est conditionnée avec 20 ml d'Hexane. Une quantité de 1,5 g de sulfate de sodium anhydre est ajouté à la colonne pendant le conditionnement.

L'extrait concentré est ajouté à la colonne. L'élution se fait par gravité. Quand les extraits sont nettoyés, ils sont concentrés à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les extraits récupérés dans un vial auxquels on ajoute 2 ml de l'étalon interne (*Dichlobenil* 0,5µg/l).

IV.9. Préparation des étalons

IV.9.1. Préparation des étalons externes

Nous avons pris un mélange d'étalons commerciaux conforme pour les analyses dans les laboratoires. Les Arochlors choisis sont fournis par Supelco se sont : Arochlor 1260, Arochlor 1248, Arochlor 1254, Arochlor Mix 1 [4 Arochlors 1016, 1260, 1232,1248 (1 :1 :1 :1)] ces étalons sont diluées dans l'hexane.

IV.9.2. Préparation des étalons internes**➤ Préparation de Dichlobenil comme un étalon interne**

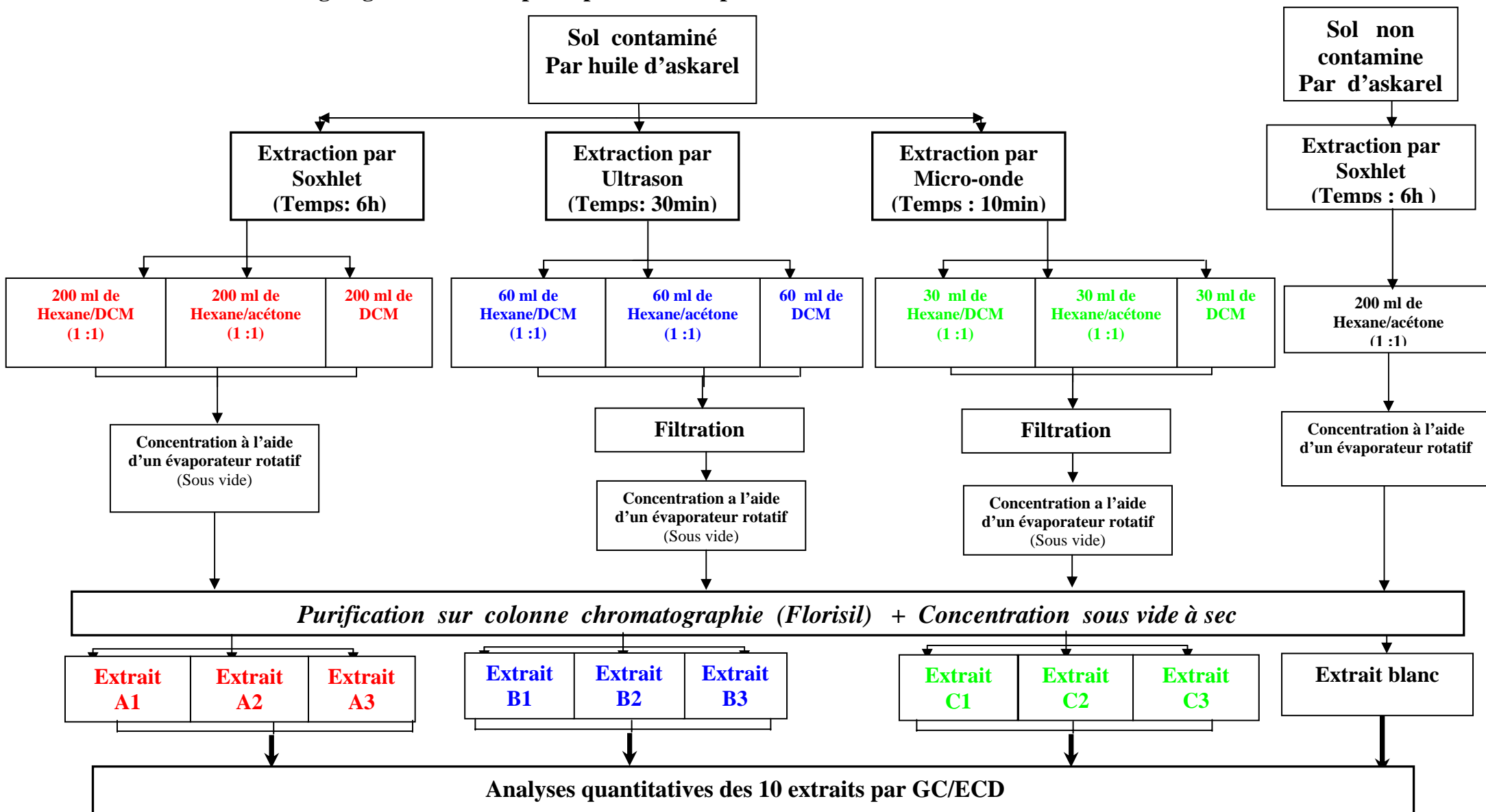
Pour quantifier les PCBs dans les extraits, on a choisi un étalon interne pur, c'est un pesticide chloré (*Dichlobenil*) de formule brute $C_7H_3Cl_2N$. Une solution de 0,5 µg/ml de Dichlobenil a été préparée.

➤ Préparation du mélange de référence (Dichlobenil+Askarel)

On a préparé un mélange d'huile Askarel et Dichlobenil dans les proportions 0,5 µg /ml de Dichlobenil + 1µg/ml de l'huile d'Askarel. Nous avons utilisé ce mélange comme un mélange de référence pour quantifier les PCBs dans les extraits à analyser.

Dans le tableau IV-4 nous représentons l'organigramme de l'ensemble des opérations : de contamination, de purification et de concentration des échantillons de sols pollués, ainsi que les différentes techniques d'extraction et les solvants utilisés. Les extraits obtenus sont tous analysés par GC-ECD dans les mêmes conditions opératoires.

Tableau IV-4: Organigramme des étapes expérimentales pour l'extraction des PCBs



Chapitre V :

Résultats et discussions

CHAPITRE V

RESULTATS et DISCUSSION

V.1. PARTIE I :

Analyses des étalons.

V.1. Partie I : Analyse des étalons

V.1.1. Analyse des étalons externes (les mélanges Arochlors)

Pour réaliser l'identification des PCBs contenus dans nos 9 extraits, il est important de disposer de produits de référence afin de pouvoir comparer leurs temps de rétention à ceux des pics relevés.

Pour cela, nous avons utilisé plusieurs mélanges de référence commerciaux connus sous le nom de mélange Arochlor ; il s'agit des Arochlor 1260, Arochlor 1248, Arochlor 1254 et Arochlor Mix 1 (mélange des 4 Arochlors 1016, 1260, 1232, 1248 (1 : 1 : 1 : 1)). Ceux-ci ont été injectés dans les mêmes conditions chromatographiques que nos extraits (tableau A). L'identification des différents PCBs dans les mélanges de référence est obtenue par comparaison avec les chromatogrammes de référence publiés dans la littérature et ceux fournis par les fournisseurs de produits étalons comme la firme Supelco [2, 6, 44 ,56].

Tableau A : Conditions chromatographiques pour CG ECD

Colonne	Cp sil 5CB (100% polydiméthylsiloxane) (60 m*0,25mm*0,25 µm)
Programmation de la température de colonne dans le four	
Détecteur	ECD à 320 °C
Injecteur	Splitless (sans division) à 280 °C
Gaz vecteur	Azote à un débit de 0,5 ml/min
Gaz d'appoint (make up)	Azote à un débit de 60 ml /min
Anode purge	Azote
Echantillons injectés	Les Arochlors, l'étalon interne, 9 extraits, l'extrait de blanc.
Quantité injectée	1µl pour les étalons et 8 µl pour les extraits
Intégrateur	Logiciel total chrom version 5.1

Les tableaux (V-1 à V-4) rapportent les temps de rétention (t_r) ainsi que les pourcentages des aires des pics des différents polychlorobiphényles identifiés dans les étalons Arochlors. Ces tableaux sont représentés sous forme d'histogrammes (5-1b à 5-4b) afin de faciliter leur correspondance avec les chromatogrammes représentés sur les figures (5-1a à 5-4a).

Figure 5-1a: Chromatogramme de l'Arochlor 1260

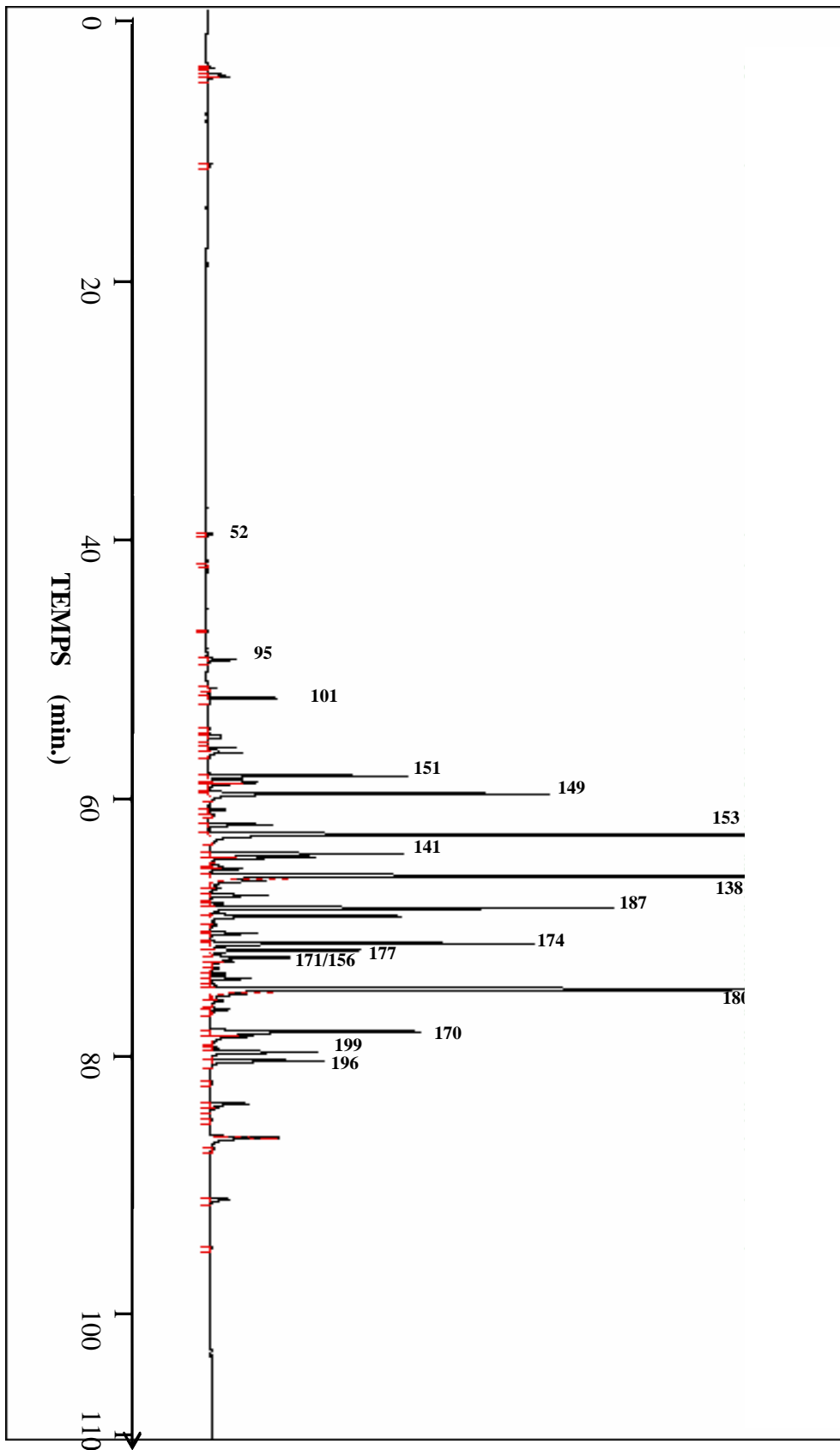


Tableau V-1 : Identification des PCBs dans l'Arochlor 1260

N° du pic	t _r (min)	% Aire du pic	Constituants	Nomenclature
1	39,240	0,09	PCB 52	2,2', 5,5'-tétrachlorobiphényle
2	41,607	0,01	PCB 44	2,2', 3,5'-tétrachlorobiphényle
3	48,609	0,53	PCB 95	2,2', 3,5',6-pentachlorobiphényle
4	50,791	0,14	PCB 84	2,2', 3,3', 6-pentachlorobiphényle
5	51,489	1,40	PCB 101	2,2', 4, 5,5'-pentachlorobiphényle
6	54,420	0,29	PCB 87	2,2',3, 4,5'-pentachlorobiphényle
7	55,295	0,47	PCB 136	2,2', 3,3', 6,6'-hexaschlorobiphényle
8	55,609	0,80	PCB 110	2, 3,3', 4,6-pentachlorobiphényle
9	57,450	3,33	PCB 151	2,2', 3, 5,5',6-hexachlorobiphényle
10	57,860	0,82	PCB 135	2,2', 3,3', 5,6'-hexachlorobiphényle
11	58,010	0,90	PCB 144	2,2', 3, 4,5',6-hexachlorobiphényle
12	58,790	5,94	PCB 149	2,2', 3,4',5',6-hexachlorobiphényle
13	59,975	0,32	PCB 134	2,2', 3,3', 5,6-hexachlorobiphényle
14	60,356	0,04	PCB 131	2,2', 3,3', 4,6-hexachlorobiphényle
15	61,086	1,20	PCB 146	2,2', 3,4', 5,5'-hexachlorobiphényle
16	61,873	12,94	PCB 153/ PCB 105	2,2', 4,4',5,5'-hexachlorobiphényle 2, 3,3', 4,4'-pentachlorobiphényle
17	63,276	3,47	PCB 141	2,2',3,4,5,5'-hexachlorobiphényle
18	63,545	1,92	PCB 179	2,2',3,3',5,6,6'-heptachlorobiphényle
19	64,951	11,43	PCB 138	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle
20	65,282	1,49	PCB 158	2, 3,3', 4,4',6-hexachlorobiphényle
21	65,839	0,19	PCB 129	2,2', 3,3', 4,5-hexachlorobiphényle
22	66,375	0,95	PCB 178	2,2',3,3',5,5',6-heptachlorobiphényle
23	67,341	6,87	PCB 187	2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphényle
24	67,929	3,64	PCB 183	2,2',3,4,4',5',6-heptachlorobiphényle
25	68,545	0,22	PCB 128	2,2',3,3',4,4'-hexachlorobiphényle
26	69,213	0,87	PCB 185	2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphényle
27	69,987	5,42	PCB 174	2,2',3,3',4,5,6'-heptachlorobiphényle
28	70,474	2,77	PCB 177	2,2',3,3',4',5,6-heptachlorobiphényle
29	71,015	1,65	PCB 171/ PCB 156	2,2',3,3',4,4',6-heptachlorobiphényle 2, 3,3', 4,4',5- hexachlorobiphényle
30	72,227	0,23	PCB 157	2,3,3',4,4',5'-hexachlorobiphényle
31	72,585	0,81	PCB 172	2,2', 3,3', 4, 5,5'-heptachlorobiphényle
32	73,419	12,87	PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle
33	74,899	0,34	PCB 191	2,3,3',4,4',5',6-heptachlorobiphényle
34	76,563	4,52	PCB 170	2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphényle
35	77,790	0,10	PCB 190	2, 3,3', 4,4', 5,6-heptachlorobiphényle
36	78,101	1,95	PCB 199	2,2',3,3',4,5,5',6'-octachlorobiphényle
37	78,753	2,17	PCB 203	2,2',3,3',4,5',6,6'-octachlorobiphényle
38	81,966	0,86	PCB 195	2,2',3,3',4,4',5,6-octachlorobiphényle
39	85,306	1,50	PCB 194	2,2',3,3',4,4',5,5'-octachlorobiphényle
40	89,108	0,46	PCB 206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonachlorobiphényle

Figure 5-1b : Analyse semi quantitative des PCBs dans l' Arochlor 1260

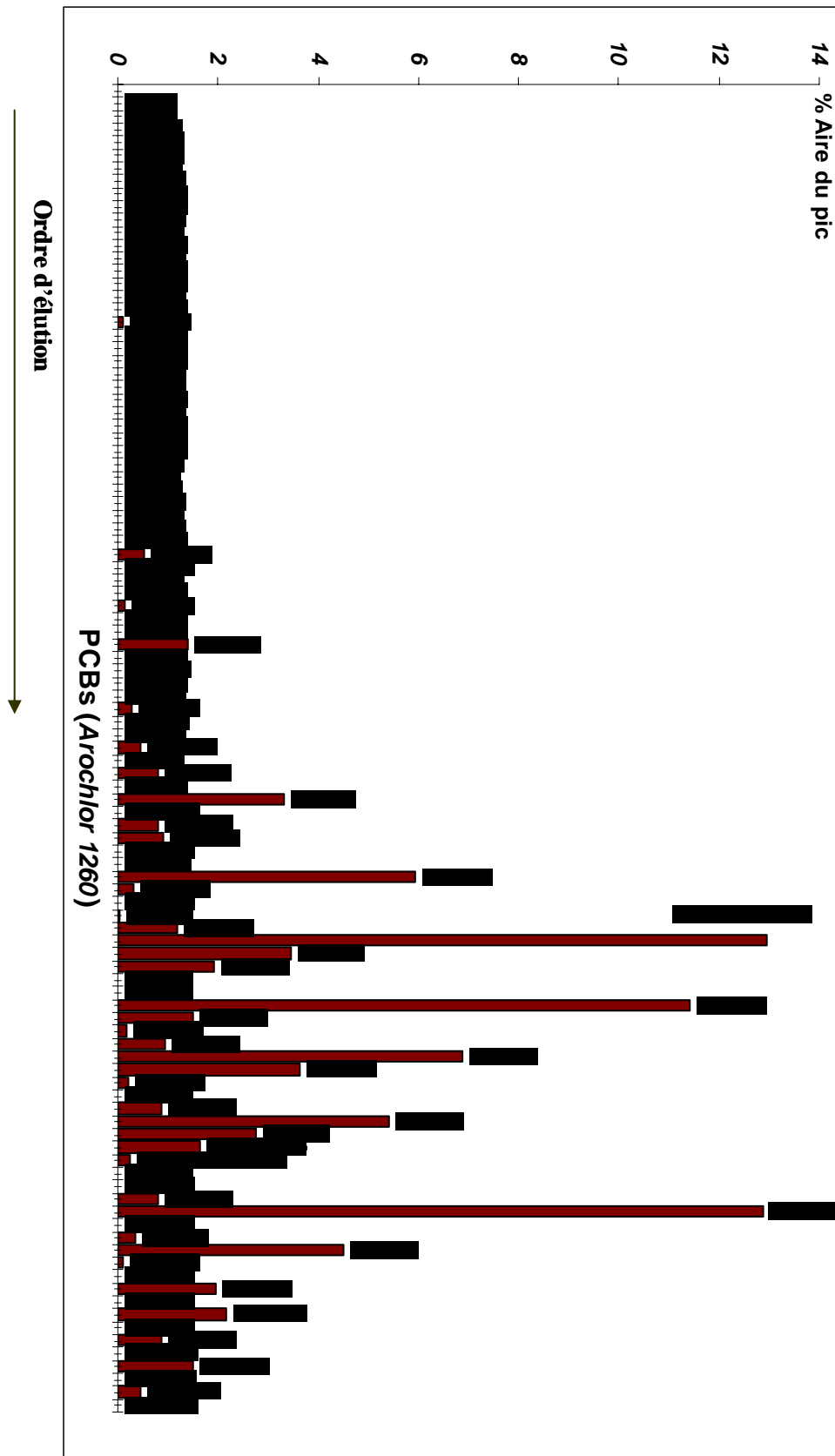


Figure 5-2a : Chromatogramme de l'Arochlor 1248

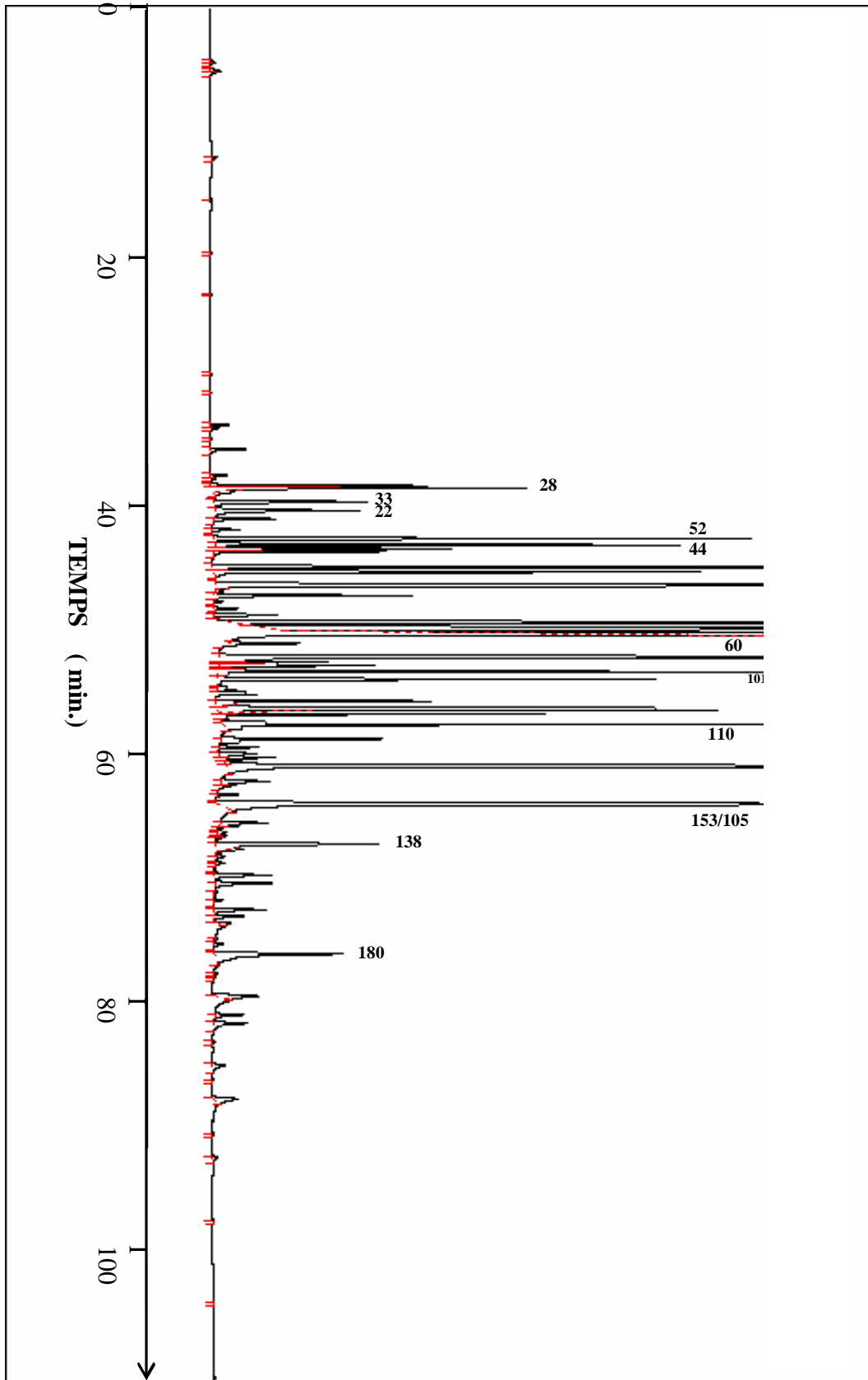


Tableau V-2 : Identification des PCBs dans l'Arochlor 1248

N° de pic	tr (min)	%Aire du pic	Constituants	Nomenclature
1	32,337	0,12	PCB 18	2,2',5-trichlorobiphényle
2	32,578	0,06	PCB 17	2,2',4-trichlorobiphényle
3	34,229	0,24	PCB 16	2,2',6-trichlorobiphényle
4	36,234	0,13	PCB 26	2,3',5-trichlorobiphényle
5	36,497	0,04	PCB 25	2,3',4-trichlorobiphényle
6	37,079	1,31	PCB 31	2,4',5-trichlorobiphényle
7	37,262	1,95	PCB 28	2,4,4'-trichlorobiphényle
8	37,577	1,19	PCB 33	2',3,4-trichlorobiphényle
9	38,301	1,18	PCB 22	2, 3,4'-trichlorobiphényle
10	38,995	1,15	PCB 45	2,2', 3,6-tétrachlorobiphényle
11	39,640	0,41	PCB 46	2,2', 3,6'-tétrachlorobiphényle
12	41,199	3,15	PCB 52	2,2', 4,5'-tétrachlorobiphényle
13	41,676	2,69	PCB 49	2,2', 4,5'-tétrachlorobiphényle
14	41,956	1,35	PCB 48	2,2', 4,5-tétrachlorobiphényle
15	42,168	1,05	PCB 47	2,2', 4,4'-tétrachlorobiphényle
16	43,422	4,51	PCB 44	2,2', 3,5'-tétrachlorobiphényle
17	43,765	2,99	PCB 42	2,2', 3,4'-tétrachlorobiphényle
18	44,794	6,35	PCB 64	2,2', 3,6'-tétrachlorobiphényle
19	45,602	1,28	PCB 40	2,2', 3,3'-tétrachlorobiphényle
20	46,048	0,07	PCB 57	2,3, 3',5-tétrachlorobiphényle
21	45,602	0,17	PCB 103	2,2', 4, 5',6-tétrachlorobiphényle
22	47,099	0,45	PCB 63	2, 3, 4',5-tétrachlorobiphényle
23	47,689	5,47	PCB 74	2,4,4',5-tétrachlorobiphényle
24	48,117	6,55	PCB 70	2,3',4',5-tétrachlorobiphényle
25	48,519	2,26	PCB 66	2,3', 4,4'-tétrachlorobiphényle
26	49,301	0,58	PCB 91	2,2', 3,4',6-pentachlorobiphényle
27	50,367	7,18	PCB 60	2, 3, 4,4'-tétrachlorobiphényle
28	50,817	0,74	PCB 84	2,2', 3,3',6-pentachlorobiphényle
29	51,027	1,03	PCB 89	2,2', 3, 4,6'-pentachlorobiphényle
30	51,554	4,15	PCB 101	2,2', 4, 5,5'-pentachlorobiphényle
31	52,107	2,72	PCB 99	2,2', 4,4',5-pentachlorobiphényle
32	53,274	0,31	PCB 119	2,3', 4,4',6-pentachlorobiphényle
33	53,925	1,39	PCB 97	2,2',3', 4,5-pentachlorobiphényle
34	54,478	3,53	PCB 87	2,2', 3, 4,5'-pentachlorobiphényle
35	54,927	2,1	PCB 85	2,2', 3, 4,4'-pentachlorobiphényle
36	55,723	5,34	PCB 110	2,3,3',4',6-pentachlorobiphényle
37	56,860	1,18	PCB 82	2,2', 3,3',4-pentachlorobiphényle
38	57,507	0,28	PCB 151	2,2', 3, 5,5',6-pentachlorobiphényle
39	58,969	6,71	PCB 118/ PCB 149	2,3',4,4',5-pentachlorobiphényle 2,2', 3,4',5',6-hexachlorobiphényle
40	60,157	0,42	PCB 114	2, 3, 4,4',5- hexachlorobiphényle
41	61,183	0,17	PCB 146	2,2', 3,4',5,5'-pentachlorobiphényle
42	61,948	6,87	PCB 153/ PCB 105	2,2', 4,4',5,5'-hexachlorobiphényle 2, 3,3', 4,4'-pentachlorobiphényle
43	63,388	0,38	PCB 141	2,2', 3, 4, 5,5'-hexachlorobiphényle
44	65,008	1,62	PCB 138	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle
45	65,400	0,28	PCB 129	2,2', 3,3', 4,5-hexachlorobiphényle
46	67,443	0,47	PCB 187	2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphényle
47	68,062	0,54	PCB 128	2,2', 3,3', 4,4'-hexachlorobiphényle
48	70,115	0,43	PCB 174	2,2', 3,3', 4, 5,6'-heptachlorobiphényle
49	73,549	1,60	PCB 180	2,2', 3, 4,4', 5,5'-heptachlorobiphényle
50	76,831	0,38	PCB 170	2,2', 3,3', 4,4',5-heptachlorobiphényle

Figure 5-2b : Analyse semi quantitative des PCBs dans l'Arochlor 1248

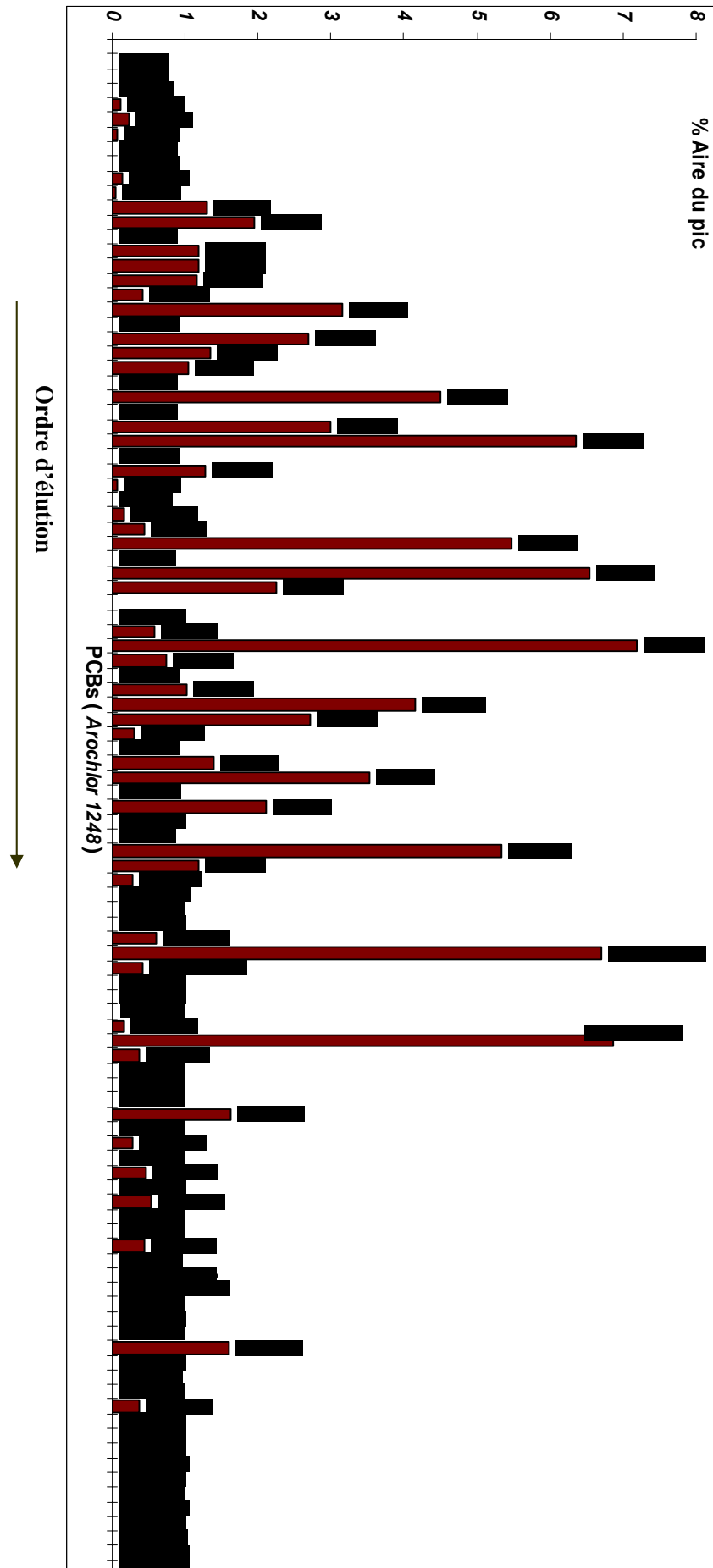


Figure 5-3a : Chromatogramme de l'Arochlor 1254

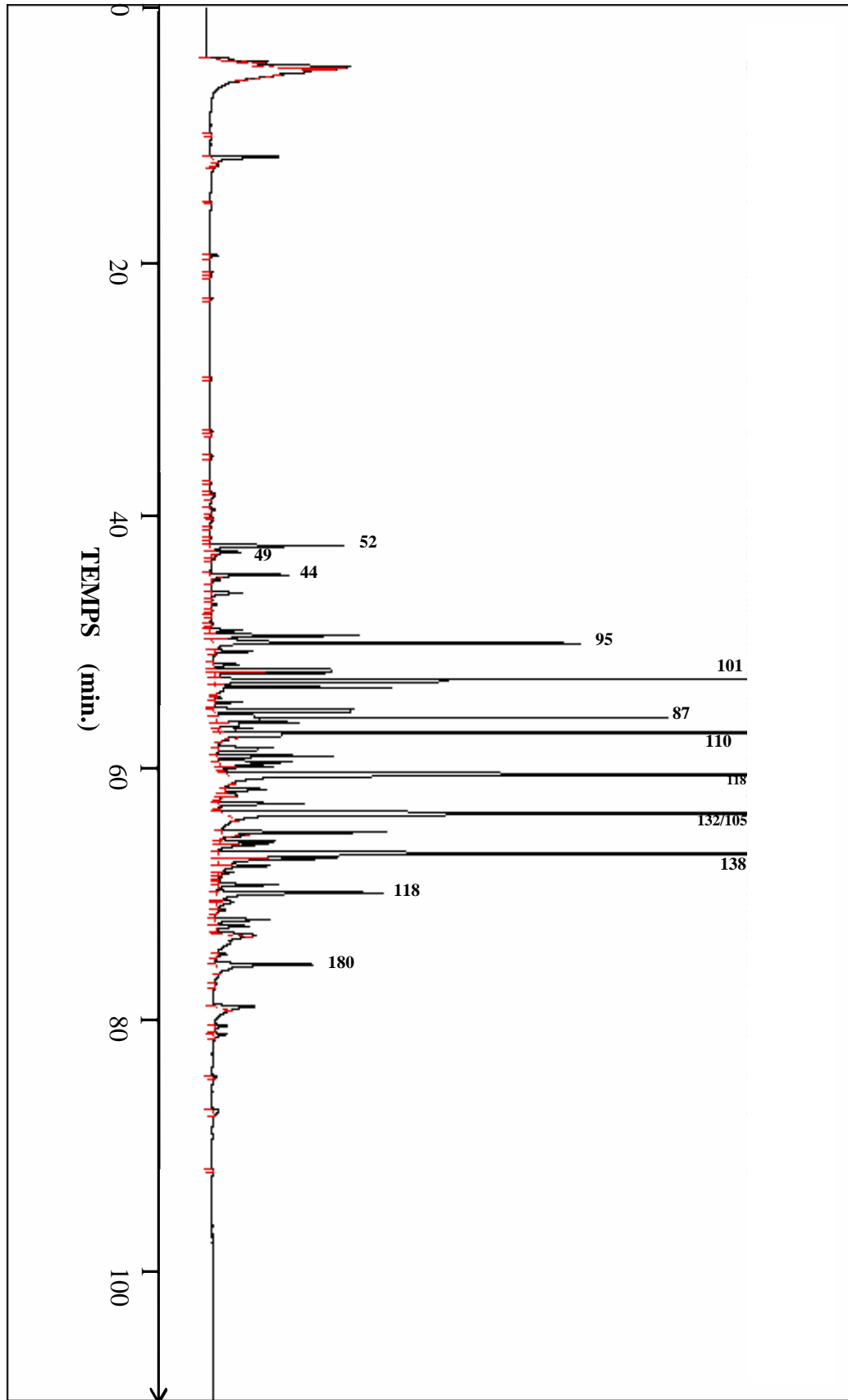


Tableau V-3: Identification des PCBs dans l'Arochlor 1254

N° de pic	tr (min)	Aire du pic %	Constituants	Nomenclature
1	34,440	0,04	PCB 18	2,2',5-trichlorobiphényle
2	37,459	0,09	PCB 31	2,4',5-trichlorobiphényle
3	38,555	0,07	PCB 33	2',3,4-trichlorobiphényle
4	41,324	1,56	PCB 52	2,2',5,5'-tétrachlorobiphényle
5	41,801	0,42	PCB 49	2,2',4,5'-tétrachlorobiphényle
6	43,551	0,96	PCB 44	2,2',3,5'-tétrachlorobiphényle
7	44,938	0,43	PCB 64	2,2',3,4-tétrachlorobiphényle
8	45,819	0,08	PCB 40	2,2', 3,3'-tétrachlorobiphényle
9	47,792	0,42	PCB 57	2,3, 3',5-tétrachlorobiphényle
10	48,200	1,95	PCB 70	2,3',4',5-tétrachlorobiphényle
11	48,798	4,50	PCB 95	2,2',3,5',6-pentachlorobiphényle
12	49,415	0,48	PCB 91	2,2', 3,4',6-pentachlorobiphényle
13	50,439	0,37	PCB 60	2, 3, 4,4'-tétrachlorobiphényle
14	50,946	1,24	PCB 84	2,2', 3,3',6-pentachlorobiphényle
15	51,126	1,28	PCB 92	2,2', 3, 5,5'-pentachlorobiphényle
16	51,689	7,80	PCB 101	2,2',4,5,5'-pentachlorobiphényle
17	52,212	2,09	PCB 99	2,2',4,4',5-pentachlorobiphényle
18	54,028	1,61	PCB 97	2,2',3',4,5-pentachlorobiphényle
19	54,597	5,24	PCB 87	2,2',3,4,5'-pentachlorobiphényle
20	55,010	1,03	PCB 85	2,2', 3, 4,4'-pentachlorobiphényle
21	55,826	8,47	PCB 110	2,3,3',4',6-pentachlorobiphényle
22	57,597	1,28	PCB 151	2,2',3,5,5',6-hexachlorobiphényle
23	58,034	1,29	PCB 137	2,2', 3,4,4',5-hexachlorobiphényle
24	58,394	0,60	PCB 109	2, 3,3', 4,6-pentachlorobiphényle
25	59,016	11,92	PCB 118/ PCB 149	2,3',4,4',5-pentachlorobiphényle
				2,2', 3,4',5',6-hexachlorobiphényle
26	60,135	0,61	PCB 134	2,2',3,3',5,6'-hexachlorobiphényle
27	61,249	1,02	PCB 146	2,2', 3,4',5,5'-hexachlorobiphényle
28	62,006	11,41	PCB 153/ PCB 105	2,2', 4,4',5,5'-hexachlorobiphényle
				2, 3,3', 4,4'-pentachlorobiphényle
29	63,442	2,07	PCB 141	2,2', 3, 4,5,5'-hexachlorobiphényle
30	64,363	0,65	PCB 137	2,2', 3, 4,4',5-hexachlorobiphényle
31	65,097	0,76	PCB 176	2,2',3,3',4,6,6'-heptachlorobiphényle
32	65,097	10,79	PCB 138	2,2',3,4,4',5',6-heptachlorobiphényle
33	65,446	2,18	PCB 158	2, 3,3', 4,4',6-hexachlorobiphényle
34	66,010	0,92	PCB 129	2,2', 3,3', 4,5-hexachlorobiphényle
35	67,469	0,77	PCB 187	2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphényle
36	68,078	2,64	PCB 128	2,2',3,3',4,4'-hexachlorobiphényle
37	70,133	0,80	PCB 185	2,2',3,4,5,5',6-heptachlorobiphényle
38	70,65	0,48	PCB 174	2,2', 3,3', 4, 5,6'-heptachlorobiphényle
39	71,358	0,22	PCB 156/ PCB 171	2, 3,3', 4,4',5-hexachlorobiphényle
				2,2',3,3',4,4',6-heptachlorobiphényle
40	73,592	1,79	PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle
41	76,835	0,53	PCB 170	2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphényle
42	78,296	0,20	PCB 190	2, 3,3', 4,4', 5,6-heptachlorobiphényle

Figure 5-3b : Analyse semi-quantitative des PCBs dans l'Arochlor 1254

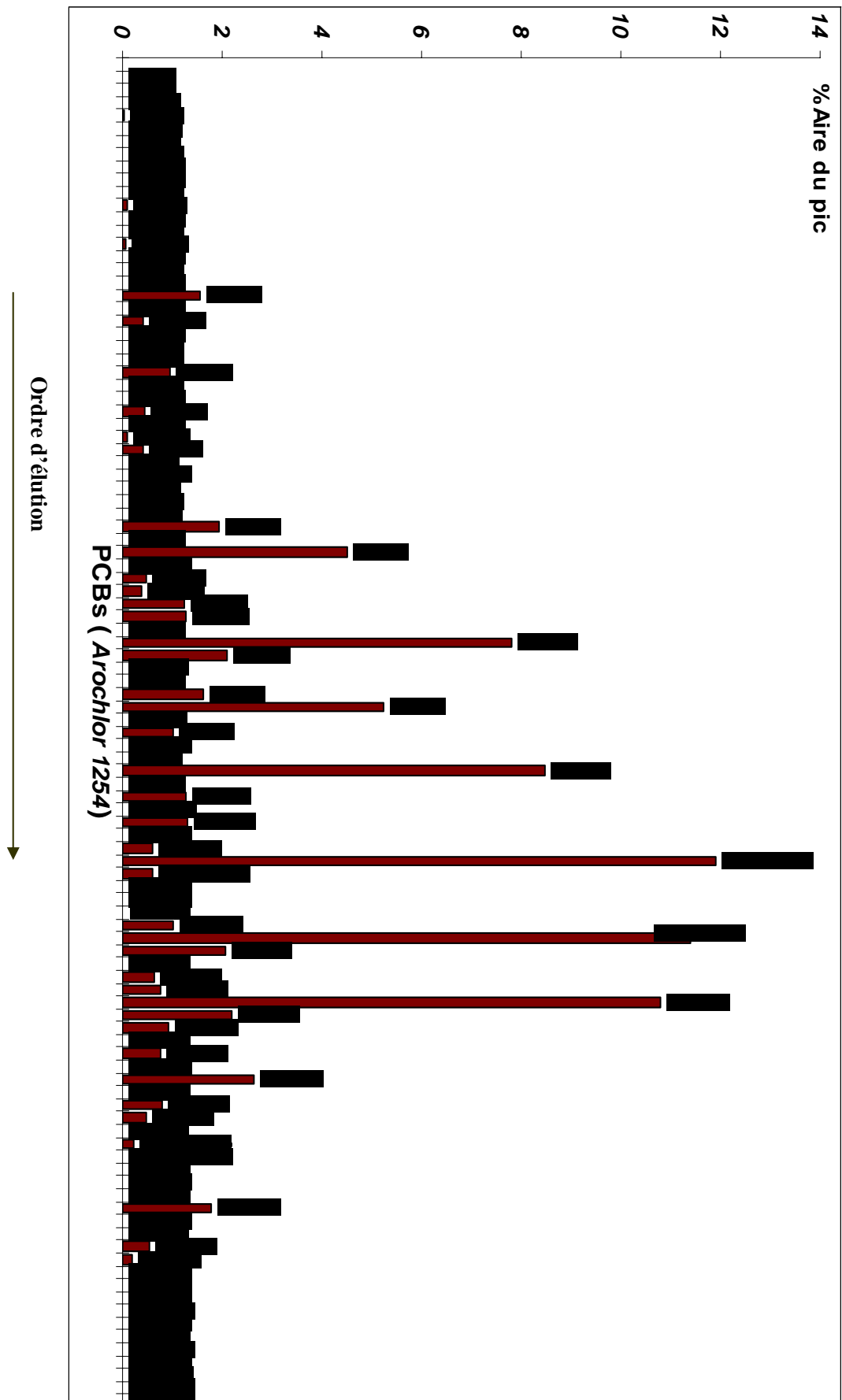


Figure 5-4a : Chromatogramme de l'Arochlor Mix 1
(Mélange des Arochlors 1016, 1232, 1248 et 1260 (1:1:1:1))

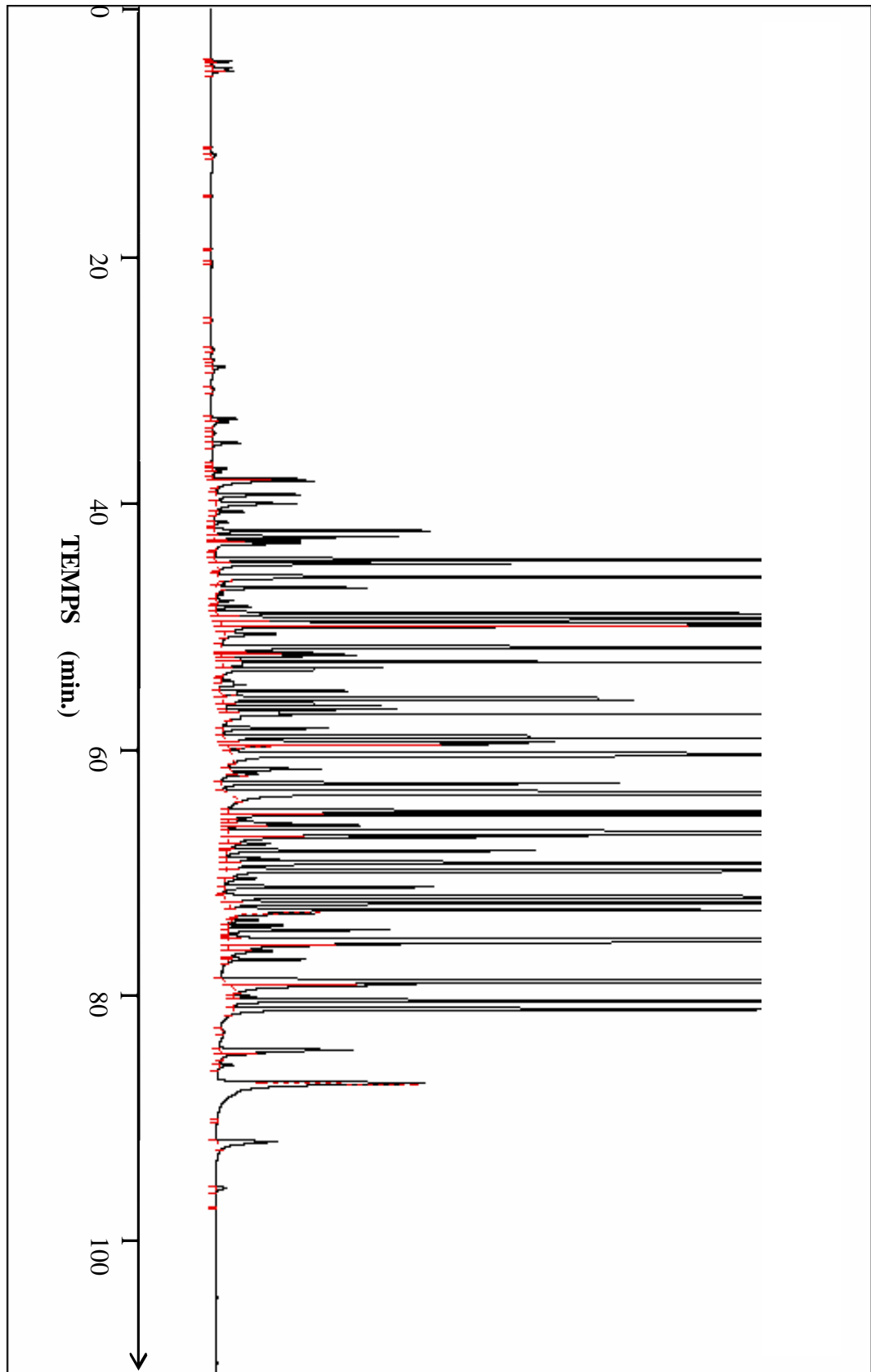
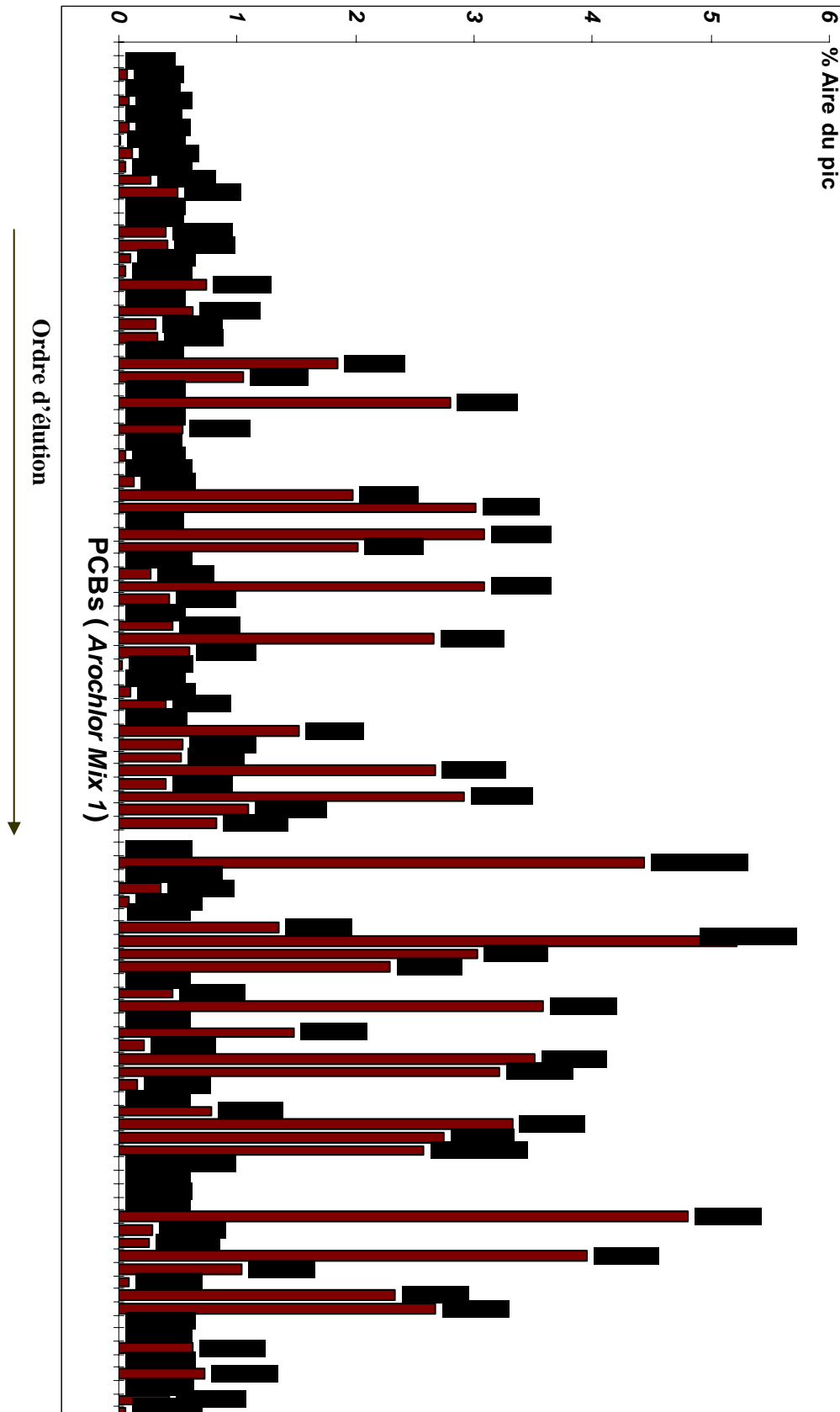


Tableau V-4: Identification des PCBs dans l'Arochlor Mix 1**(Mélange des Arochlors 1016, 1232, 1248 et 1260 (1:1:1:1))**

N° de pic	tr (min)	% Aire du pic	Constituants	Nomenclature
1	28,031	0,07	PCB 8	2,4'-dichlorobiphényle
2	32,088	0,09	PCB 18	2,2',5-trichlorobiphényle
3	32,341	0,08	PCB 17	2,2',4-trichlorobiphényle
4	33,202	0,02	PCB 27	2,3',6-trichlorobiphényle
5	33,985	0,12	PCB 32	2,4',5-trichlorobiphényle
6	35,987	0,05	PCB 26	2,3',5-trichlorobiphényle
7	36,799	0,27	PCB 25	2,3',4-trichlorobiphényle
8	36,957	0,50	PCB 31	2,4',5-trichlorobiphényle
9	38,026	0,40	PCB 33	2',3,4-trichlorobiphényle
10	38,722	0,41	PCB 22	2, 3,4'-trichlorobiphényle
11	39,369	0,10	PCB 45	2,2', 3,6-tétrachlorobiphényle
12	40,187	0,05	PCB 46	2,2', 3,6'-tétrachlorobiphényle
13	40,848	0,74	PCB 52	2,2', 5,5'-tétrachlorobiphényle
14	41,332	0,62	PCB 49	2,2', 4,5'-tétrachlorobiphényle
15	41,635	0,31	PCB 48	2,2', 4,5-tétrachlorobiphényle
16	41,858	0,33	PCB 44	2,2', 3,5'-tétrachlorobiphényle
17	43,122	1,85	PCB 47	2,2', 4,4'-tétrachlorobiphényle
18	43,46	1,05	PCB 37	3, 4,4'-trichlorobiphényle
19	44,5	2,80	PCB 64	2, 3, 4',6-tétrachlorobiphényle
20	45,304	0,54	PCB 40	2,2', 3,3'-tétrachlorobiphényle
21	46,790	0,06	PCB 67	2,3', 4,5-tétrachlorobiphényle
22	46,79	0,13	PCB 63	2, 3, 4',5-tétrachlorobiphényle
23	47,338	1,97	PCB 74	2,4,4',5-tétrachlorobiphényle
24	47,767	3,02	PCB 77	3,3', 4,4'-tétrachlorobiphényle
25	48,143	3,08	PCB 66	2,3', 4,4'-tétrachlorobiphényle
26	48,330	2,02	PCB 95	2,2', 3,5',6-pentachlorobiphényle
27	48,928	0,27	PCB 91	2,2', 3,4',6-pentachlorobiphényle
28	49,982	3,09	PCB 60	2,3,4,4'-tétrachlorobiphényle
29	50,437	0,43	PCB 84	2,2', 3,3',6-pentachlorobiphényle
30	50,627	0,46	PCB 89	2,2', 3, 4,6'-pentachlorobiphényle
31	51,184	2,66	PCB 101	2,2',4,5,5'-pentachlorobiphényle
32	51,684	0,60	PCB 99	2,2',4,4',5-pentachlorobiphényle
33	52,500	0,03	PCB 119	2,3', 4,4',6-pentachlorobiphényle
34	52,890	0,10	PCB 97	2,2',3', 4,5-pentachlorobiphényle
35	53,513	0,40	PCB 87	2,2', 3, 4,5'-pentachlorobiphényle
36	54,063	1,52	PCB 85	2,2', 3, 4,4'-pentachlorobiphényle
37	54,495	0,54	PCB 136	2,2', 3,3',6,6'-héxachlorobiphényle

38	54,943	0,52	PCB 77	3,3', 4,4'-tétrachlorobiphényle
39	55,294	2,68	PCB 110	2, 3,3',4',6-pentachlorobiphényle
40	55,294	0,40	PCB 82	2,2', 3,3',4-pentachlorobiphényle
41	57,125	2,92	PCB 151	2,2', 3, 5, 6,6'-hexachlorobiphényle
42	57,522	1,10	PCB 124	2,3', 4, 5,5'-pentachlorobiphényle
43	57,654	0,83	PCB 135	2,2', 3,3',5,6'-hexachlorobiphényle
44	58,441	4,44	PCB 118/ PCB 149	2,3',4,4',5-pentachlorobiphényle
				2,2', 3,4',5',6-hexachlorobiphényle
45	59,619	0,35	PCB 134	2,2', 3,3',5,6- hexachlorobiphényle
46	59,970	0,08	PCB 122	2, 3,3', 4,5-pentachlorobiphényle
47	60,742	1,35	PCB 146	2,2', 3,4',5,5'-hexachlorobiphényle
48	61,435	5,22	PCB 105/ PCB 153	2, 3,3', 4,4'-pentachlorobiphényle
				2,2', 4,4', 5,5'-hexachlorobiphényle
49	62,937	3,03	PCB 141	2,2',3,4,5,5'-hexachlorobiphényle
50	63,238	2,29	PCB 179	2,2',3,3',5,6,6'-heptachlorobiphényle
51	63,016	0,46	PCB 176	2,2',3,3',4,6,6'-heptachlorobiphényle
52	64,522	3,58	PCB 138	2,2',3,4,4',5',6-heptachlorobiphényl
53	64,916	1,48	PCB 129	2,2', 3,3', 4,5-hexachlorobiphényle
54	65,449	0,21	PCB 178	2,2',3,3',5,5',6-heptachlorobiphényl
55	66,98	3,51	PCB 187	2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphényle
56	67,576	3,22	PCB 183	2,2',3,4,4',5',6'-heptachlorobiphényl
57	68,162	0,16	PCB 128	2,2', 3,3', 4,4'-hexachlorobiphényle
58	68,844	0,78	PCB 185	2,2',3,4,5,5',6-heptachlorobiphényle
59	69,624	3,33	PCB 174	2,2',3,3',4,5,6'-heptachlorobiphényle
60	70,131	2,75	PCB 177	2,2',3,3',4',5,6-heptachlorobiphényle
61	70,657	2,58	PCB 171/ PCB 156	2,2',3,3',4,4',6-heptachlorobiphényle
				2, 3,3', 4,4',5-hexachlorobiphényle
62	72,983	4,80	PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle
63	73,364	0,28	PCB 193	2,3,3',4',5,5',6-heptachlorobiphényle
64	73,848	0,25	PCB 191	2,3,3',4,4',5',6-heptachlorobiphényle
65	76,183	3,95	PCB 170	2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphényle
66	76,484	1,04	PCB 190	2, 3,3', 4,4', 5,6-heptachlorobiphényle
67	77,407	0,08	PCB 198	2,2',3,3',4,5,5',6-octachlorobiphényle
68	77,741	2,33	PCB 199	2,2',3,3',4,5,5',6'-octachlorobiphényle
69	78,401	2,68	PCB 196	2,2',3,3',4,5',6,6'-octachlorobiphényle
70	81,576	0,62	PCB 195	2,2',3,3',4,4',5,6-octachlorobiphényle
71	84,14	0,72	PCB 194	2,2',3,3',4,4',5,5'-octachlorobiphényle
72	88,746	0,42	PCB 206	2,2', 3,3',4,4',55',6-nonachlorobiphényle
73	92,362	0,06	PCB 209	2,2', 3,3',4,4'5,5',6,6'-décachlorobiphényle

Figure 5-4b : Analyse semi-quantitative des PCBs dans l'Arochlor Mix 1
 (Mélange des Arochlors 1016, 1232, 1248 et 1260 (1:1:1:1))



Discussion

L'examen des chromatogrammes des différents mélanges de référence analysés permet de tirer un certain nombre de remarques :

- Les chromatogrammes des 4 mélanges Arochlors présentent la même allure que pour les produits standard rapportés dans la littérature et cités dans la base de données du fournisseur.
- La programmation de température que nous avons utilisée dans cette étude permet une meilleure séparation que celles relevées dans la bibliographie pour les mêmes produits.
- Le traitement des chromatogrammes nous a permis de mettre en évidence **73 PCBs** dans les différents mélanges Arochlors. Ceci nous facilitera l'identification des PCBs dans l'huile Askarel et dans les extraits étudiés.
- Le tableau B donne la composition en PCBs pour chaque Arochlor.

Tableau B: Pourcentage des PCBs dans les Arochlors

Composés	Arochlor	Arochlor	Arochlor	Arochlor
	1260	1248	1254	Mix 1
Les monochlorobiphényles	----	----	----	----
Les dichlorobiphényles	----	----	----	0,07%
Les trichlorobiphényles	----	6,22%	0,2%	1,94%
Les tetrachlorobiphényles	0,1%	44,82%	6,19%	15,6%
Les pentachlorobiphényles	3,16%	37,1%	57,67%	17,97%
Les hexachlorobiphényles	44,64%	16,82%	36,21%	10,66%
Les heptachlorobiphényles	42,73%	2,41%	16,34%	33,03%
Les octachlorobiphényles	6,48%	----	----	6,43%
Les nonachlorobiphényles	0,46%	----	----	0,42%
Les decachlorobiphényles	----	----	----	0,06%

V.1.2. Analyse de la composition chimique de l'huile Askarel

Il est connu que les huiles de type Askarel autrefois largement utilisées en industrie en raison de leurs propriétés spécifiques sont très riches en produits organochlorés. Elles contiennent essentiellement des chlorobenzènes (environ 30%) et particulièrement des polychlorobiphényles. Afin d'identifier les constituants de l'huile d'Askarel objet de notre étude, nous avons fait appel à la chromatographie gazeuse utilisant deux modes de détection différents : la capture d'électrons qui est spécifique aux composés halogénés et la spectrométrie de masse en mode impact électronique.

Détecteur ECD

V.1.2-1 Analyse qualitative de l'huile Askarel par GC-ECD

Dans les mêmes conditions chromatographiques que pour les mélanges de référence, (tableau A) nous avons effectué l'analyse de l'huile d'Askarel diluée dans l'hexane avec détection par capture d'électrons (GC-ECD). L'identification des constituants de cette l'huile a été réalisée par comparaison entre les temps de rétention des pics obtenus avec ceux des pics caractérisés sur les chromatogrammes des étalons Arochlors (figures 5-1a à 5-4a).

Le chromatogramme de cet échantillon est représenté sur la figure 5-5a. Il présente signal caractéristique d'un mélange complexe de produits halogénés avec le détecteur ECD. Plusieurs dizaines de pics plus ou moins résolus peuvent être dénombrés sur ce chromatogramme dans le domaine de rétention compris entre 40 et 90 minutes et correspondant à la zone d'élution des polychlorobiphényles.

Les résultats obtenus (Tableau V-5) par analyse GC-ECD ont permis l'identification de 37 congénères polychlorobiphényles parmi les composés chlorés détectés par capture d'électrons. Parmi eux, les constituants majoritaires de cette huile sont dans l'ordre :

- le 2,2', 4,4',5,5'-hexachlorobiphényle *PCB 153* (11,58%)
- le 2,2', 3, 4,4',5',6-heptachlorobiphényle *PCB 138* (11,01%)
- le 2,2', 3, 4,4', 5,5'-heptachlorobiphényle *PCB 180* (9,76%)
- le 2,2', 3,4',5',6-hexachlorobiphényle *PCB 149* (7,69%)
- le 2,2', 3,4', 5,5',6-heptachlorobiphényle *PCB 187* (5,91%)

Il apparaît ainsi que cette huile isolante est constituée majoritairement de produits biphényles hexa et heptachlorés, différemment substitués.

Figure 5-5a : Chromatogramme de l'huile Askarel par GC-ECD

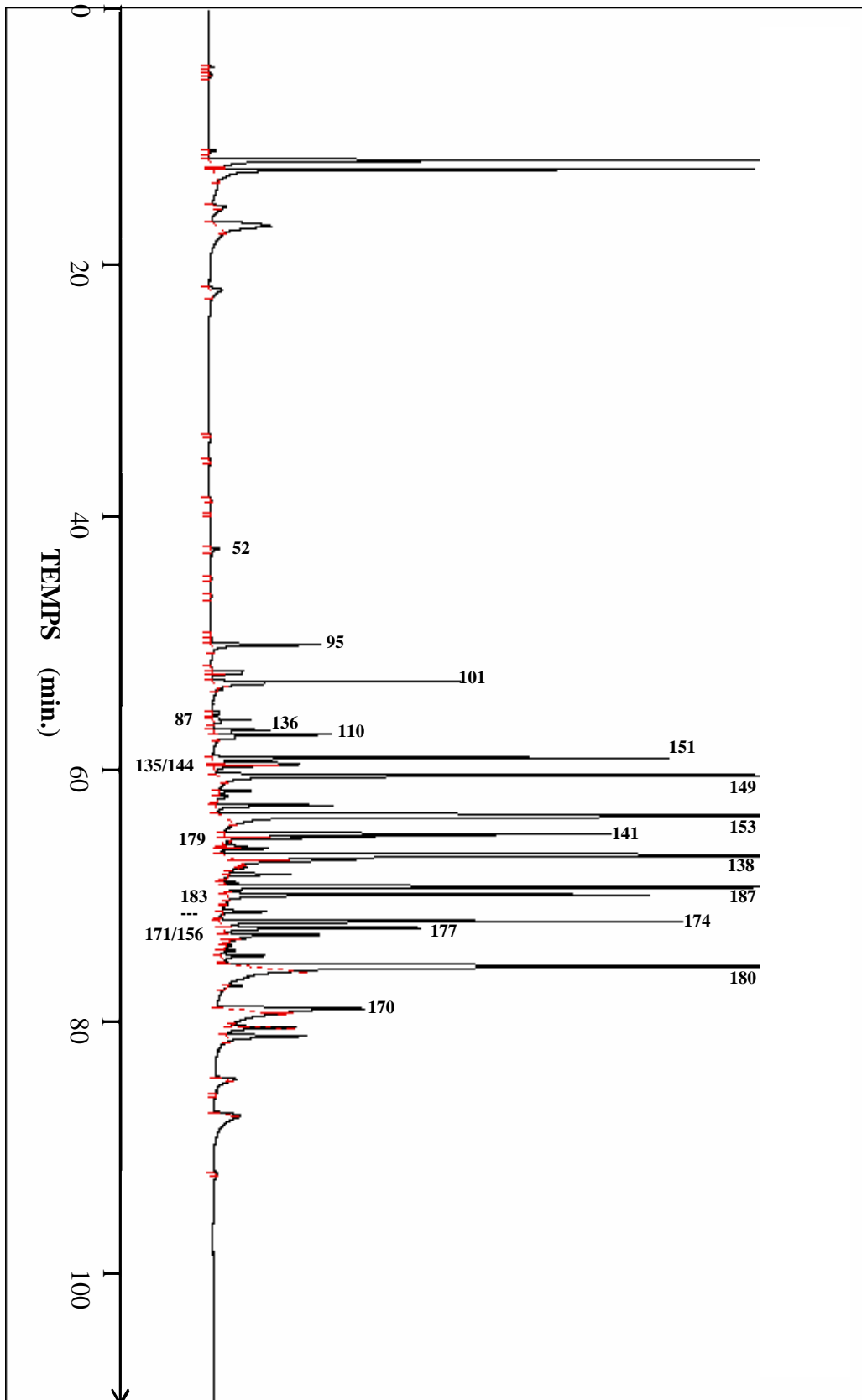


Tableau V-5 : Identification des PCBs dans l'huile Askarel par GC-ECD

N° de pic	t _R (min)	% Aire du pic	Constituants	Nomenclature
1	11,541	5,57	----	Composé organochloré non identifié
2	12,231	4,59	----	Composé organochloré non identifié
3	16,592	1,72	----	Composé organochloré non identifié
4	21,491	0,34	----	Composé organochloré non identifié
6	41,384	0,13	PCB 52	2,2',5,5'-tétrachlorobiphényle
7	48,749	1,31	PCB 95	2,2',3,5',6-pentachlorobiphényle
8	51,634	2,83	PCB 101	2,2',4,5,5'-pentachlorobiphényle
9	54,557	0,48	PCB 87	2,2',3',4,5-pentachlorobiphényle
10	55,431	0,53	PCB 136	3,4,4',5-tétrachlorobiphényle
11	55,760	1,41	PCB 110	2,2',3,4,5'-pentachlorobiphényle
12	57,592	4,31	PCB 151	3,3',4,4'-tétrachlorobiphényle
13	57,994	0,91	PCB 135	2,2',3,4,4',5-hexachlorobiphényle
14	58,140	0,91	PCB 144	2,2',3,5,5',6-hexachlorobiphényle
15	58,944	7,69	PCB 149/118	2,2',3,4',5,6-hexachlorobiphényle
16	60,115	0,33	PCB 134	2,2', 3,3', 5,6-hexachlorobiphényle
17	61,221	1,26	PCB 132	2,2', 3,3', 4,6'-hexachlorobiphényle
18	61,984	11,58	PCB 153	2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle
19	63,432	3,96	PCB 141	2,2',3,4,5,5'-hexachlorobiphényle
20	63,681	1,57	PCB 179	2,2',3,3',5,6,6'-heptachlorobiphényle
21	65,075	11,01	PCB 138	2,2',3,4,4',5',6-heptachlorobiphényle
22	66,503	0,63	PCB 178	2,2',3,3',5,5',6-heptachlorobiphényle
23	67,502	5,91	PCB 187	2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphényle
24	68,093	4,37	PCB 183	2,2',3,4,4',5',6-heptachlorobiphényle
25	68,788	0,02	PCB 128	2,2',3,3',4,4'-hexachlorobiphényle
26	69,367	0,52	PCB185	2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphényle
27	70,145	4,70	PCB 174	2,2',3,3',4,5,6'-heptachlorobiphényle
28	70,622	2,18	PCB 177	2,2',3,3',4',5,6-heptachlorobiphényle
29	71,160	1,13	PCB171/ PCB156	2,2',3,3',4,4',6-heptachlorobiphényle 2, 3,3', 4,4',5-hexachlorobiphényle
30	72,371	0,13	PCB 154	2,2',3,3',4,5',6,6'-octachlorobiphényle
31	72,756	0,52	PCB 172	2,3,3',4,4',5'-hexachlorobiphényle
32	73,569	9,76	PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle
33	75,053	0,17	PCB 191	2,2',3,3',4,5,5'-heptachlorobiphényle
34	76,839	1,83	PCB 170	2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphényle
35	78,255	1,18	PCB 199	2,2',3,3',4,5,5',6'-octachlorobiphényle
36	78,926	1,24	PCB 203	2,2',3,3',4,5',6,6'-octachlorobiphényle
37	82,221	0,10	PCB 195	2,3,3',4,4',5,5'-octachlorobiphényle
39	85,011	0,06	PCB 194	2,2',3,3',4,4',5,5'-octachlorobiphényle
40	89,469	0,02	PCB 206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonachlorobiphényle

Détecteur MS

V.1.2-2 Analyse de l'huile Askarel par le couplage GC-MS

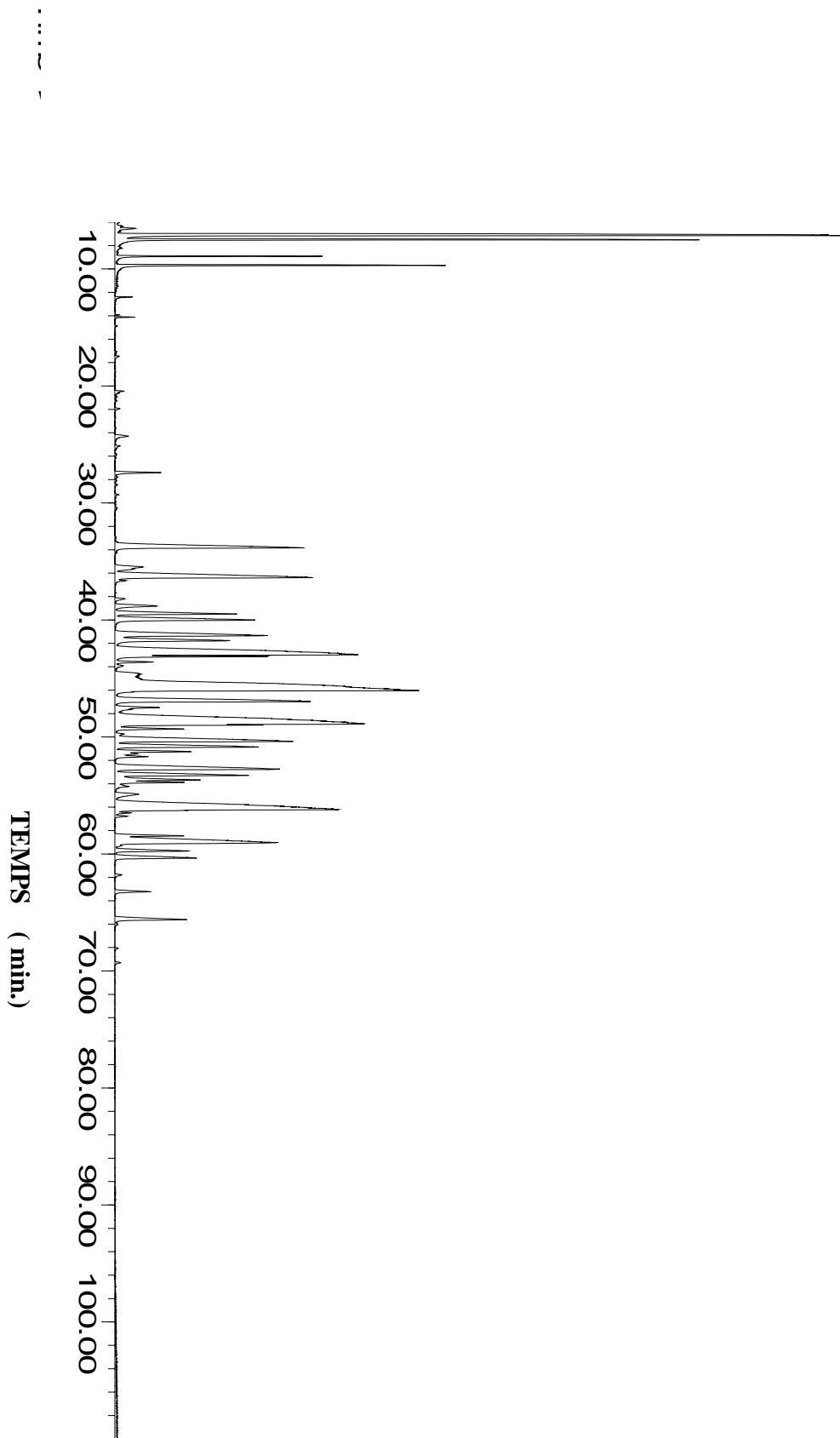
L'utilisation du couplage de la chromatographie gazeuse avec la spectrométrie de masse dans l'analyse de mélanges complexes permet d'obtenir une séparation efficace de ses constituants. L'analyse par GC-MS de l'huile Askarel a été effectuée pour confirmer les identifications obtenues par GC-ECD. Elle est basée sur l'ordre d'éluion des PCBs d'une part et d'autre part sur la comparaison avec les propositions des bases de données. Une des difficultés des bases de données, c'est qu'elles donnent toujours une ou plusieurs propositions d'identification pour un pic donné.

La figure (5-6a) montre le chromatogramme de l'huile Askarel obtenu par GC-MS dans les conditions chromatographiques optimisées suivant le tableau C.

Tableau C : Conditions chromatographiques de l'analyse par CG-MS des PCBs

Colonne	HP5-MS (5% phenyl, 95% polydimethylsiloxane) 30 m* 0,25mm*0,25 μ
Programmation de la température de colonne dans le four	<p>Le diagramme illustre la programmation de la température de la colonne. Il commence à 75°C et se maintient à ce niveau pendant 2 minutes. Ensuite, la température augmente à une vitesse de 15°C/min jusqu'à atteindre 150°C. À partir de 150°C, elle continue à augmenter à une vitesse plus lente de 1,5°C/min jusqu'à 300°C.</p>
Injecteur	Splitless (sans division) à 280 °C
Gaz vecteur	hélium à un débit de 0,5 ml/min
Quantité injectée	1 μ l , mode splitless (sans division)
Pression d'entre	1,56
Température de l'injecteur	250 °C
Température de l'auxiliaire	280 °C
Température de quadripôle	150 °C
Température de la source	230 °C
EI	70 EV
Acquisition masse	40-550 uma
Paramètres de l'intégrateur	Logiciel MSD Chemstation D.01.02.16

Figure 5-6a : Chromatogramme de l'huile Askarel par GC-MS



Le tableau V-6 donne les différents PCBs identifiés dans l'huile Askarel par GC-MS. Pour chaque constituant de l'huile une ou plusieurs propositions d'identification sont proposées par la base de données. L'identification est faite sur la base de la comparaison du spectre de masse du composé en impact électronique avec celui des spectres de la banque utilisée (NIST 2002 et Wiley2002). Pour choisir parmi les différentes congénères proposés par la base de données, notre choix s'est porté sur l'ordre d'élution de ces composés qui est cité dans la littérature [42]. Parmi les 37 congénères de PCBs identifiés par GC-ECD, 21 PCBs parmi eux sont confirmés par GC-MS, cette dernière a pu identifier 4 composés de famille chlorobenzène qui ont été détectés par GC-ECD.

D'après le tableau V-6 nous avons inclus les propositions obtenues par la base de données et parmi ces propositions nous avons indiqué celles choisies selon l'ordre d'élution des composés sur la colonne HP-5MS.

On peut constater aussi dans ce tableau que l'huile Askarel est constituée essentiellement de produits halogénés dont **15%** sont des *chlorobenzènes* et **71%** des *polychlorobiphényles* ; le reste correspond à d'autres produits organiques.

SPECTRES de MASSE

Dans les figures 5-6b à 5-6d, nous donnons des exemples de spectres de masse pour des congénères de PCBs. Nous présentons les spectres expérimentaux accompagnés des propositions des spectres théoriques de la banque de données : exemple 1 : PCB 102, PCB 91, PCB 92).

Ces trois exemples montrent que ces isomères de position présentent des spectres de masse très proches ayant le même amas isotopique correspondant à l'ion moléculaire, ceci peut être constaté pour l'ensemble des exemples donnés. Les fragments caractéristiques sont identiques et ne diffèrent que légèrement par leur intensité relative. Il est donc clair qu'il est pratiquement impossible de distinguer des spectres de masse de PCBs isomères et de les prendre comme base pour une analyse qualitative fiable.

Tableau V-6 : Identification des PCBs dans l'huile Askarel par GC-MS

N° de pic	t _R (min)	Constituants proposés Par la base de donn�e (Wiley et Nist)	Nom selon Ballschmider et Zell	PCB choisi Selon l'élution Sur HP5-MS [42]
1	7.145	1,2,4-trichlorobenzène		
2	7.507	1,2,3-trichlorobenzène		
3	8.912	1,2,3,5-tétrachlorobenzène		
4	9.695	1,2,3,4-tétrachlorobenzène		
5	12.398	1,2,3,4,5-pentachlorobenz�ne		
6	14.118	hexanoic acid, 2-ethyl-, 2-ethylhexyl ester		
7	14.870	2,2'-dichlorobiphényle 2,3-dichlorobiphényle 2,3'-dichlorobiphényle	PCB4 PCB5 PCB6	PCB4
8	17.455	2,3'-dichlorobiphényle 3,3'-dichlorobiphényle 2,4'-dichlorobiphényle	PCB6 PCB11 PCN8	PCB6
9	20.449	2,2',5-trichlorobiphényle 2,2',3-trichlorobiphényle 2,2',6-trichlorobiphényle	PCB18 PCB16 PCB19	PCB18
10	20.906	Composé non identifi�e		
11	24.291	3,4',5-trichlorobiphényle 3,3',5-trichlorobiphényle 2,4',5-trichlorobiphényle	PCB31 PCB36 PCB 39	PCB39
12	25.133	2,4',6-trichlorobiphényle 2,3',5-trichlorobiphényle 3,4',5-trichlorobiphényle	PCB32 PCB26 PCB39	PCB32
13	27.410	2,2',5,5'-tétrachlorobiphényle 2,2',3,5'-tétrachlorobiphényle 2,2',4,6'-tétrachlorobiphényle	PCB52 PCB44 PCB51	PCB52
14	33.831	2,2',4,5,6'-pentachlorobiphényle 2,2',3,4',6-pentachlorobiphényle 2,2',3,5,5'-pentachlorobiphényle	PCB102 PCB91 PCB92	PCB102
15	35.491	2,2',3,4',6-pentachlorobiphényle 2,2',3,5,5'-pentachlorobiphényle 2,2',3,3',6-pentachlorobiphényle	PCB91 PCB92 PCB84	PCB91/PCB84
16	35.657	2,2',3,4,5'-pentachlorobiphényle 2,2',3,5,6'-pentachlorobiphényle 2,2',3,3',5-pentachlorobiphényle	PCB97 PCB94 PCB83	PCB97
17	36.374	2,2',4,5,6'-pentachlorobiphényle 2,2',4,5,5'-pentachlorobiphényle 2,2',4,4',6-pentachlorobiphényle	PCB102 PCB101 PCB100	PCB101
18	36.647	2,2',4,6,6'-pentachlorobiphényle 2,2',3,6,6'-pentachlorobiphényle 2,3,3',5',6-pentachlorobiphényle	PCB104 PCB96 PCB113	PCB104
19	38.194	2,2',3,5,5'-pentachlorobiphényle 2,2',4,5',6-pentachlorobiphényle 2,2',4,4,5-pentachlorobiphényle	PCB92 PCB103 PCB99	PCB 99
20	38.805	2,2',4,5,6'-pentachlorobiphényle 2,2',4,5,6'-pentachlorobiphényle 2,3',4,5',6-pentachlorobiphényle	PCB102 PCB87 PCB121	PCB87
21	39.487	2,3,3',4,5',6- hexachlorobiphényle	PCB161	

		2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle 2,2',3,5,6,6'-hexachlorobiphényle	PCB153 PCB152	PCB161
22	40.009	2,3,3',4',6-pentachlorobiphényle 2,3,3',4,5'-pentachlorobiphényle 2',3,4,5,5'-pentachlorobiphényle	PCB 110 PCB108 PCB124	PCB110
23	41.337	2,2',3,5,5',6-hexachlorobiphényle 2,2',3,3',4,6-hexachlorobiphényle 2,2',3,4,5,6'-hexachlorobiphényle	PCB151 PCB131 PCB139	PCB151
24	41.764	2,2',3,4,5,5'-hexachlorobiphényle 2,2',3,4,4',6-hexachlorobiphényle 2,2',3,4',5,6-hexachlorobiphényle	PCB141 PCB139 PCB147	PCB147
25	42.961	2,2',3,4',5,5'-hexachlorobiphényle 2,2',3,5,5',6-hexachlorobiphényle 2,2',3,3',4,6'-hexachlorobiphényle	PCB146 PCB149 PCB132	PCB149/PCB146
26	43.121	2,3,3',5,5'-pentachlorobiphényle 2,3',4,4',5-pentachlorobiphényle 2,3',4,5,5'-pentachlorobiphényle	PCB111 PCB118 PCB120	PCB118
27	43.596	2,2',3,3',5,6-hexachlorobiphényle 2,2',3,5,5',6-hexachlorobiphényle 2,2',3,3',4,6-hexachlorobiphényle	PCB 134 PCB151 PCB131	PCB134/PCB129
28	43.933	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle 2,2',4,4',5,6-hexachlorobiphényle 2,2',3,4',5',6-hexachlorobiphényle	PCB138 PCB154 PCB144	PCB144
29	44.609	2,2',3,3',6,6'-hexachlorobiphényle 2,2',3,4,5,6'-hexachlorobiphényle 2,2',3,5,5',6-hexachlorobiphényle	PCB136 PCB143 PCB151	PCB136
31	46.032	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle 2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle 2,2',3,4',5,5'-hexachlorobiphényle	PCB 138 PCB 153 PCB 154	PCB 153
32	46.969	2,2',3,4,5,5'-hexachlorobiphényle 2,2',3,4,5,6'-hexachlorobiphényle 2,2',3,5,5',6-hexachlorobiphényle	PCB141 PCB143 PCB151	PCB141/PCB137
33	47.491	2,2',3,3',5,6,6'-heptachlorobiphényle 2,2',3,4,4',6,6'-heptachlorobiphényle 2,3,3',4',5,5',6-heptachlorobiphényle	PCB179 PCB184 PCB192	PCB179
34	48.884	2,2',3,3',4,4'-hexachlorobiphényle 2,2',3,4,4',6'-hexachlorobiphényle 2,2',3,5,5',6-hexachlorobiphényle	PCB128 PCB140 PCB151	PCB128/PCB156
35	48.979	2,3,3',4,5',6-hexachlorobiphényle 2,3,3',4,4',6-hexachlorobiphényle 2,3,3',4,5,5'-hexachlorobiphényle	PCB161 PCB158 PCB159	PCB158
36	49.323	2,2',3,3',4,5,6'-heptachlorobiphényle 2,2,3,3',5,5',6-heptachlorobiphényle 2,2',3,3',4',5,6-heptachlorobiphényle	PCB174 PCB178 PCB177	PCB178
37	50.378	2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphényle 2,2',3,3',4,5,6'-heptachlorobiphényle 2,2',3,4,4',5',6-heptachlorobiphényle	PCB187 PCB174 PCB183	PCB187
38	50.858	2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphényle 2,2',3,4,4',5',6-heptachlorobiphényle 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle	PCB187 PCB183 PCB180	PCB183
39	51.255	2,2',3,3',4,4'-hexachlorobiphényle 2,2',3,3',4,6-hexachlorobiphényle 2,2',3,3',4,5-hexachlorobiphényle	PCB128 PCB131 PCB129	PCB129

40	51.433	3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle 3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle	PCB169 PCB167	PCB167
41	51.688	2,2',3,3',4,5,6'-heptachlorobiphényle 2,2',3,4,4',5,6-heptachlorobiphényle 2,2',3,4,5,5',6-heptachlorobiphényle	PCB174 PCB181 PCB185	PCB181
42	52.755	2,2',3,3',4,5,6'-heptachlorobiphényle 2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphényle 2,2',3,3',4,5,6'-heptachlorobiphényle	PCB182 PCB187 PCB174	PCB174
43	53.283	2,2',3,3',4,5,6-heptachlorobiphényle 2,2',3,3',4,5,6'-heptachlorobiphényle 2,2',3,3',4,4',6-heptachlorobiphényle	PCB177 PCB174 PCB171	PCB177
44	53.680	2,2',3,3',4,4',6-heptachlorobiphényle 2,2',3,3',4,5,6-heptachlorobiphényle 2,2',3,4,4',5,6-heptachlorobiphényle	PCB171 PCB177 PCB183	PCB171
45	53.882	2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphényle 2,3,3',4',5,6-hexachlorobiphényle 2,3,3',4,4',6-hexachlorobiphényle	PCB159 PCB163 PCB158	PCB159
46	54.890	2,2',3,3',4,5',6-heptachlorobiphényle 2,2',3,3',4,5,5'-heptachlorobiphényle 2,2',3,3',5,5',6-heptachlorobiphényle	PCB175 PCB172 PCB178	PCB172
47	56.206	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle 2,3,3',4,4',5',6-heptachlorobiphényle 2,2',3,4',5,6,6'-heptachlorobiphényle	PCB180 PCB191 PCB186	PCB180
48	56.485	2,3,3',4,4',5',6-heptachlorobiphényle 2,3,3',4',5,5',6-heptachlorobiphényle 2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphényle	PCB191 PCB192 PCB189	PCB191
49	58.453	mono(2-ethylhexyl) phthalate		
50	59.028	2,2',3,4,4',5',6-heptachlorobiphényle 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle 2,2',3,3',5,5',6-heptachlorobiphényle	PCB183 PCB181 PCB178	PCB178
51	59.746	2,2',3,3',4,4',5,6'-octachlorobiphényle 2,2',3,3',4,4',5,6-octachlorobiphényle 2,2',3,3',4,5,5',6'-octachlorobiphényle	PCB196 PCB195 PCB198	PCB198/PCB196
52	60.350	2,2',3,3',4,4',5,6-octachlorobiphényle 2,2',3,3',4,5,5',6'-octachlorobiphényle 2,2',3,3',4,4',5,6'-octachlorobiphényle	PCB195 PCB201 PCB196	PCB201
53	61.785	2,3,3',4',5,5',6-heptachlorobiphényle 2,3,3',4,4',5',6-heptachlorobiphényle 2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphényle	PCB193 PCB191 PCB189	PCB189
54	63.226	2,2',3,3',4,4',5,6-octachlorobiphényle 2,2',3,3',4,5,5',6-octachlorobiphényle 2,2',3,4,4',5,5',6-octachlorobiphényle	PCB195 PCB198 PCB203	PCB195
55	65.615	2,2',3,3',4,4',5,5'-octachlorobiphényle 2,2',3,3',4,4',5,6-octachlorobiphényle 2,2',3,3',4,4',5,6'-octachlorobiphényle	PCB194 PCB195 PCB196	PCB194
56	68.070	1-triphenylstannyl-1,2-propadiene		

Figure 5-6b : Exemple de spectre expérimental comparé aux spectres théoriques proposés

Exemple 1: PCB102, PCB 91, PCB 92.

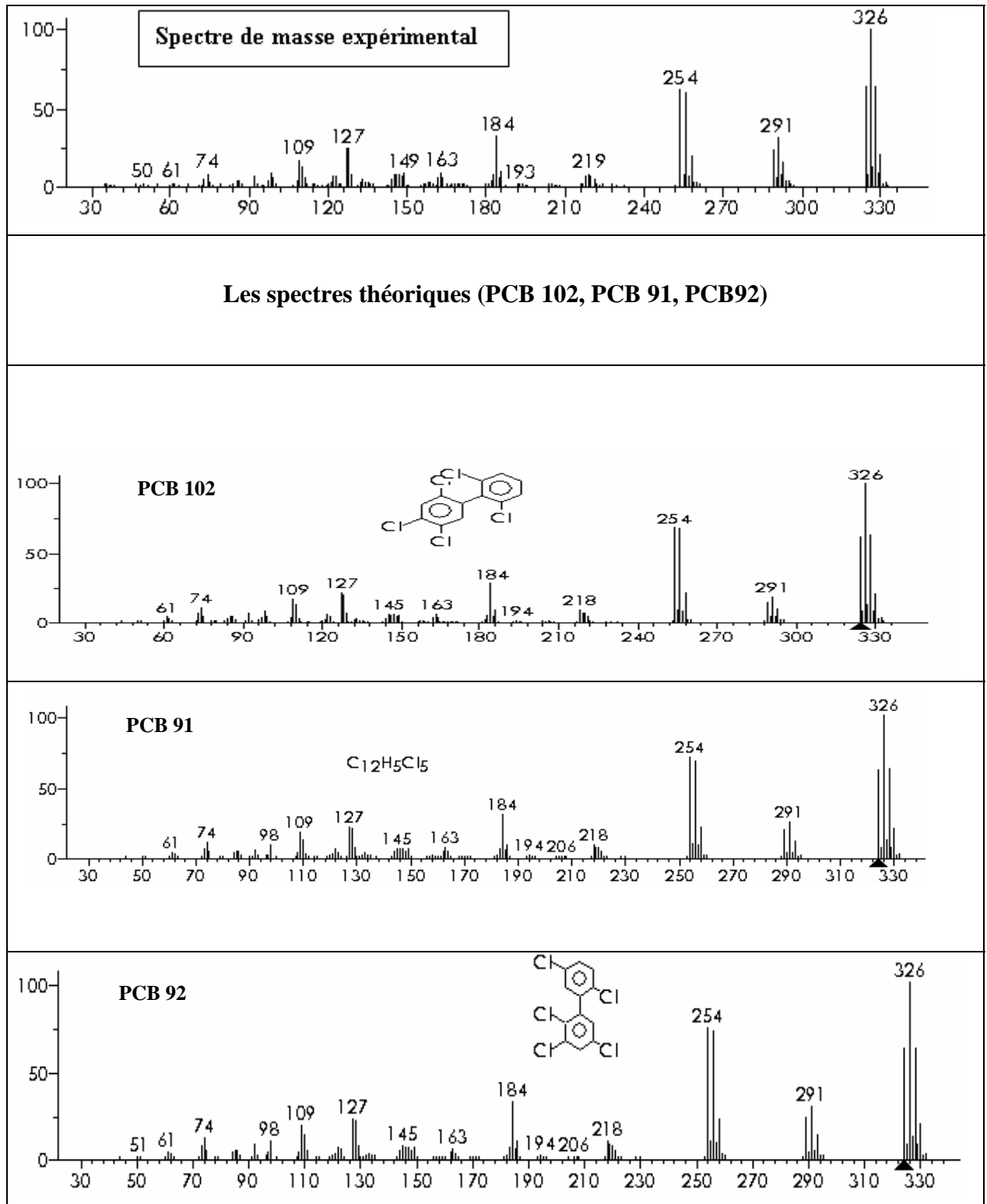


Figure 5-6c : Exemple de spectre expérimental comparé aux spectres théoriques proposés

Exemple 2: PCB 52, PCB 44, PCB 51.

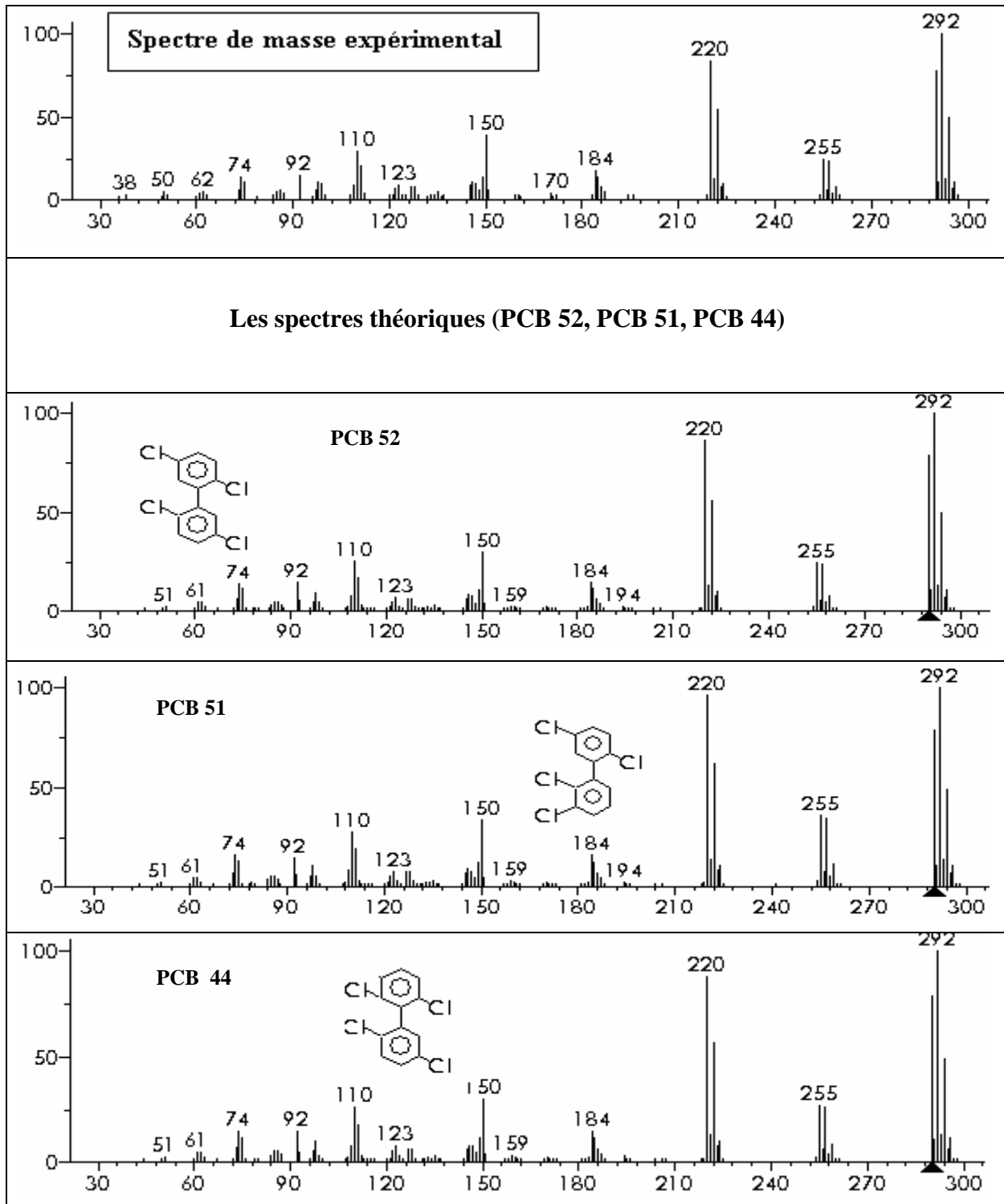
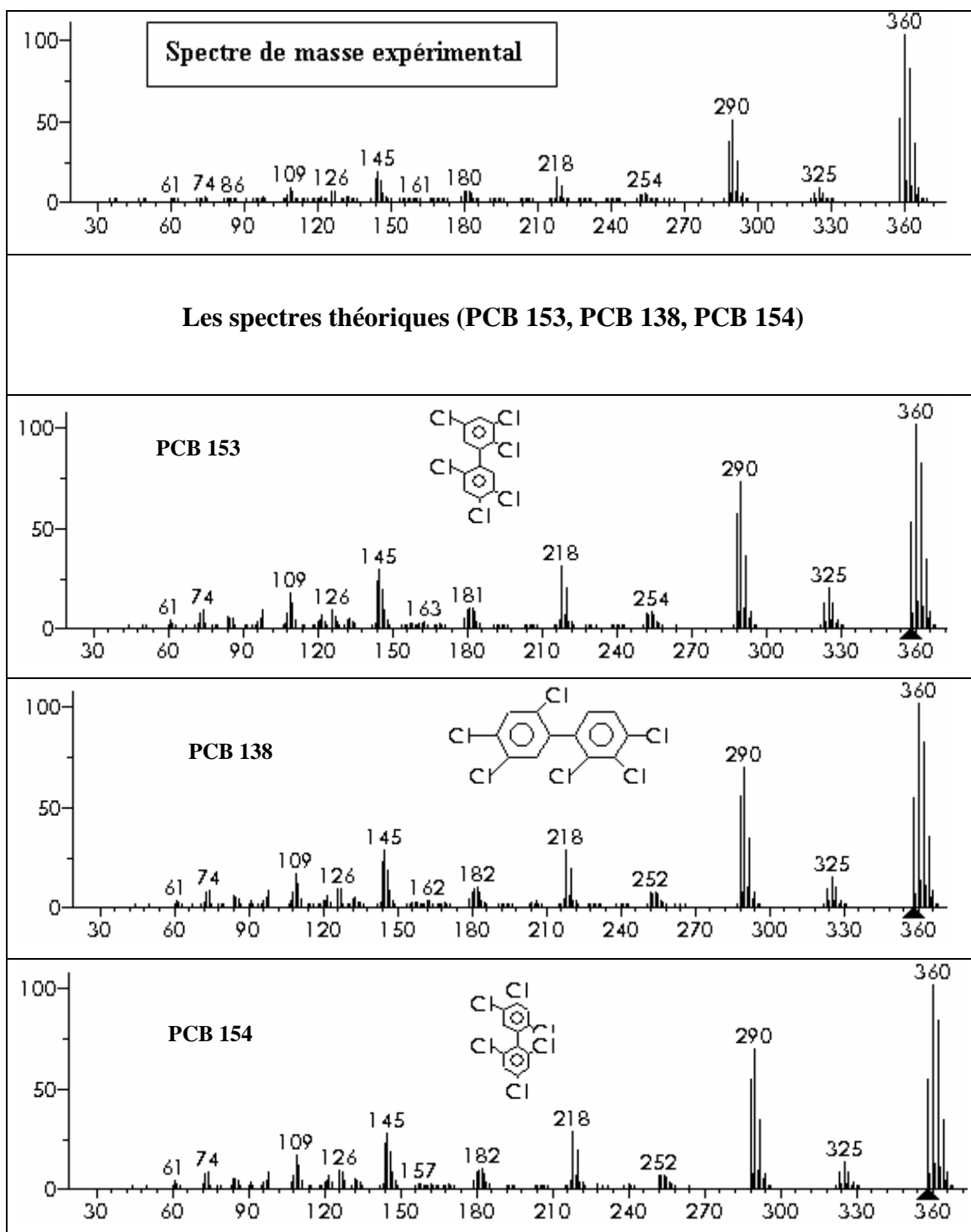


Figure 5-6d : Exemple de spectre expérimental comparé aux spectres théoriques proposés

Exemple 5: PCB 153, PCB 138, PCB 154.



V.1.2-2 Conclusion :

L'identification par GC-MS des constituants donne plusieurs propositions pour chaque pic détecté. Il est à noter que dans le cas des PCBs, il est connu que des congénères ayant le même nombre d'atomes de chlore présentent un spectre de masse similaire (figure :5-6b à 5-6d). Aussi, la spectrométrie de masse permet de confirmer le degré de substitution du PCB mais ne fait pratiquement pas de distinction entre les isomères de position. Ceci explique pourquoi cette technique n'est pas largement utilisée dans l'identification des isomères, on lui préfère plutôt la détection par capture d'électrons. Pour cette même raison, pour chaque pic dans le tableau VI, parmi les congénères proposés notre choix s'est basé sur la rétention observée en GC-ECD et la comparaison avec les mélanges de référence.

V.1.3 Choix d'un étalon interne

Pour compléter l'analyse des extraits étudiés une détermination quantitative précise des PCBs a été effectuée. Pour cela il nous a fallu choisir un étalon interne adéquat, nous avons testé six produits disponibles pouvant être utilisés dans ce but. Il est à rappeler que, pour pouvoir être correctement utilisé, un étalon interne doit respecter plusieurs conditions importantes, entre autres :

- Il doit pouvoir être analysé et donc détecté dans les mêmes conditions opératoires que l'échantillon inconnu,
- Il doit avoir une bonne pureté pour ne pas contaminer l'échantillon et permettre une mesure de concentration précise,
- Son pic chromatographique ne doit pas interférer avec ceux des autres constituants,
- Il doit être de nature proche de celle des produits recherchés afin d'avoir un comportement analytique similaire.

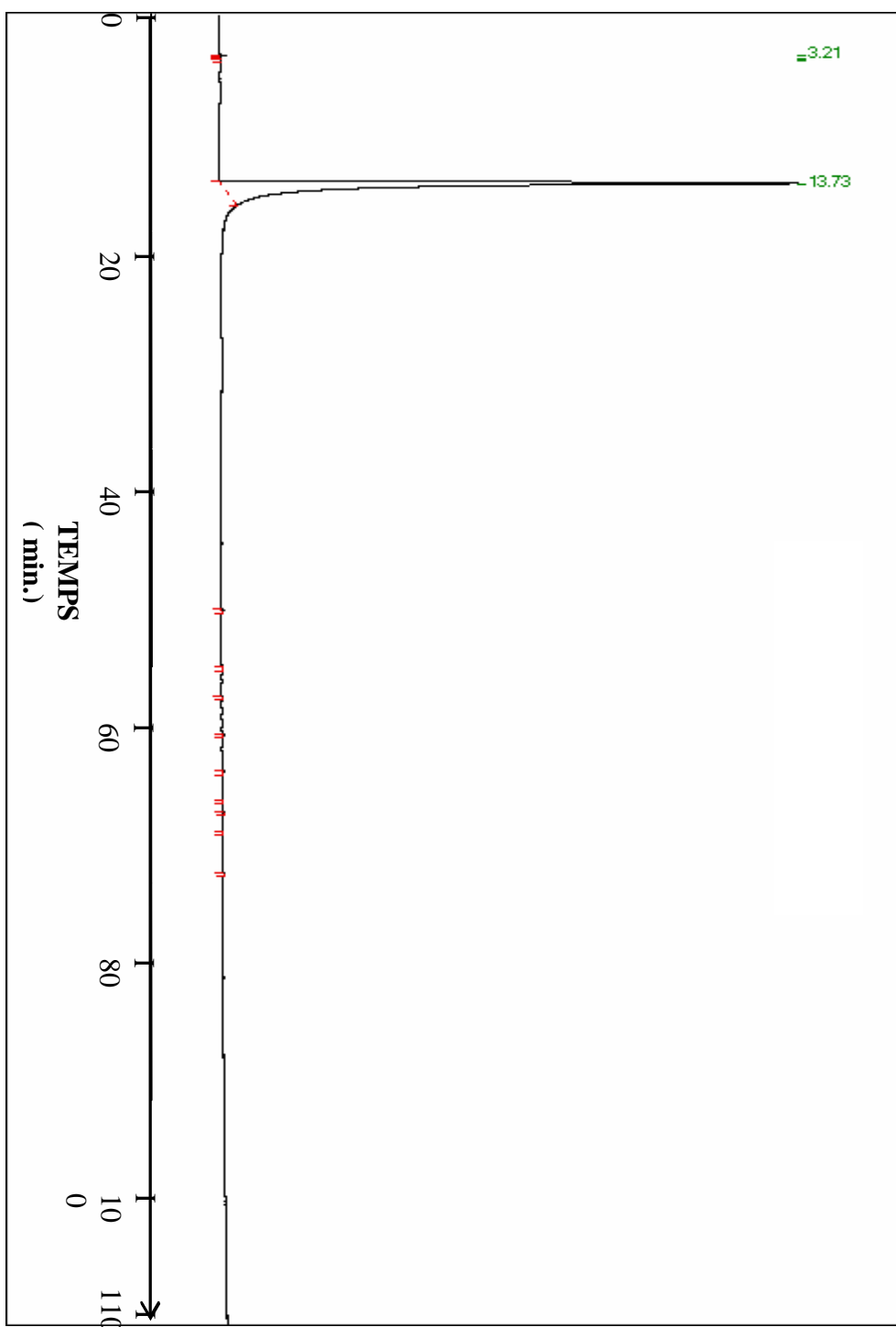
Parmi les six produits testés (polluants halogénés, pesticides) nous avons retenu comme étalon interne le **Dichlobenil** qui est un pesticide d'utilisation courante et de formule brute $C_7H_3Cl_2N$ (2,6-dichlorobenzonitrile). Ses caractéristiques détaillées sont reportées sur le tableau V-7.

Tableau V-7: Caractéristiques du Dichlobenil

Type de pesticide	Herbicide, métabolite du sol
Famille chimique	Benzonitrile
Formule brute	$C_7H_3Cl_2N$
Poids moléculaire ($g\ mol^{-1}$)	172.0
Nom chimique	2,6-dichlorobenzonitrile
État physique	Cristaux incolores

Dans les mêmes conditions chromatographiques (tableau A) que pour les autres produits de référence, nous avons effectué l'analyse par GC-ECD de l'étalon interne Dichlobenil dilué dans l'hexane et à une concentration de 0,5 $\mu\text{g/mL}$. Le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 5-7. Il montre la présence d'un seul pic et confirme la pureté du Dichlobenil due à sa grande stabilité.

Figure 5-7 : Chromatogramme du Dichlobenil obtenu par GC-ECD



V.1.4 Analyse du mélange Askarel + l'étalon interne (mélange de référence)

Pour mener une détermination quantitative précise, nous avons préparé un mélange comprenant l'huile Askarel et l'étalon interne avec des concentrations connues : 0,5 μ g/ml de Dichlobenil + 1 μ g/ml de l'huile Askarel. Cet échantillon a été analysé par chromatographie gazeuse avec détection ECD afin de déterminer la concentration exacte de chaque PCB dans l'huile puis dans les extraits étudiés. Le chromatogramme obtenu par l'analyse en GC-ECD est présenté sur la figure 5-8 alors que les résultats obtenus sont reportés sur le tableau V-8.

**Figure 5-8 : Chromatogramme de la solution de référence
(huile Askarel + étalon interne) obtenu par GC-ECD**

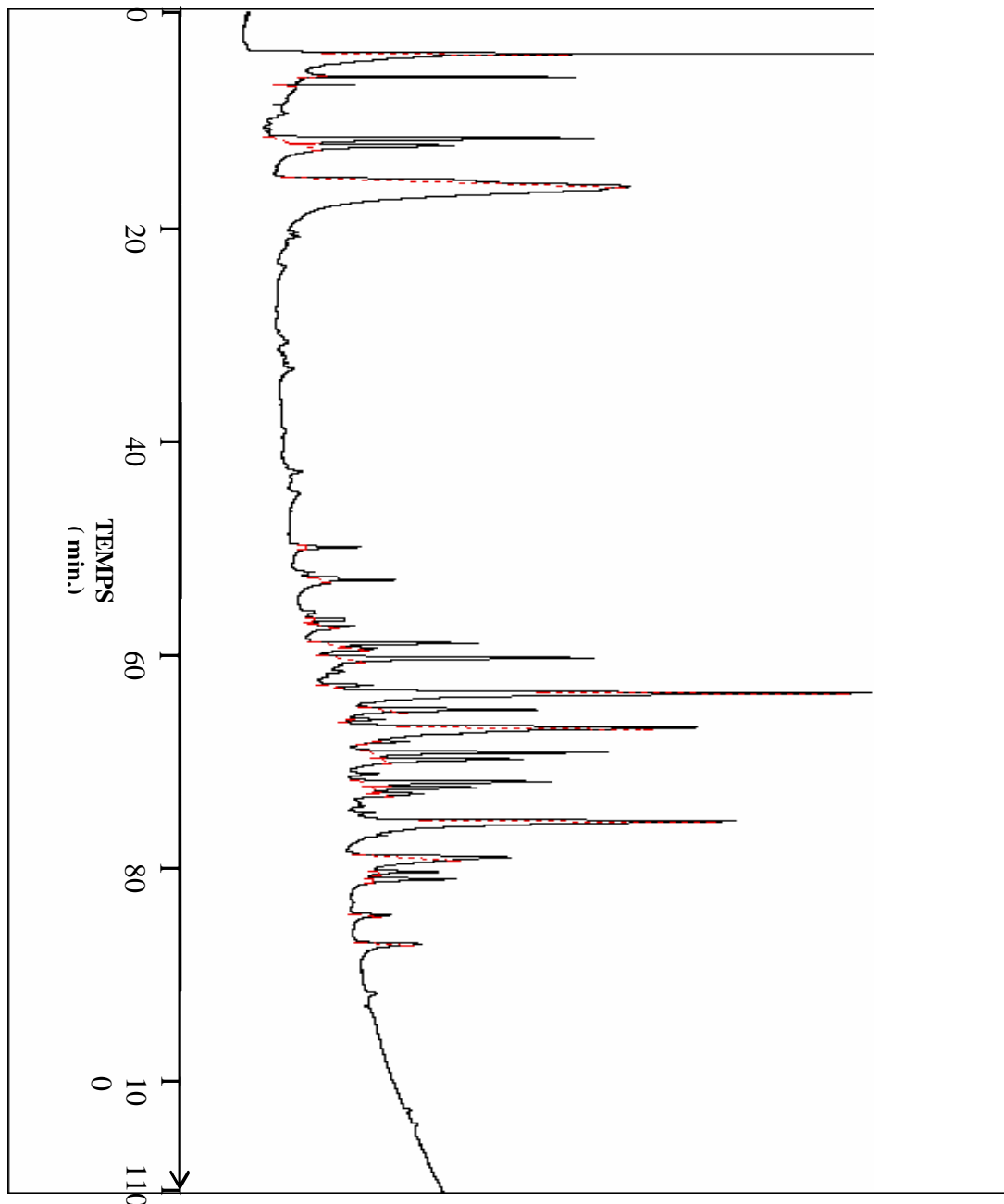


Tableau V-8 : Détermination quantitative des PCBs dans l'huile Askarel

N° pic	t _R (min)	Surface du pic	% Aire de pic	Concentration (ng/mL)	Constituants
1	3,844	32319,25	7,39	7,96	-----
2	5,935	31760,26	0,52	7,83	-----
3	6,681	7576,26	0,12	1,87	-----
4	11,487	270345,9	4,4	66,61	-----
5	12,195	144305,09	2,35	35,55	-----
6	15,851	1677132,47	27,32	0,5µg/ml	Dichlobenil (EI)
7	41,35	17123,25	0,27	4,22	PCB52
8	48,485	55967,29	0,91	13,80	PCB 95
9	51,476	84790,44	1,38	20,90	PCB 101
10	55,134	16803,94	0,27	4,14	PCB 136
11	55,708	15506,9	0,25	3,82	PCB 110
12	57,323	92503,83	1,51	22,79	PCB 151
13	57,768	7257,91	0,12	1,79	PCB135/144
14	58,647	121532,51	1,98	29,95	PCB149/118
15	59,895	133388,67	2,17	32,87	PCB 134
16	61,104	22360,86	0,36	5,51	PCB 132
17	61,827	690290,91	11,24	170,10	PCB 153
18	63,344	176221,65	2,87	43,42	PCB 141
19	64,219	17355,19	0,28	4,28	PCB 179
20	66,927	526650,18	8,58	129,77	PCB 138
21	67,209	163376,97	2,66	40,25	PCB 187
22	67,827	106727,35	1,74	26,30	PCB 183
23	69,844	148584,91	2,42	36,61	PCB 174
24	70,375	77925	1,27	19,20	PCB 177
25	70,938	20231,26	0,33	4,98	PCB 171/156
26	73,4	646778,05	10,53	159,36	PCB 180
27	76,693	208732,87	3,4	51,43	PCB 170
28	78,023	38501,39	0,63	9,49	PCB 199
29	78,676	63538,02	1,03	15,65	PCB 203
30	81,895	36247,15	0,59	8,93	PCB 195
31	84,513	83750,9	1,36	20,64	PCB 194
	Aire totale :	4058454,16		PCBs : 1µg/ml	

Nous avons retenu ce mélange huile Askarel et dichlorobenil comme solution de référence pour l'analyse quantitative des PCBs dans les 9 extraits des sols pollués.

CHAPITRE V

RESULTATS et DISCUSSION

V.1.PARTIE II :

Analyse qualitative et quantitative

des extraits

V.2. Partie II : Analyse qualitative et quantitative des extraits

- **L'analyse qualitative et quantitative**

La méthode quantitative qui consiste à utiliser une solution étalon permettant d'identifier les concentrations de chaque composé constituant le mélange à analyser. Donc, on utilise un étalon interne pour un calcul plus précis des concentrations.

Par référence à l'équation précédente, on aura la relation suivante [7] :

$$M_a / M_e = K_a \times S_a / K_e \times S_e \dots\dots\dots \text{Eq 1}$$

Où :

M_a et M_e représentent les concentrations du composé A à doser et celle de l'étalon E injecté respectivement, S_a et S_e les surfaces des pics correspondants, K_a et K_e les facteurs de réponse.

La méthode par étalon interne dépend du bon choix de l'étalon interne qui doit être pur. Son pic d'éluion doit être bien résolu par rapport à tous les pics des solutés contenus dans le chromatogramme.

Le temps de rétention (t_r) de l'étalon interne doit être assez proche de celui du soluté à doser. Lorsqu'on ne dispose pas d'étalon adéquat, le pourcentage de masse est assimilé au pourcentage de surface et c'est le procédé appelé méthode par normalisation mais qui est plus grossière.

L'analyse qualitative et quantitative des extraits dans notre cas, a été faite par comparaison des grandeurs de rétention de l'échantillon à analyser avec celles des étalons externes [les Arochlors 1260, 1248, 1254 et Mix1] sous les mêmes conditions chromatographiques préalablement optimisées. Pour quantifier les PCBs dans les extraits, nous avons choisi le pesticide chloré *Dichlobenil* pur comme étalon interne, de concentration connue ainsi que l'huile *Askarel* comme solution de référence. Pour quantifier les PCBs dans les extraits, nous avons calculé le facteur de réponse de l'étalon interne avec la solution de référence selon l'équation 1. Pour cela, nous avons préparé un mélange de référence (1µg/ml huile *Askarel* + 0,5 µg/ml *Dichlobenil*) cette solution est ensuite analysé par GC-ECD

Par ailleurs, nous avons ajouté l'étalon interne *Dichlobenil* (0,5µg/ml) à chaque extrait. Chaque échantillon est ensuite analysé dans les mêmes conditions chromatographiques employées pour l'analyse des étalons .

On peut écrire que pour la solution de référence (*Askarel*+ *Dichlobenil*) :

$$C_i = f_i \times A_i$$

Et $C_e = f_e \times A_e$ donc $C_i / C_e = f_i \times A_i / f_e \times A_e$ (f_i et f_e : facteurs de réponse)

D'où on tire : $f_i = C_i \times f_e \times A_e / C_e \times A_i$ eq(2)

De la même façon, on peut écrire la même chose pour la solution inconnue (dans notre cas l'extrait obtenu):

$$C_i' = f_i \times A_i'$$

Et $C_e' = f_e \times A_e'$ donc $C_i' / C_e' = f_i \times A_i' / f_e \times A_e'$

Nous pouvons ainsi tirer la concentration inconnue C_i' :

$$C_i' = f_i \times A_i' \times C_e' / f_e \times A_e'$$

et en remplaçant f_i par sa valeur, on obtient:

(f_e se simplifie de même que $C_e=C_e'$ aussi)

$$\boxed{C_i' = C_i \times A_e \times A_i' / A_i \times A_e'} \dots\dots\dots\text{eq(3)}$$

C_i' : concentration du PCB i dans la solution de l'extrait

C_i : concentration du PCB i dans la solution *Askarel* de référence

A_e : aire du pic de l'EI dans la solution *Askarel* de référence

A_i' : aire du pic du PCB i dans la solution inconnue de l'extrait

A_i : aire du pic du PCB i dans la solution *Askarel* de référence

A_e' : aire du pic de l'EI dans la solution de l'extrait

Dans notre étude l'analyse quantitative a été réalisée pour l'ensemble des 9 extraits ainsi que celui du sol témoin obtenus par les 3 méthodes d'extractions.

V.2.1. Analyse de l'extrait du sol témoin

Extraction obtenue par la méthode soxhlet

Après analyse du sol témoin nous constatons dans le tableau V_A la présence de deux congénères de PCBs : le tétrachlorobiphényle (PCB 64) et le hexachlorobiphényle (PCB 136). Cette identification a été réalisée par comparaison des temps de rétention des pics obtenus avec ceux des étalons *Arochlors* injectés dans les mêmes conditions chromatographiques.

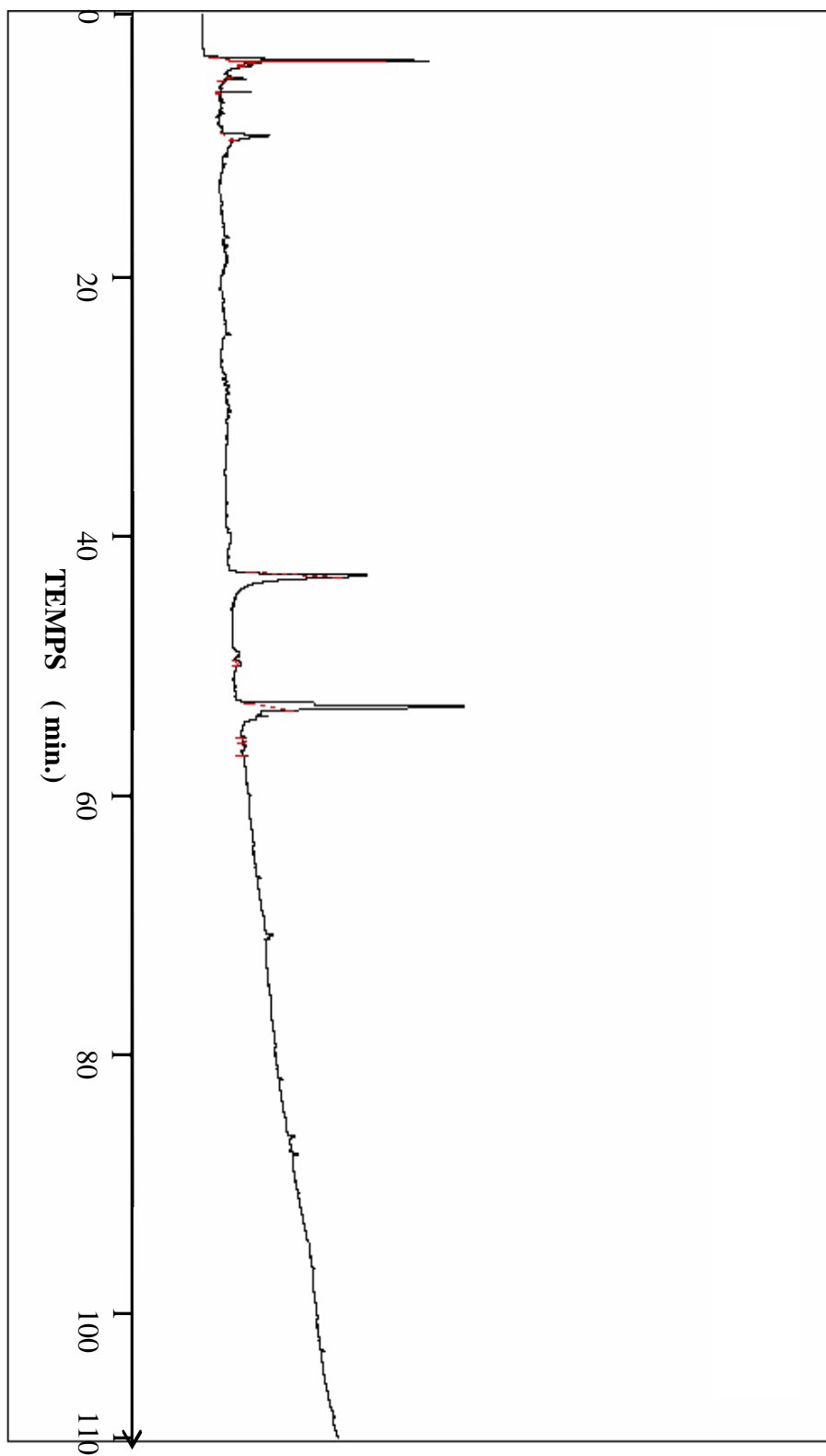
Le sol retenu dans notre étude contient à l'origine des PCBs. Nous rappelons que les échantillons des sols ont été prélevés près d'une zone de stockage de transformateurs au rebus contenant de l'askarel. La pollution diffuse peut expliquer la présence de ces PCBs dans le sol.

Tableau V_A : Analyse semi-quantitative des PCBs dans le sol témoin.

N°pic	t _R (min)	aire de pic [uv.s]	% aire de pic	Constituants
1	44,60	929245	23,08	PCB 64
3	54,47	2347215	58,31	PCB136

Le chromatogramme de cette analyse est donné dans la figure 1

Figure 6-1 : Chromatogramme de l'extrait A0 (hexane/acetone)



V.2.2. Analyses des extraits des sols pollués

V.2.3. Extraction obtenue par la méthode soxhlet

Les résultats des extraits obtenus par la méthode soxhlet et suivant les solvants utilisés sont donnés dans les tableaux V_{A1} , V_{A2} , V_{A3} .

Tableau V_{A1} : Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait A1

Solvant : (hexane/dichlorométhane) Méthode : soxhlet

N° pic	t _R (min)	Surface du pic	% Aire de pic	Concentration (ng/ml)	Constituants	Concentration (ng/g de sol)
1	14,58	2084816	6,61	500	Dichlobenil	
2	41,32	126680	0,40	25,11	PCB52	5,02
3	44,60	929245	2,95	184,22	PCB64	36,84
4	48,29	41043	0,13	8,14	PCB 95	1,62
5	51,17	96371	0,31	19,10	PCB101	3,82
6	54,47	2457304	7,79	487,02	PCB 136	97,40
7	55,31	78156	0,25	15,48	PCB 110	3,09
8	57,12	100748	0,32	19,96	PCB 151	3,99
9	57,72	33564	0,11	6,65	PCB 135/144	1,33
10	58,43	243349	0,77	48,24	PCB149/118	9,64
11	59,91	130714	0,41	25,91	PCB134	5,18
12	60,81	45755	0,15	9,06	PCB 132	1,81
13	61,53	467681	1,48	92,70	PCB153	18,54
14	62,96	106910	0,34	21,19	PCB141	4,23
15	63,91	572117	1,81	113,50	PCB179	22,70
16	64,60	390361	1,24	77,37	PCB138	15,47
17	66,99	143347	0,45	28,40	PCB187	5,68
18	67,60	134148	0,43	26,59	PCB183	5,31
19	69,63	132979	0,42	26,35	PCB 174	5,27
20	70,14	84442	0,27	16,73	PCB177	3,34
21	70,66	16189	0,05	3,20	PCB171/156	0,64
22	73,06	394905	1,25	78,27	PCB180	15,65
23	76,21	185530	0,59	36,77	PCB 170	7,35
24	77,77	43278	0,14	8,58	PCB199	1,71
25	78,42	58662	0,19	11,62	PCB203	2,32
26	81,58	31123	0,10	6,16	PCB195	1,23
27	84,16	55555	0,18	11,01	PCB194	2,20

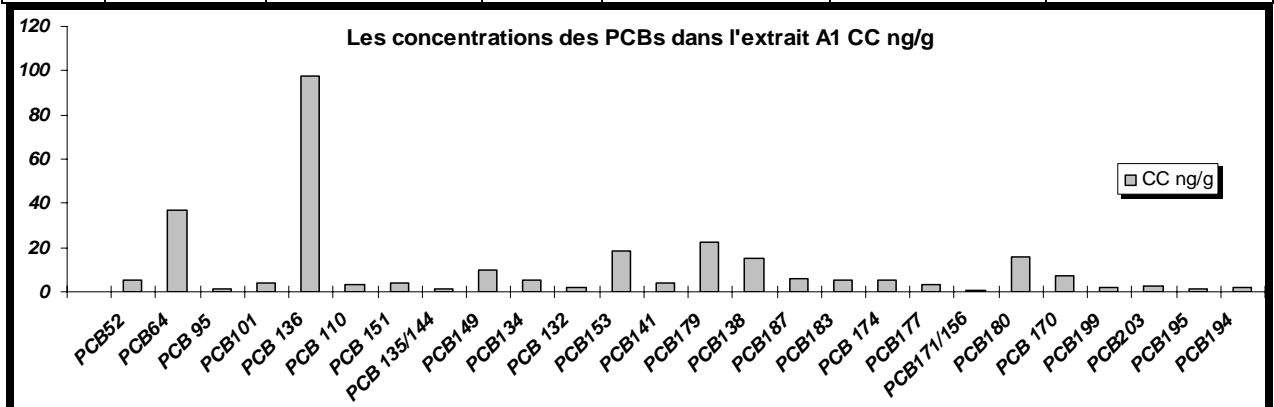


Tableau V_{A2} : Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait A2

Solvant :(hexane/acétone) Méthode : soxhlet

N° pic	t _R (min)	Surface du pic	% Aire de pic	Concentration (ng/ml)	Constituants	Concentration (ng/g de sol)
1	14,62	1413877	3,52	500	Dichlorobenzil	---
2	41,52	959274	2,39	280,43	PCB 52	56,09
3	44,70	1114933	2,78	325,94	PCB 64	65,19
4	48,36	59773	0,15	17,48	PCB 95	3,50
5	51,28	141666	0,35	41,42	PCB 101	8,28
6	54,61	2377736	5,92	694,88	PCB 136	138,98
7	55,41	150413	0,37	43,95	PCB110	8,79
8	57,23	218373	0,54	63,82	PCB 151	12,76
9	57,66	61545		18,00	PCB135/144	3,60
10	58,55	617924	1,54	180,63	PCB 149/118	36,13
11	59,75	39378	0,1	11,51	PCB 134	2,30
12	60,05	176151	0,44	51,49	PCB132	10,30
13	61,67	1424669	3,55	416,43	PCB 153	83,29
14	63,09	338457	0,84	98,92	PCB 141	19,78
15	64,04	651271	1,62	190,52	PCB 179	38,10
16	64,70	3009884	7,5	879,75	PCB 138	175,95
17	67,12	408086	1,02	119,26	PCB 187	23,85
18	67,73	393740	0,98	115,09	PCB 183	23,02
19	69,76	434012	1,08	126,85	PCB 174	25,37
20	70,26	296869	0,74	86,77	PCB 177	17,35
21	70,83	187105	0,47	54,63	PCB171/156	10,93
22	73,22	1021919	2,54	298,67	PCB 180	59,73
23	76,37	681496	1,7	199,18	PCB 170	39,84
24	77,92	140388	0,35	41,05	PCB 199	8,21
25	78,58	191690	0,48	56,01	PCB 203	11,20
26	81,77	95963	0,24	28,04	PCB195	5,61
27	84,36	188463	0,47	55,09	PCB 194	11,02

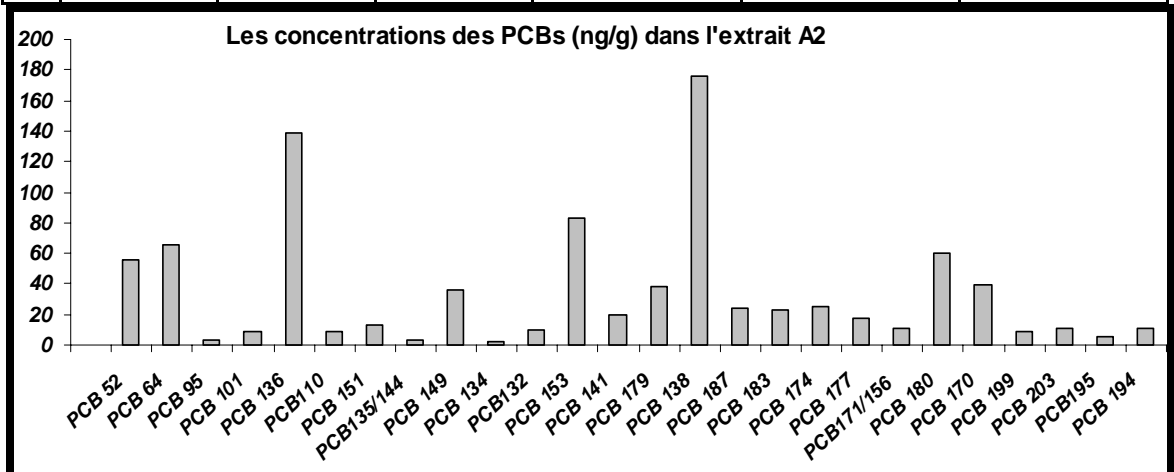
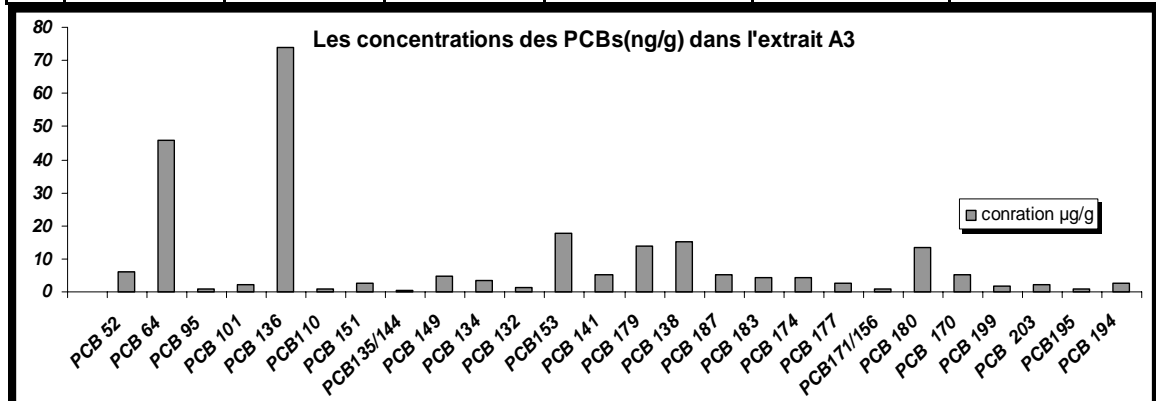


Tableau V_{A3} : Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait A3

Solvant : (dichlorométhane) Méthode : soxhlet

N° pic	t _R (min)	Surface du pic	% Aire de pic	Concentration (ng/ml)	Constituants	Concentration (ng/g de sol)
1	14,71	1637462	7,49	500	Dichlorobenil	
2	41,23	123240	0,56	31,11	PCB 52	6,22
3	44,60	908600	4,16	229,35	PCB 64	45,87
4	48,22	19330	0,09	4,88	PCB 95	0,98
5	51,13	44988	0,21	11,36	PCB 101	2,27
6	54,43	1463199	6,7	369,22	PCB 136	73,84
7	55,46	18340	0,08	4,63	PCB110	0,93
8	57,07	51856	0,24	13,09	PCB 151	2,62
9	57,48	6452	0,03	1,63	PCB135/144	0,33
10	58,39	94866	0,43	23,94	PCB 149/118	4,79
11	59,87	70660	0,32	17,83	PCB 134	3,57
12	60,75	24825	0,11	6,27	PCB 132	1,25
13	61,51	353139	1,62	89,13	PCB153	17,83
14	62,94	98703	0,45	24,91	PCB 141	4,98
15	63,85	270816	1,24	68,40	PCB 179	13,68
16	64,55	299023	1,37	75,47	PCB 138	15,09
17	66,95	98962	0,45	24,97	PCB 187	4,99
18	67,55	85483	0,39	21,58	PCB 183	4,32
19	69,58	89129	0,41	22,49	PCB 174	4,50
20	70,09	50470	0,23	12,74	PCB 177	2,55
21	72,25	14442	0,07	3,64	PCB171/156	0,73
22	73,02	263154	1,2	66,41	PCB 180	13,28
23	76,17	103766	0,47	26,19	PCB 170	5,24
24	77,70	31608	0,14	7,98	PCB 199	1,60
25	78,36	44937	0,21	11,34	PCB 203	2,27
26	81,54	17982	0,08	4,54	PCB195	0,91
27	84,09	54828	0,25	13,84	PCB 194	2,77



Les chromatogrammes extraits A1, A2 et A3 sont donnés dans les figures 6-1A, 6-2A,6-3A

Figure 6-1A : Chromatogramme de l'extrait A1 (hexane/dichlorométhane)

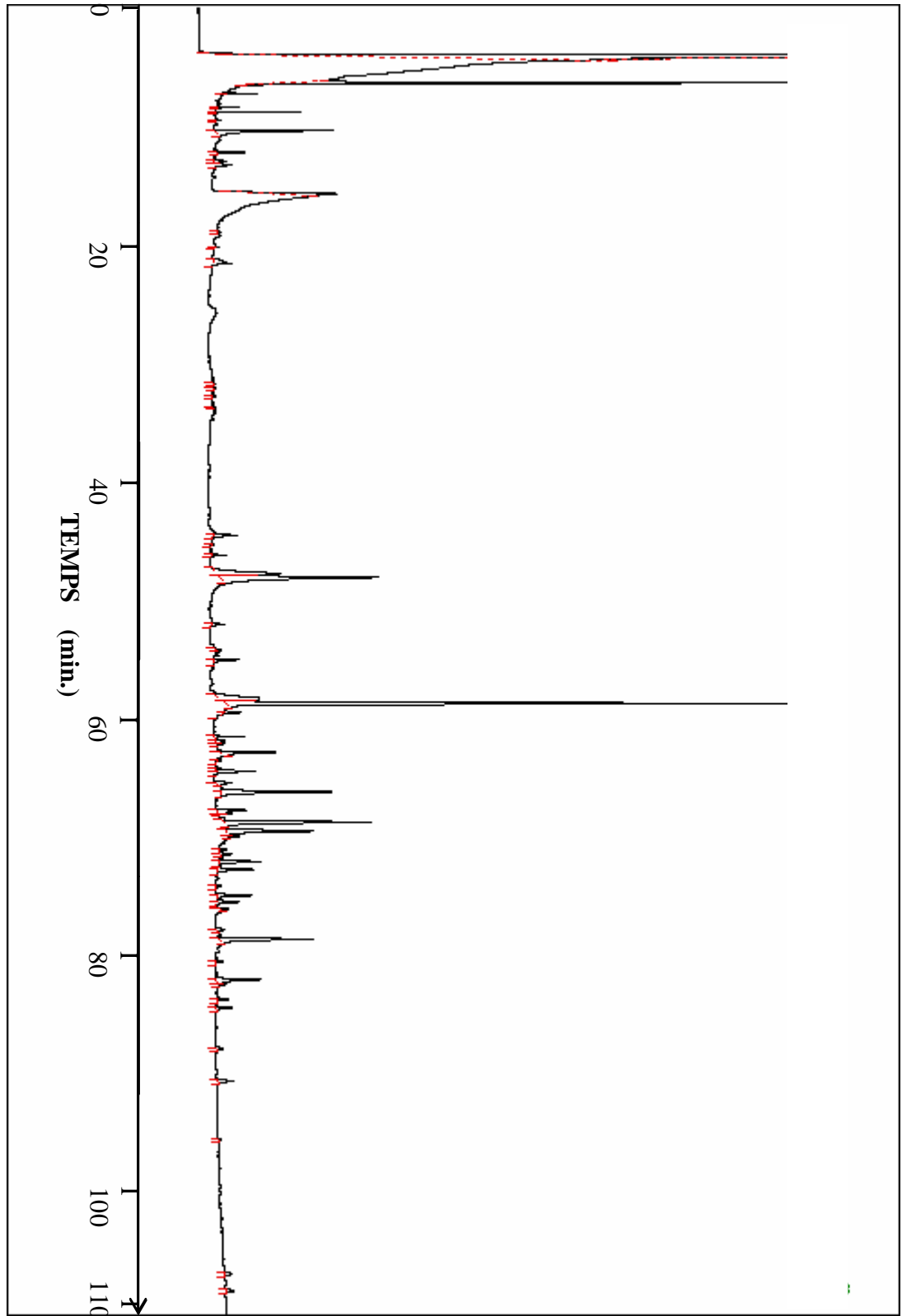


Figure 6-2A : Chromatogramme de l'extrait A2 (hexane/acétone)

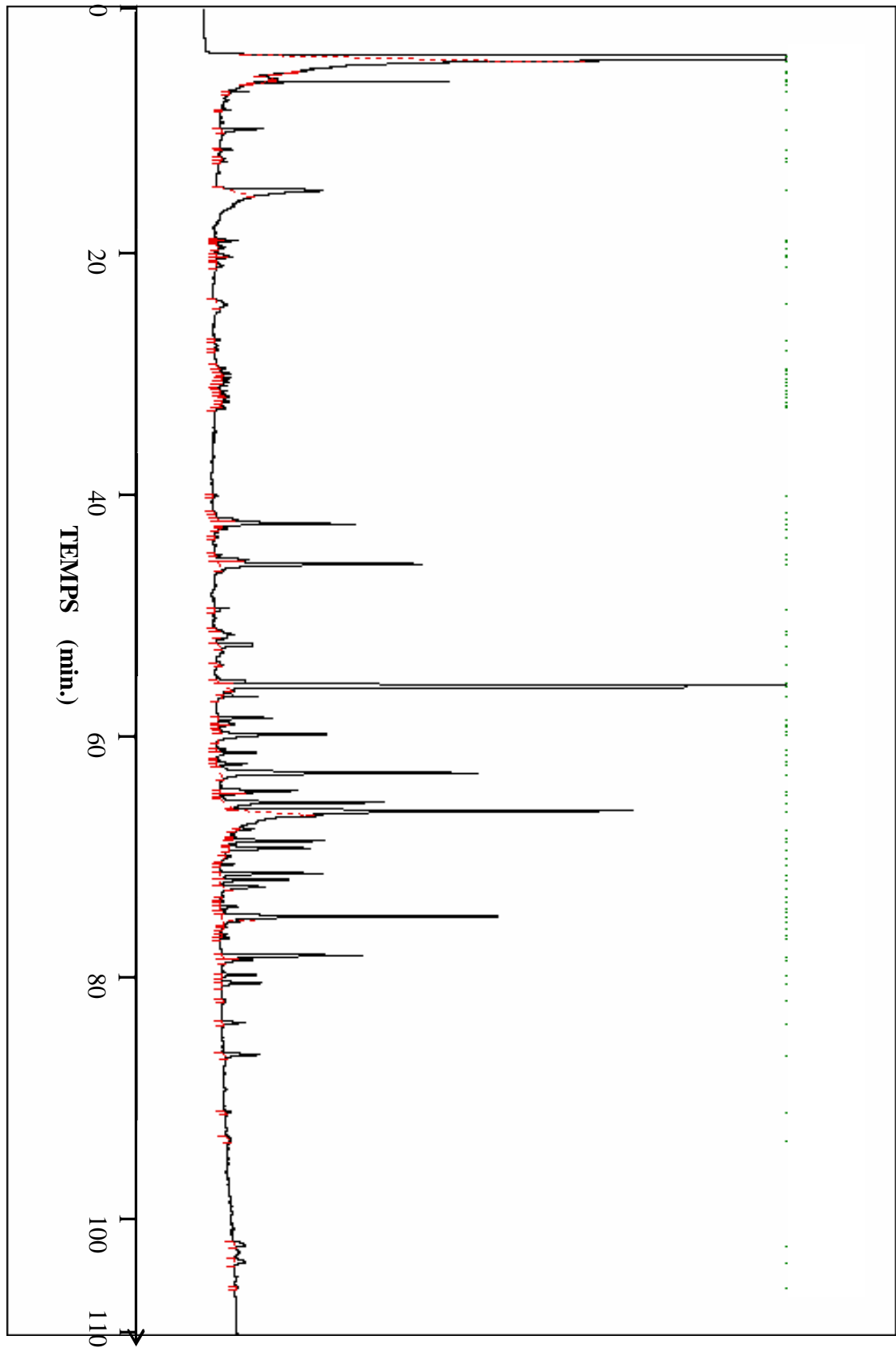
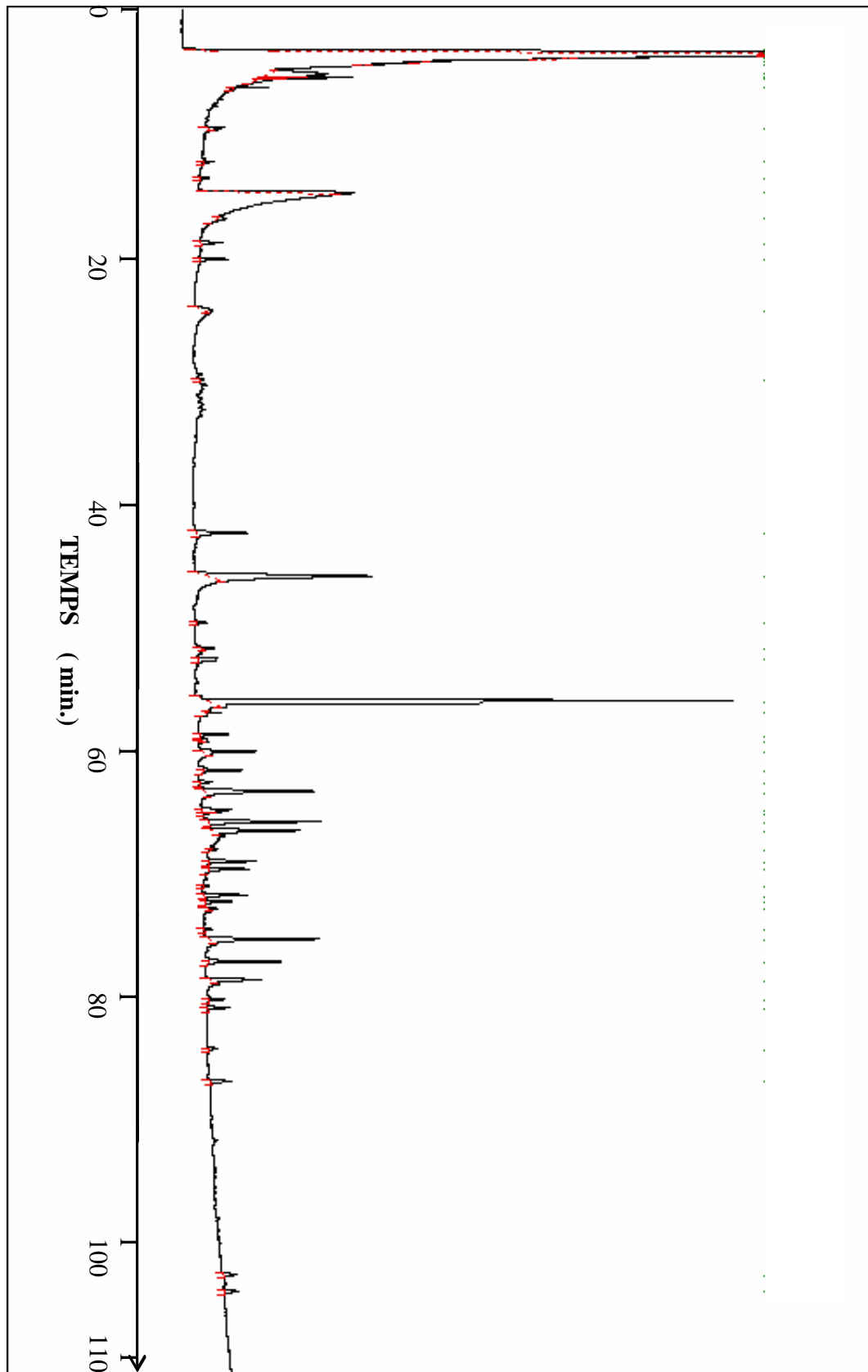


Figure 6-3A : Chromatogramme de l'extrait A3 (dichlorométhane)



Nous avons regroupé dans le tableau V_D les concentrations des PCBs totaux déterminés dans les extraits A1, A2 et A3.

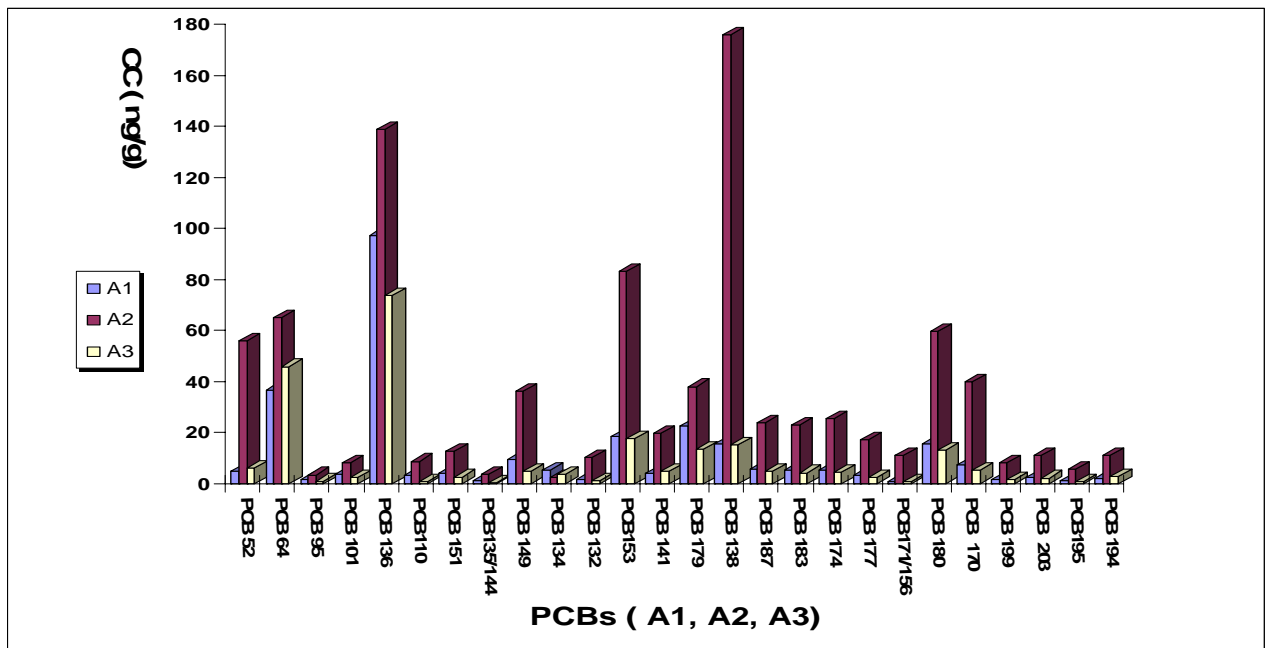
Tableau V_{AT} : Concentration des PCBs totaux dans les extraits A1, A2 et A3 obtenus par la méthode soxhlet.

Extrait	Solvant de l'extraction	[PCBs] _{tot} (ng/g)	(%) de l'extraction
A1	hexane/dichloromethane (1/1)	281,49	28,14
A2	hexane/acétone (1/1)	899,16	89,91
A3	dichloromethane	237,38	23,73

La comparaison de ces résultats permet d'en tirer certaines remarques :

- L'extraction par soxhlet donne des résultats variables dépendant beaucoup de la nature du solvant. L'utilisation du mélange hexane/acétone (1/1) de polarité 2,7 conduit à de meilleurs rendements. La concentration totale des PCBs extraite par ce mélange est 899,16ng/g. Ceci peut être expliqué par la polarité intermédiaire de ce mélange qui favorise l'extraction des PCBs de leur matrice.
- Par contre, l'utilisation du dichlorométhane seul ou mélangé à l'hexane donne des résultats plus faibles avec des concentrations d'extractions respectivement de 237,38 et 281,49ng/g.

Figure V_{AT} : Comparaison entre les concentrations de PCBs dans les extraits (A1, A2, A3)



V.2.4 Extraction obtenue par la méthode des ultrasons

Les résultats des extraits obtenus par la méthode ultrasons et suivant les solvants utilisés sont donnés dans les tableaux V_{B1} , V_{B2} , V_{B3}

Tableau V_{B1} : Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait B1

Solvant : (hexane/dichlorométhane) Méthode : ultrason

N° pic	t_R (min)	Surface du pic	% Aire de pic	Concentration (ng/ml)	Constituants	Concentration (ng/g de sol)
1	14,72	1791570	30.21	500	Dichlobenil	----
2	41,36	28611	0.48	6,6	PCB52	1,32
3	44,7	653335	11.02	150,73	PCB 64	30,15
4	48,32	16141	0.27	3,73	PCB 95	0,75
5	51,23	27268	0.46	6,29	PCB101	1,26
6	54,51	1155250	19.48	266,44	PCB 136	53,29
7	55,37	18306	0.09	4,22	PCB 110	0,84
8	57,14	33530	0.57	7,73	PCB 151	1,55
9	57,58	4541	0.08	1,05	PCB 135/144	0,21
10	58,47	99212	1.67	22,89	PCB149/118	4,58
11	59,95	55116	0.93	12,71	PCB134	2,54
12	60,83	12897	0.22	2,98	PCB 132	0,60
13	61,55	151783	2.56	35,01	PCB 153	7,00
14	63,01	25460	0.43	5,87	PCB 141	1,17
15	63,92	269487	4.54	62,21	PCB 179	12,44
16	64,62	141699	2.39	32,69	PCB 138	6,54
17	67,02	54250	0.91	12,51	PCB 187	2,50
18	67,62	44897	0.76	10,36	PCB 183	2,07
19	69,65	50912	0.86	11,74	PCB 174	2,35
20	70,18	27675	0.47	6,38	PCB 177	1,28
21	70,71	9306	0.16	2,14	PCB171/156	0,43
22	73,07	170288	2.87	39,28	PCB 180	7,86
23	76,25	88181	1.49	20,34	PCB 170	4,07
24	77,78	18021	0.30	4,16	PCB 199	0,83
25	78,41	25168	0.42	5,8	PCB 203	1,16
26	81,63	7367	0.12	1,7	PCB 195	0,34
27	84,16	23931	0.40	5,52	PCB 194	1,10

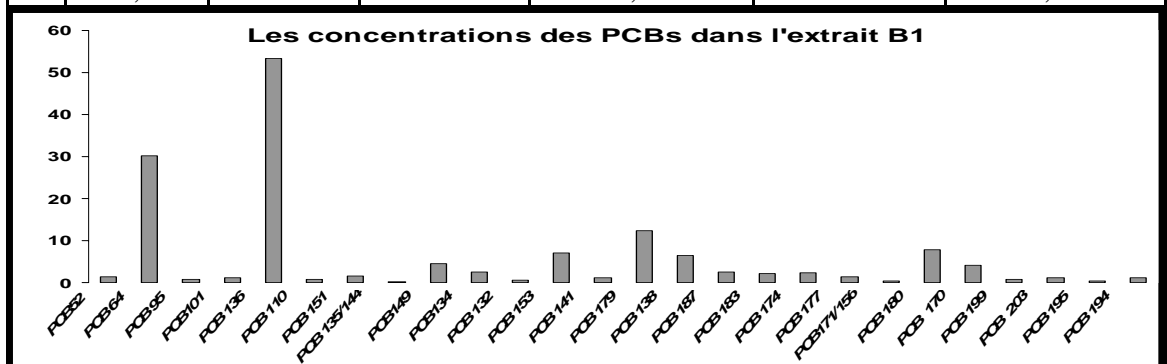
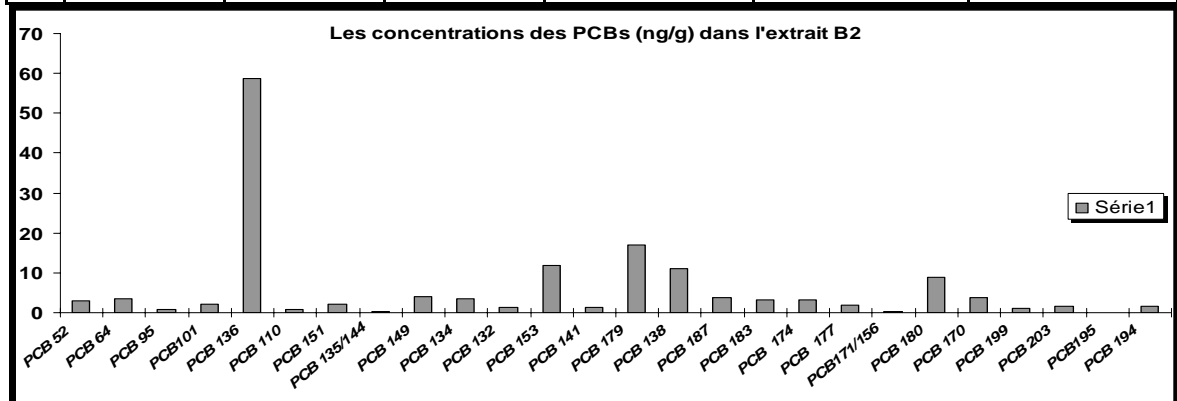


Tableau V_{B2} : Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait B2

Solvant : (hexane/acétone) Méthode : ultrason

N° pic	t _R (min)	Surface du pic	% Aire de pic	Concentration (ng/ml)	Constituants	Concentration (ng/g de sol)
1	14,54	2008228	6,29	500	Dichlobenil	----
2	41,43	72764	0,23	14,98	PCB 52	3,00
3	44,74	82795	0,26	17,04	PCB 64	3,41
4	48,31	22525	0,07	4,64	PCB 95	0,93
5	51,20	50254	0,16	10,34	PCB101	2,07
6	54,49	1428605	4,48	293,94	PCB 136	58,79
7	55,34	22525	0,07	4,63	PCB 110	0,93
8	57,10	55419	0,17	11,40	PCB 151	2,28
9	57,54	5358	0,02	1,10	PCB 135/144	0,22
10	58,44	98534	0,31	20,28	PCB 149/118	4,06
11	59,91	83017	0,26	17,08	PCB 134	3,42
12	60,81	31196	0,1	6,42	PCB 132	1,28
13	61,51	290552	0,91	59,79	PCB 153	11,96
14	62,96	33869	0,11	6,97	PCB 141	1,39
15	63,88	412025	1,29	84,86	PCB 179	16,97
16	64,58	271237	0,85	55,82	PCB 138	11,16
17	66,95	91044	0,29	18,73	PCB 187	3,75
18	67,57	78803	0,25	16,22	PCB 183	3,24
19	69,59	80238	0,25	16,51	PCB 174	3,30
20	70,10	45511	0,14	9,36	PCB 177	1,87
21	70,65	9623	0,03	1,98	PCB171/156	0,40
22	73,01	216584	0,68	44,57	PCB 180	8,91
23	76,18	94560	0,3	19,46	PCB 170	3,89
24	77,71	27138	0,09	5,59	PCB 199	1,12
25	78,35	36828	0,12	7,58	PCB 203	1,52
26	81,56	1554	0,04	0,32	PCB195	0,06
27	84,08	36644	0,11	7,54	PCB 194	1,51



Les chromatogrammes de ces extraits sont donnés dans les figures, 6-1B, 6-2B, 6-3B.

Figure 6-1B: Chromatogramme de l'extrait B1 (hexane/dichlorométhane)

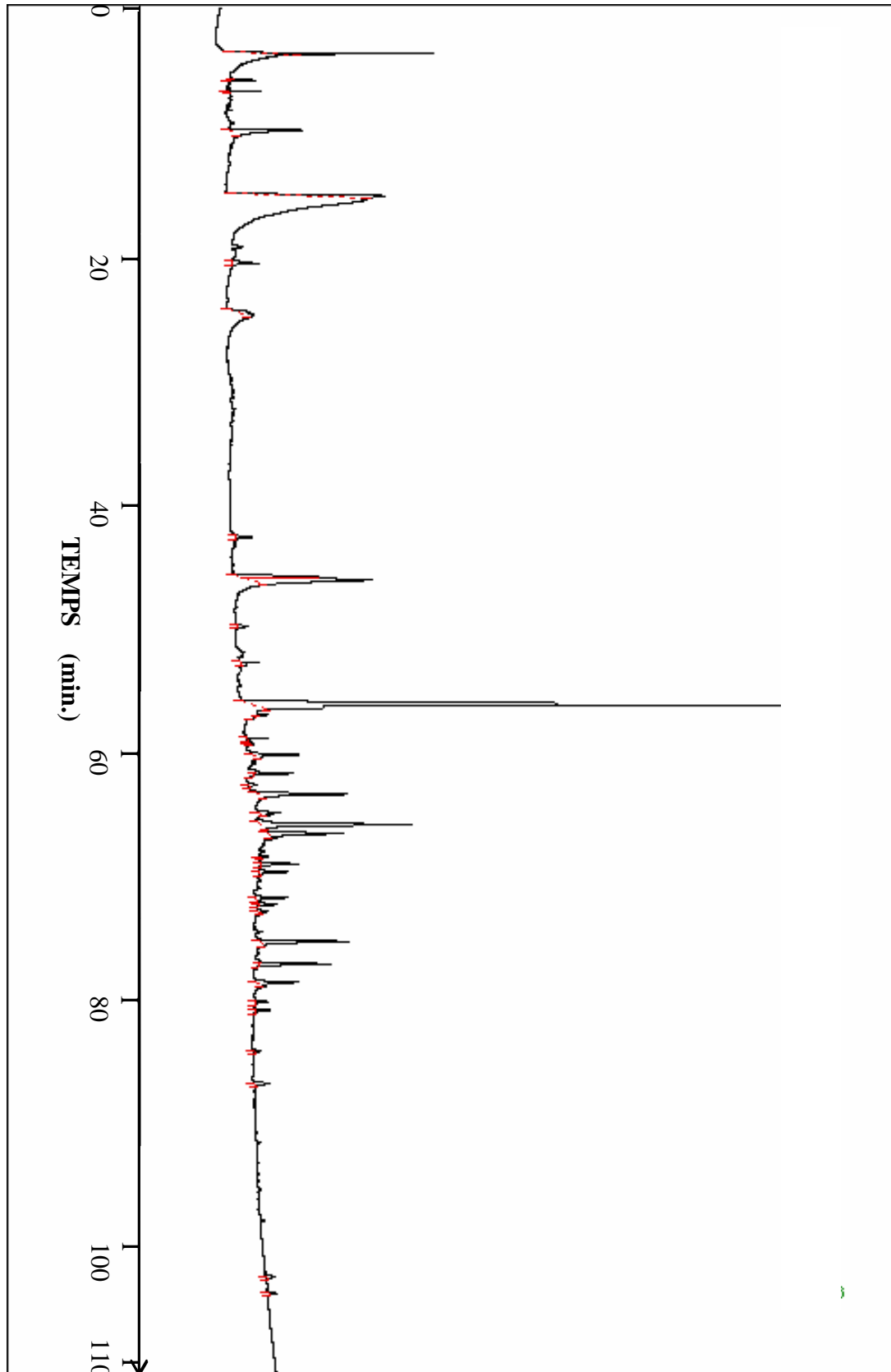


Figure 6-2B : Chromatogramme de l'extrait B2 (hexane/acétone)

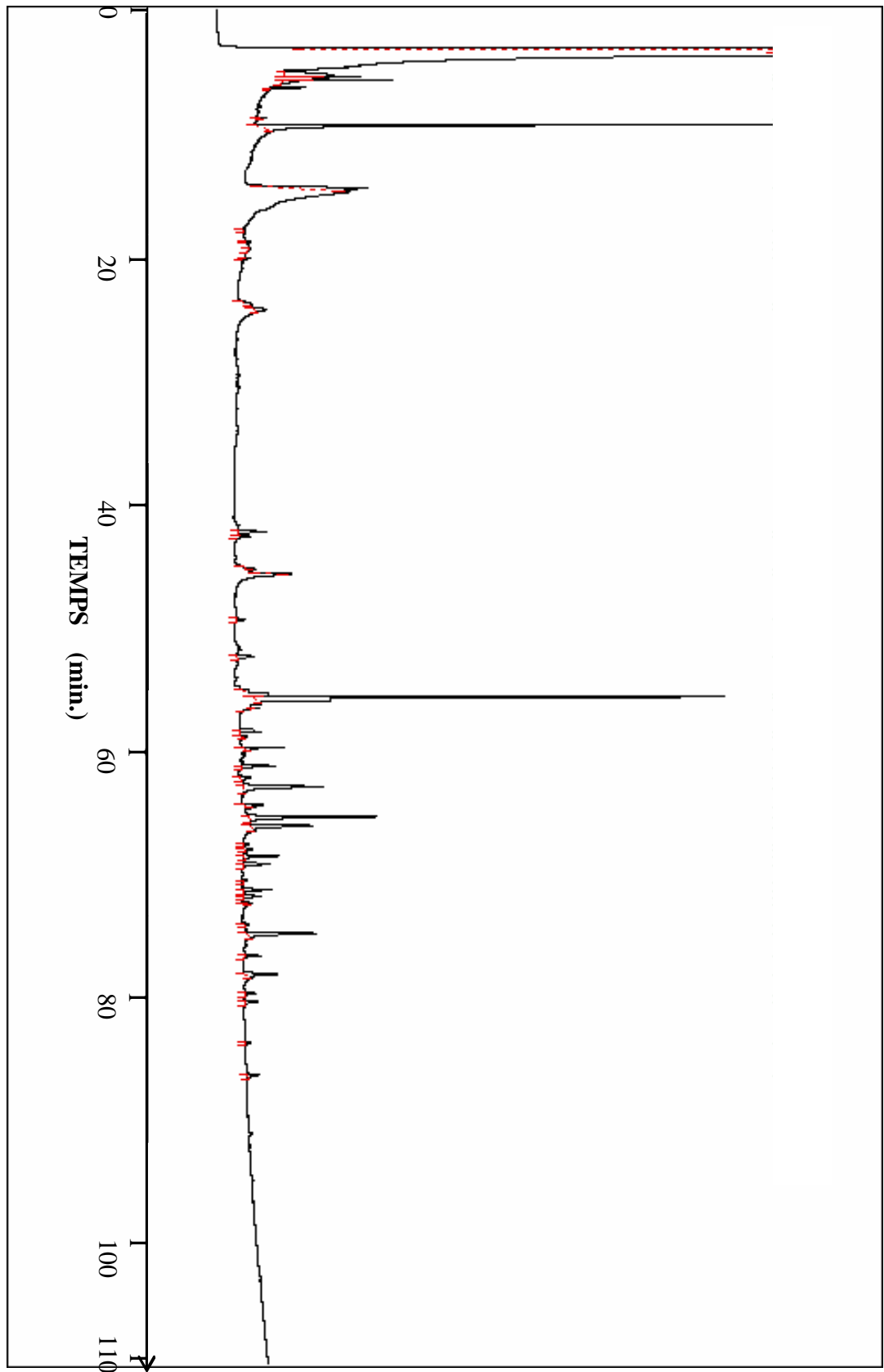


Figure 6-3B : Chromatogramme de l'extrait B3 (dichlorométhane)

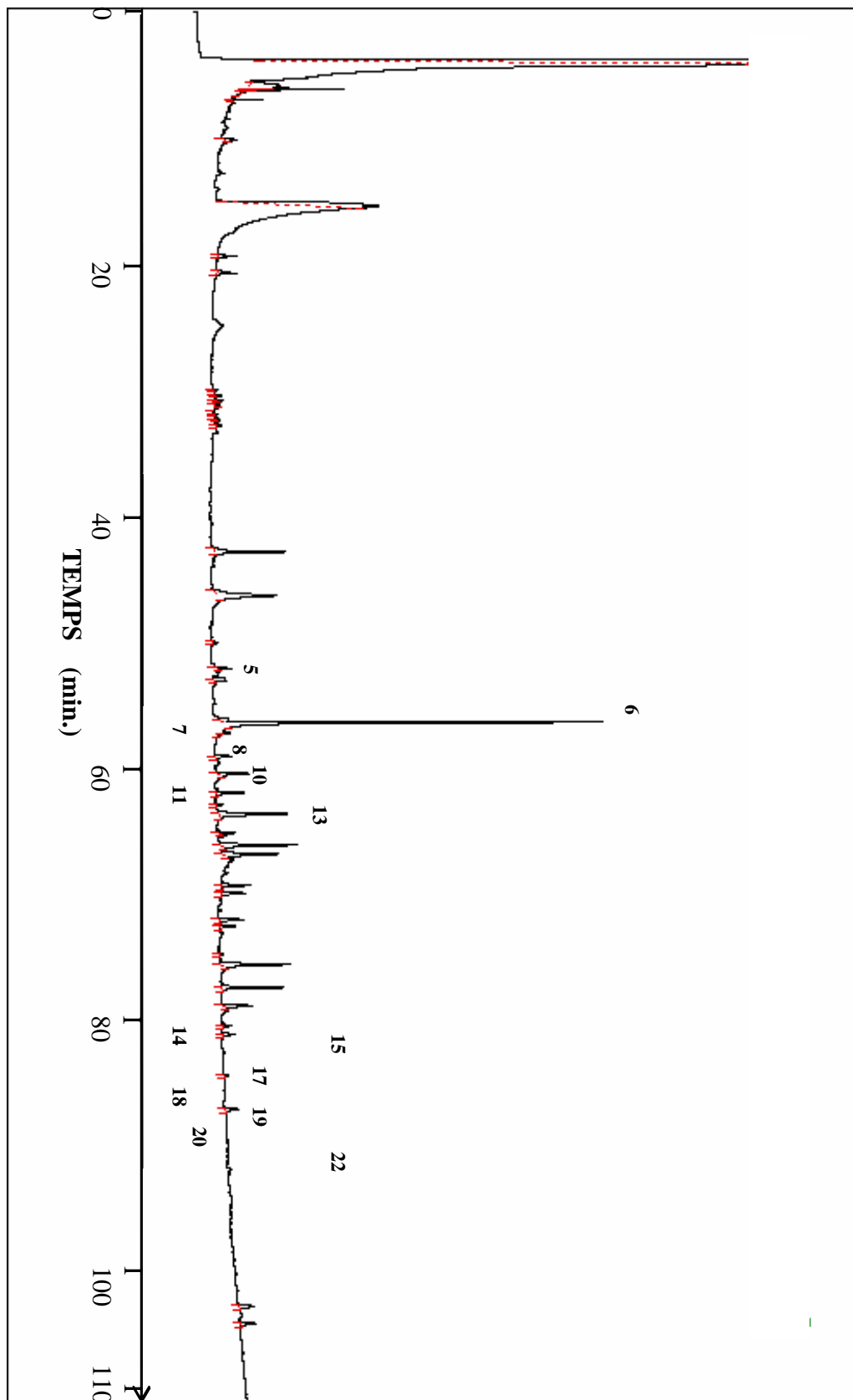
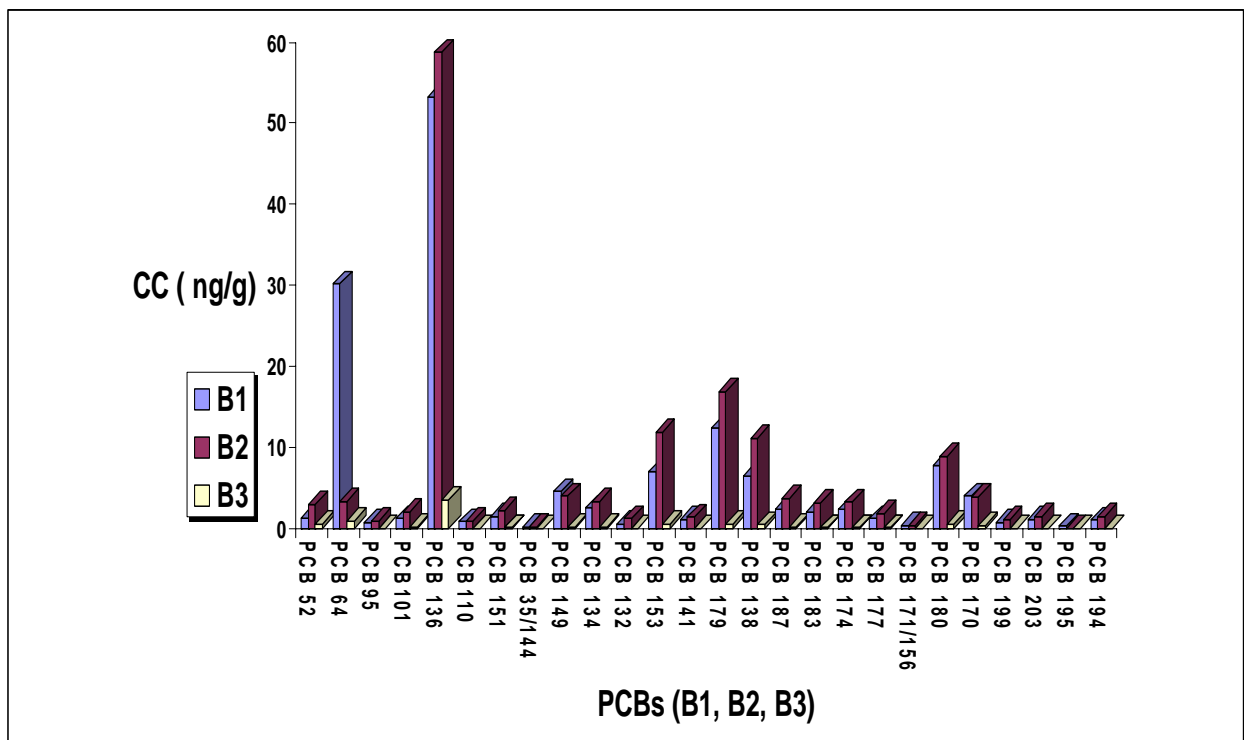


Tableau V_{BT} : Concentration des PCBs totaux dans les extraits B1, B2 et B3 obtenus par extraction assistée aux ultrasons

Extrait	Solvant d'extraction	[PCBs]tot (ng/g)	Le rendement de l'extraction (%)
B1	hexane/dichloromethane (1/1)	148,22	14,82
B2	hexane/acétone (1/1)	151,43	15,14
B3	dichloromethane	9,85	0,98

Figure V_{BT} : Comparaison entre les concentrations de PCBs dans les extraits B1, B2, B3 :



Il est à remarquer sur cette figure que les PCBs (PCB 136, PCB 153, PCB 138, PCB 180) sont majoritaires, et la concentration la plus élevée du congénère PCB 64 (30,14) obtenue dans l'extrait B1 par utilisation du mélange hexane/dichlorométhane

V.2.5. Extraction obtenue par la méthode aux micro-ondes

Les résultats des extraits obtenus par la méthode micro-ondes et suivant les solvants utilisés sont donnés dans les tableaux V_{C1} , V_{C2} et V_{C3} .

Tableau V_{C1} : Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait C1 Solvant :
(hexane/dichlorométhane) Méthode :micro-onde

N° pic	t_R (min)	Surface du pic	% Aire de pic	Concentration (ng/ml)	Constituants	Concentration (ng/g de sol)
1	15,46	1610747	2,13	500	Dichlobenil	----
2	41,48	5560	0,01	1,43	PCB52	0,29
3	44,87	427881	0,57	109,80	PCB 64	21,96
4	48,41	37476	0,05	9,62	PCB 95	1,92
5	51,33	68835	0,09	17,67	PCB101	3,53
6	54,62	1809414	2,39	464,16	PCB136	92,83
7	55,45	45041	0,06	11,55	PCB 110	2,31
8	57,24	66519	0,09	17,06	PCB 151	3,41
9	57,68	2788	0,02	0,72	PCB 135/144	0,14
10	58,57	18655	0,15	4,79	PCB149/118	0,96
11	60,04	126308	0,17	32,41	PCB134	6,48
12	60,95	8679	0,01	2,23	PCB 132	0,45
13	61,66	368088	0,49	94,44	PCB153	18,89
14	63,08	24914	0,03	6,39	PCB141	1,28
15	64,04	521330	0,69	133,86	PCB179	26,77
16	64,73	232096	0,31	59,55	PCB138	11,91
17	67,12	123105	0,16	31,58	PCB187	6,32
18	67,71	152614	0,2	39,16	PCB183	7,83
19	69,78	85966	0,11	22,05	PCB174	4,41
20	70,27	34391	0,05	8,82	PCB177	1,76
21	70,84	13907	0,02	3,56	PCB171/156	0,71
22	73,22	225091	0,3	57,75	PCB180	11,55
23	79,73	5330	0,01	1,37	PCB170	0,27
24	80,39	6929	0,01	1,78	PCB199	0,36
25	81,23	20457	0,03	5,25	PCB203	1,05
26	82,94	23851	0,03	6,12	PCB195	1,22
27	84,41	15669	0,02	4,02	PCB194	0,80

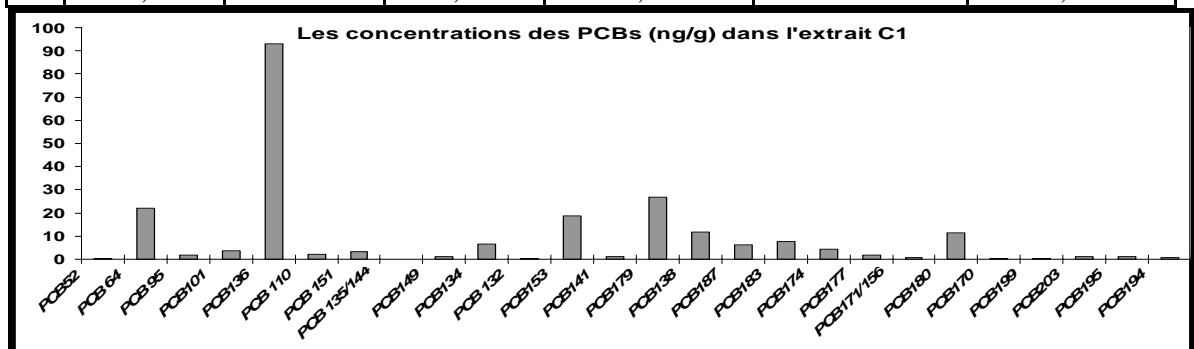


Tableau V_{C2} : Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait C2

Solvant : (hexane/Acétone) Méthode : micro-onde

N° pic	t _R (min)	Surface du pic	% Aire de pic	Concentration (ng/ml)	Constituants	Concentration (ng/g de sol)
1	14,76	1639274	8,73	500	Dichlobenil	-----
2	41,37	42340	0,23	10,68	PCB 52	2,14
3	44,81	300073	1,6	75,66	PCB64	15,13
4	48,34	29131	0,16	7,35	PCB 95	1,47
5	51,25	69569	0,37	17,54	PCB 101	3,51
6	54,55	1896685	10,1	478,08	PCB 136	95,62
7	55,40	412113	0,22	103,87	PCB 110	20,77
8	57,17	82991	0,44	20,92	PCB 151	4,18
9	57,60	10731	0,06	2,71	PCB 135/144	0,54
10	58,50	175290	0,93	44,20	PCB149/118	8,84
11	59,98	146048	0,78	36,82	PCB134	7,36
12	60,88	40879	0,22	10,31	PCB 132	2,06
13	61,60	57390	3,04	14,47	PCB 153	2,89
14	63,07	57390	0,31	14,47	PCB141	2,89
15	63,97	545750	2,91	137,70	PCB179	27,54
16	64,66	366667	1,95	92,44	PCB138	18,49
17	67,05	161093	0,86	40,60	PCB187	8,12
18	67,68	147683	0,79	37,23	PCB183	7,45
19	69,69	149508	0,8	37,69	PCB174	7,54
20	70,20	92164	0,49	23,23	PCB177	4,65
21	70,74	34731	0,19	8,75	PCB171/156	1,75
22	73,15	433419	2,31	109,26	PCB180	21,85
23	76,30	178998	0,85	45,12	PCB170	9,02
24	77,83	56553	0,3	14,26	PCB199	2,85
25	78,50	78325	0,42	19,74	PCB203	3,95
26	81,67	29353	0,16	7,40	PCB195	1,48
27	84,22	83502	0,44	21,05	PCB194	4,21

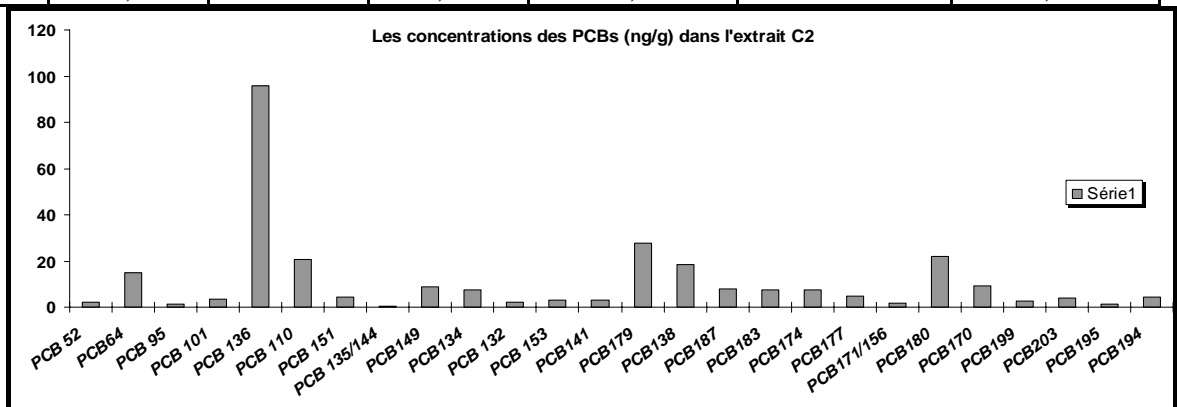
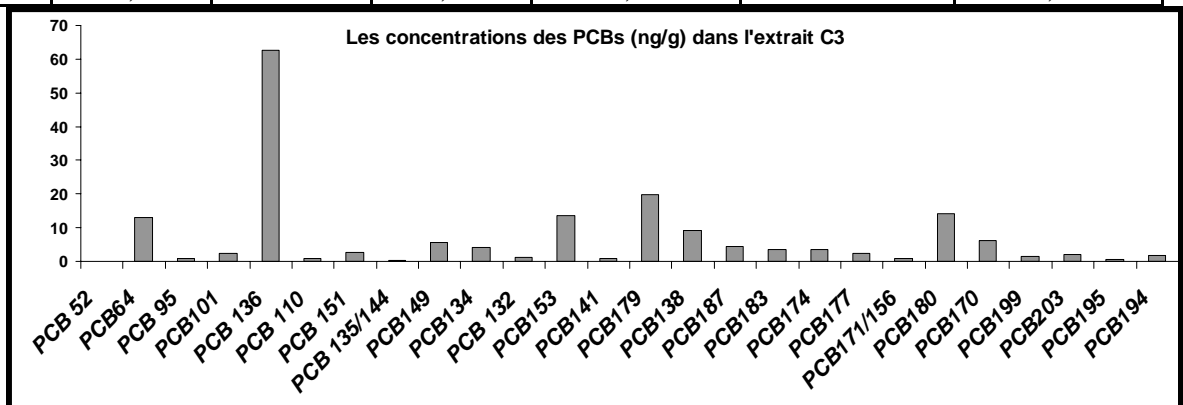


Tableau V_{C3} : Analyse qualitative et quantitative des PCBs dans l'extrait C3

Solvant : (dichlorométhane) Méthode : micro-onde

N° pic	t _R (min)	Surface du pic	% Aire de pic	Concentration (ng/ml)	Constituants	Concentration (ng/g de sol)
1	15,39	1804165	9,36	500	Dichlobenil	-----
2	41,70	1928	0,01	0,44	PCB 52	0,09
3	44,93	283577	1,47	64,97	PCB64	12,99
4	48,38	21671	0,11	4,97	PCB 95	0,99
5	51,32	51064	0,27	11,70	PCB101	2,34
6	54,58	1364104	7,08	312,41	PCB 136	62,48
7	55,45	16140	0,08	3,70	PCB 110	0,74
8	57,19	61104	0,32	13,99	PCB 151	2,80
9	57,63	5950	0,03	1,36	PCB 135/144	0,27
10	58,54	122823	0,64	28,14	PCB149/118	5,63
11	60,01	93127	0,48	21,33	PCB134	4,27
12	60,92	23012	0,12	5,27	PCB 132	1,05
13	61,65	296537	1,54	67,93	PCB153	13,59
14	63,08	19328	0,1	4,43	PCB141	0,89
15	64,01	433868	2,25	99,46	PCB179	19,89
16	64,74	200976	1,04	46,03	PCB138	9,21
17	67,08	99328	0,52	22,75	PCB187	4,55
18	67,69	75650	0,39	17,33	PCB183	3,47
19	69,71	77790	0,4	17,82	PCB174	3,56
20	70,22	50322	0,26	11,53	PCB177	2,31
21	70,76	19405	0,1	4,44	PCB171/156	0,89
22	73,16	310222	1,61	71,05	PCB180	14,21
23	74,88	132385	0,69	30,32	PCB170	6,06
24	77,82	29321	0,15	6,72	PCB199	1,34
25	78,48	42244	0,22	9,67	PCB203	1,93
26	81,70	14133	0,07	3,24	PCB195	0,65
27	84,25	37422	0,19	8,57	PCB194	1,71



Les chromatogrammes de ces extraits sont donnés dans les figures 6-1C, 6-2C, 6-3C.

Figure 6-1C : Chromatogramme de l'extrait C1 (hexane/dichlorométhane)

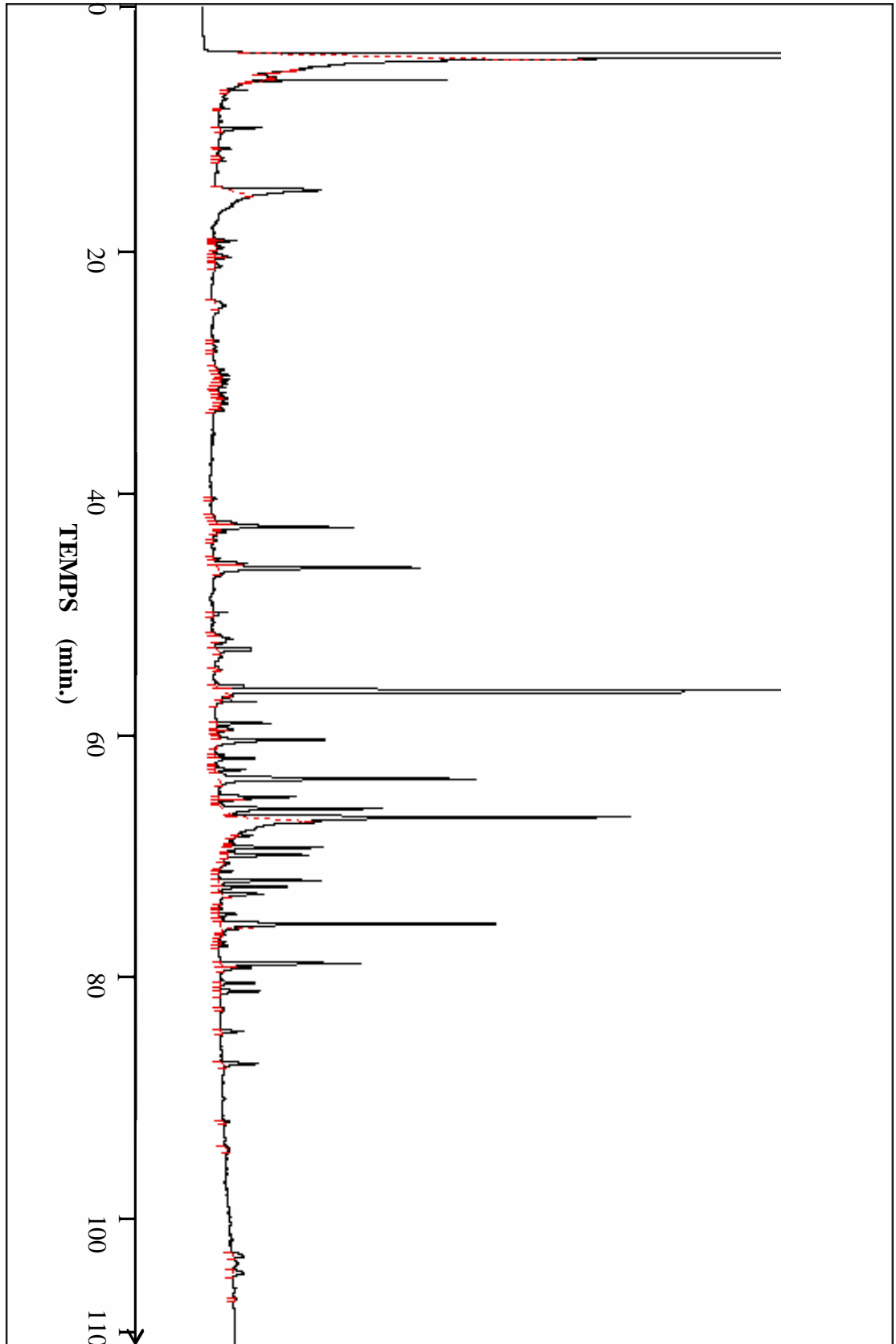


Figure 6- 2C : Chromatogramme de l'extrait C2 (hexane/acétone)

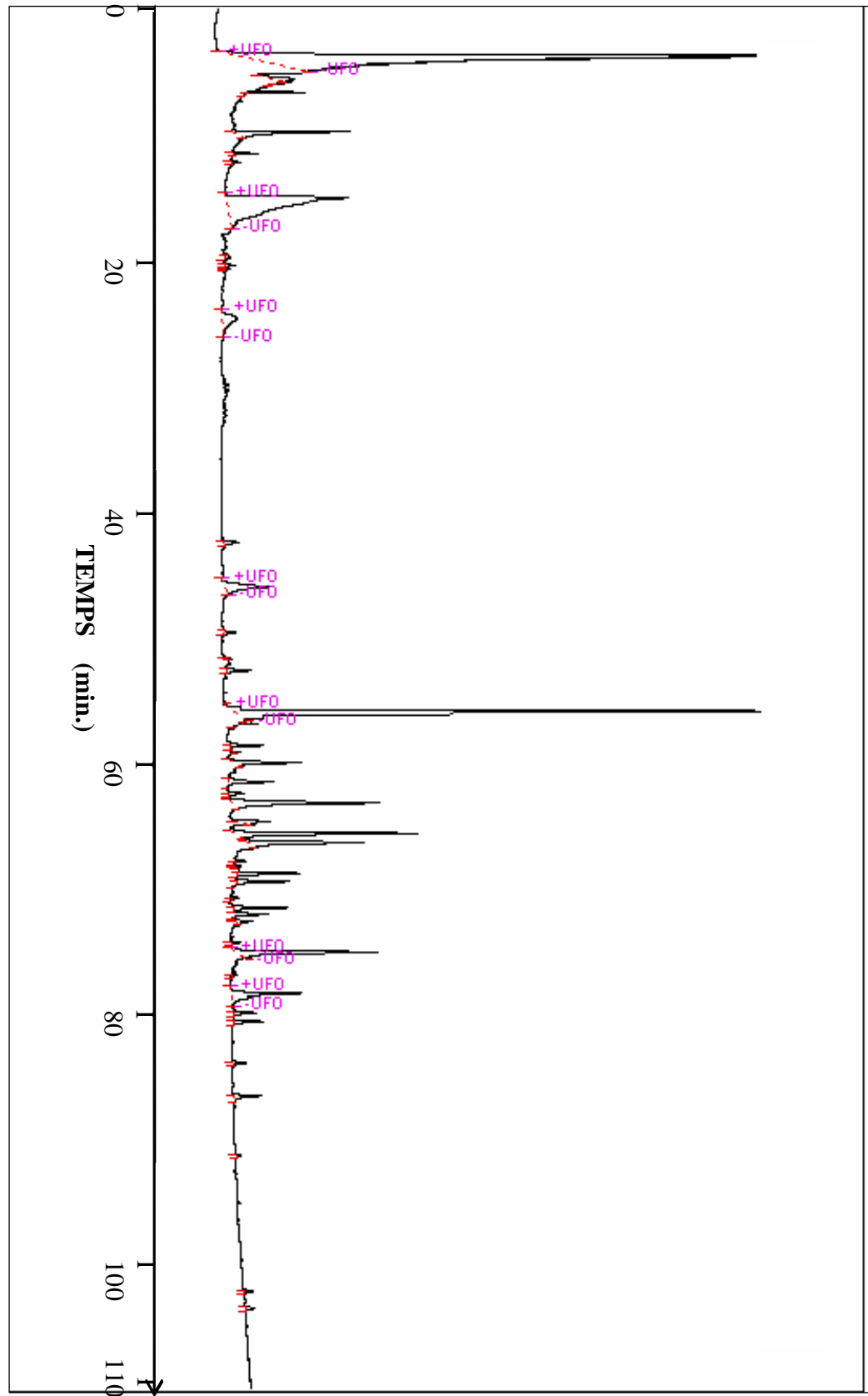
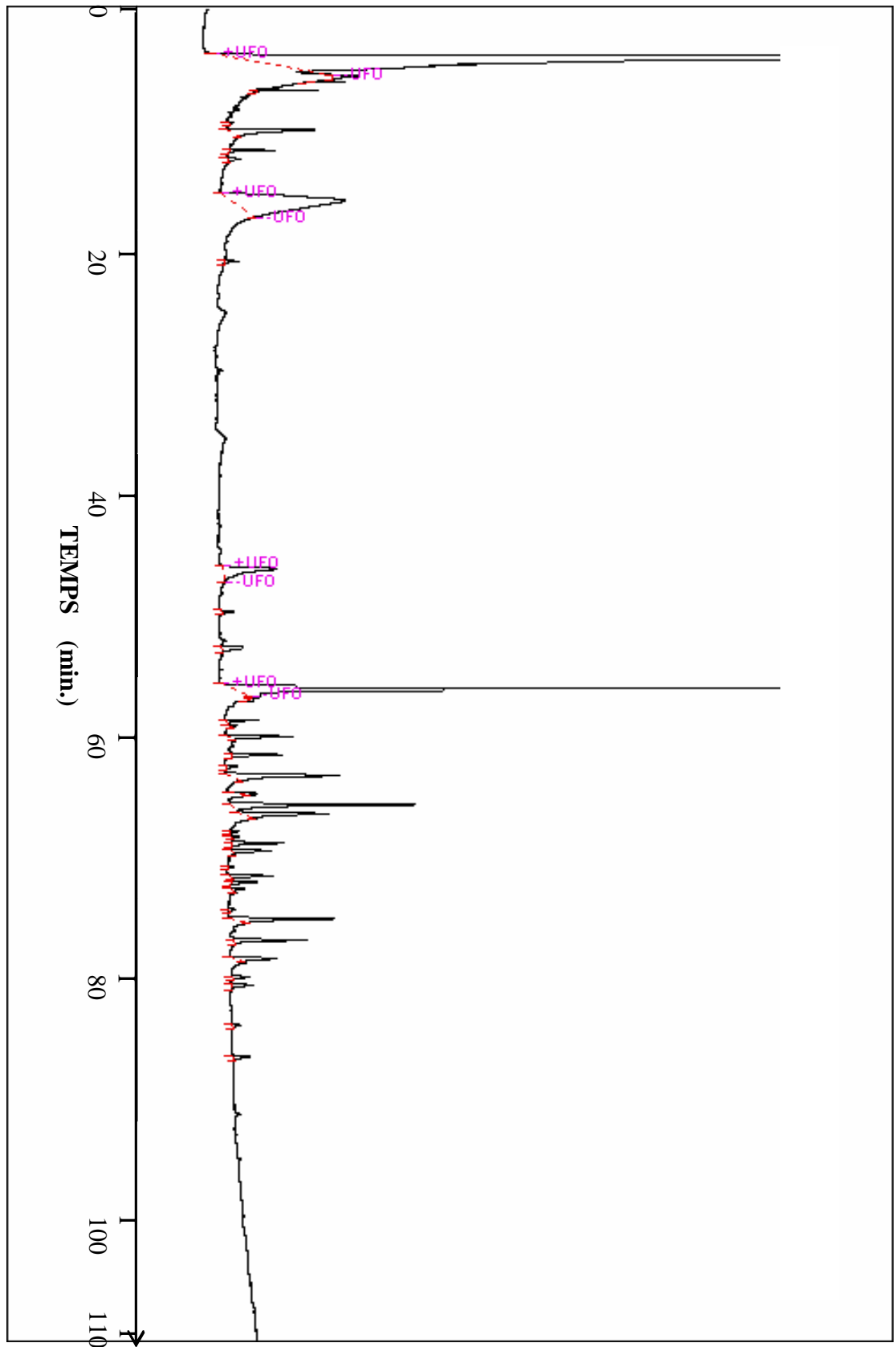


Figure 6-3C : Chromatogramme de l'extrait C3 (dichlorométhane)

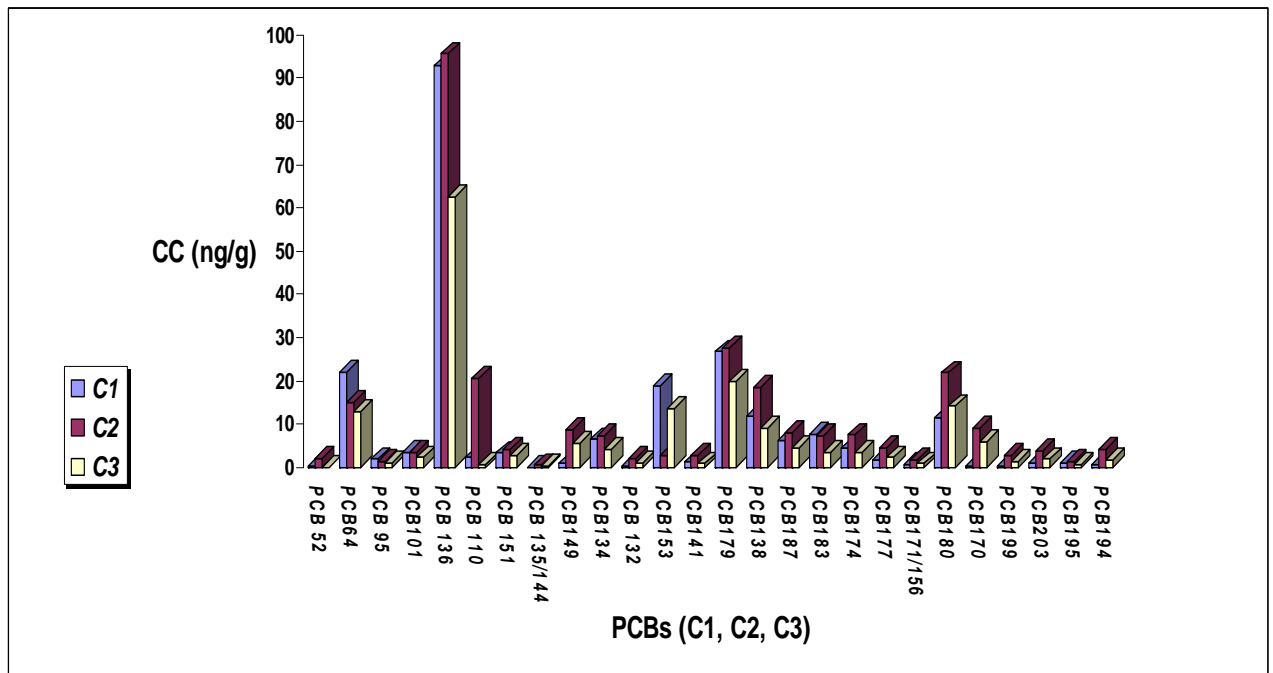


Nous avons regroupé dans le tableau V_{CT} les concentrations des PCBs totaux déterminés dans les extraits.

Tableau V_{CT} : Concentration des PCBs totaux dans les extraits C1, C2 et C3 obtenus par la méthode par micro-ondes

Extraits	Solvant de l'extraction	[PCBs] _{tot} (ng/g)	(%) de l'extraction
C1	hexane/dichloromethane (1/1)	229,42	22,94
C2	hexane/acétone (1/1)	286,31	28,63
C2	dichloromethane	177,91	17,79

Figure V_{CT} : Comparaison entre les concentrations de PCBs dans les extraits C1, C2 et C3 obtenus par la méthode micro-ondes



On remarque d'après cet histogramme que la plupart des congénères sont obtenus avec un taux de récupération supérieur par utilisation du mélange binaire hexane/acétone comme c'est le cas par exemple avec les PCB 52, PCB 136, PCB 110, PCB149, PCB 134, PCB 132, PCB 178, PCB 180 et PCB 187. Par contre, d'autres congénères sont obtenus en concentration supérieure avec le mélange hexane/dichlorométhane comme pour PCB 64, PCB 101, PCB 153, PCB 183.

V.2.6 Comparaison entre les trois méthodes d'extraction

Pour comparer les différentes techniques d'extraction mises en œuvre ainsi que les solvants utilisés, nous avons regroupé les résultats obtenus dans le tableau suivant.

Tableau V_D : Concentrations totales des PCBs dans les extraits obtenus par les trois méthodes d'extraction et avec les trois différents solvants

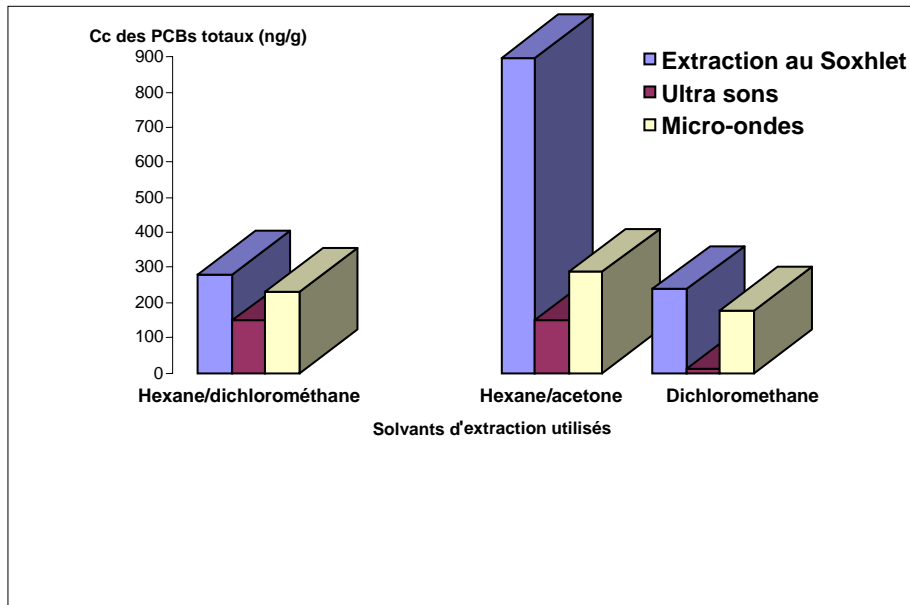
Solvant d'extraction	Concentration des PCBs totaux extraits par :		
	soxhlet	ultrasons	micro-ondes
hexane/dichlorométhane	281,49	148,22	229,42
hexane/acétone	899,16	151,43	286,31
dichlorométhane	237,38	9,85	177,91

Les principaux résultats obtenus pour les trois méthodes d'extraction sont consignés dans le tableau suivant :

Méthode d'extraction	micro-ondes	ultrasons	Soxhlet
Taux de récupération des PCBs (ng/g)	286,31	151,43	899,16
Quantité de solvant utilisé (ml)	30	60	200
Rapport (m / v)	0,33	0,16	0,05
Temps d'extraction (min)	10	30	360
Température d'extraction (°C)	----	25	43

Il apparaît que la méthode classique d'extraction au Soxhlet donne les meilleurs résultats que les deux autres techniques, du point de vue rendement en utilisant comme solvant le mélange binaire hexane/acétone.

Par contre on peut citer parmi les avantages de l'utilisation des micro-ondes, le temps d'extraction plus court, le volume réduit de solvant et une plus faible dépense en énergie, ce qui en fait une méthode intéressante du point de vue environnemental et économique.

Totaux dans les 9 extraits avec les 3 méthodes d'extraction différentes**V.2.7 Conclusion**

- Les résultats de l'analyse qualitative et quantitative ont permis de mettre en évidence les polychlorobiphényles présents dans les échantillons des sols contaminés. La comparaison des profils chromatographiques présentés dans les figures 1A, A2, A3, B1, B2, B3, C1, C2 et C3 montre une similitude remarquable dans la composition, mais avec des intensités de pics différentes. En tout, 24 congénères ont été détectés et identifiés dans les 9 extraits.
- Par ailleurs, le traitement des résultats de l'analyse quantitative nous a permis d'apprécier l'efficacité de chaque méthode. Bien que l'allure des chromatogrammes soit comparable, des différences notables sont observées entre les concentrations des divers PCBs extraits.
- Il apparaît clairement qu'il y a une différence remarquable des concentrations des PCBs totaux dans les extraits obtenus par la méthode de soxhlet. Cette différence est due au choix du solvant, par contre il n'y a pas beaucoup d'influence de ce dernier dans le cas d'utilisation des méthodes assistées par ultrasons ou micro-ondes.

- Le choix des solvants d'extraction est fait en fonction de différents paramètres (tels que la polarité, la volatilité, la température d'extraction, ...) et en tenant compte de plusieurs études qui ont porté sur ce point [1].
- Dans ce travail, le mélange hexane/acétone (1:1) donne des résultats satisfaisants (avec une concentration totale extraite en PCBs de 0,881 μ g/g). Comme l'ont signalé certains auteurs, bien que l'hexane soit un bon solvant des PCBs, l'addition d'un solvant polaire comme l'acétone facilite leur extraction car il pénètre mieux à l'intérieur de la matrice (sol).
- Un faible taux de récupération des solutés (PCBs) est remarqué lors de l'utilisation du dichlorométhane comme solvant d'extraction, ceci est dû au faible effet de solvatation de la matrice.
- La méthode la plus performante d'après notre étude est l'extraction par soxhlet avec le mélange hexane/acétone comme solvant d'extraction. Ce résultat est conforme avec ceux obtenus par d'autres travaux antérieurs ; cependant cette méthode nécessite une grande quantité de solvant et un temps d'extraction relativement plus long (6h). La faible polarité des PCBs permet ainsi d'expliquer les faibles rendements des méthodes assistées par ultrasons ou micro-ondes.

Chapitre VI :

La dépollution des sols pollués Par la phytodégradation

VI.1. Introduction

Le sol est la partie la plus superficielle de l'écorce terrestre, à l'interface entre géosphère, biosphère et atmosphère. Le sol est aussi, la couche de terre plus ou moins épaisse qui recouvre les roches et au sein de laquelle, les plantes plongent leurs racines pour se nourrir. En réalité, le sol est un microcosme où cohabitent, vivent et meurent des milliards d'habitants (végétaux, animaux, bactéries.....) souvent ignorés, mais essentiels au bon fonctionnement du sol. Deux siècles d'industrialisation souvent incontrôlée, d'agriculture intensive et d'activité urbaine ont apporté quantités de friches industrielles, de dépôts de déchets, de décharges et de sols pollués dans la plupart des pays industrialisés. Les sites ayant utilisé, produit ou généré des produits dangereux ou toxiques constituent autant de lieux potentiellement pollués [50].

Ces sites se répartissent en trois grandes catégories : les anciennes décharges, qui ont été utilisées sans respecter les règles techniques actuelles et dont le sous-sol inadapté a conduit à une pollution des eaux ; les dépôts de déchets, occasionnés par des faillites d'entreprises ou des pratiques frauduleuses d'importation ou d'élimination de déchets et enfin, les sols pollués par des retombées, des infiltrations ou des déversements de substances polluantes, liés à l'exploitation d'une installation industrielle ou à un accident de transport [51].

Le problème lié aux sites pollués réside dans leur impact potentiel sur l'écosystème et les organismes vivants (homme, faune, flore). Au-delà des atteintes sur la santé humaine, les sites pollués peuvent également perturber certaines fonctions du sol. Il est important de contrôler ces pollutions car les contaminants peuvent se disséminer et atteindre l'eau de surface par ruissellement, l'eau souterraine par infiltration et l'air par volatilisation.

VI.2. La pollution des sols

Un sol est pollué ou contaminé lorsqu'il contient des substances polluantes, nuisibles pour la santé humaine et pour l'environnement, et qui sont totalement intégrées dans sa structure à des concentrations supérieures à la concentration naturelle.

En dehors des usages industriels, l'utilisation généralisée des polluants, soit par les particuliers ou par des entreprises artisanales ou commerciales, entraîne une présence fréquente de ce type de substances dans les anciens dépôts de déchets, qu'ils soient

d'origine industrielle ou urbaine. Ces dépôts, de solvants ou de transformateurs, constituent une des sources de pollution localisées par ces composés.

- **Caractéristiques des substances polluantes**

Les caractéristiques (physiques, chimiques, biologiques) des substances polluantes conditionnent leur potentiel danger vis-à-vis des différentes cibles (homme, faune, flore, les sources en eau ...), leur comportement dans l'environnement (en particulier leur mobilité, leur persistance dans les milieux ...), mais aussi les possibilités d'application des différentes filières de décontaminations [52].

Les principaux polluants du sol sont : des hydrocarbures HPA , le Plomb, le Zinc, des Solvants Halogénés, le chrome , le cuivre , l'arsenic, le nickel, le cadmium des pesticides (PCB)

- **Conséquences de la pollution des sols:**

Les polluants du sol peuvent entraîner différentes maladies chez les humains, comme: les maladies osseuses , les maladies rénales, l'affectation du système nerveux, l'anémie, le botulisme, problèmes gastro, intestinal, et le tétanos. Ces risques ne sont pas immédiats, mais à moyen et à long terme lors d'une exposition de longue durée ces maladies apparaissent. Les eaux souterraines et superficielles ainsi que les écosystèmes sont les plus exposées aux effets néfastes des polluants présents dans le sol et ce à court et moyen terme [53].

VI.3. Dépollution des sols contaminés

VI.3.1. Généralités

La dépollution des sols ou décontamination des sols consiste principalement à rendre le sol et le sous-sol d'une zone apte à un nouvel usage industriel ou un usage résidentiel, voire dans les cas extrêmes apte à un retour à la nature ou à un usage agricole, après qu'il ait été pollué par une activité ou un accident industriel.

La dépollution peut être définie comme étant les interventions pouvant rendre le site de nouveau propre à tout usage. Dans d'autres cas, les travaux permettront simplement de limiter à son plus faible niveau l'impact créé par le site sur son environnement. Il conviendra alors de veiller durablement à son affectation.

Dans la plupart des méthodes de dépollution, il n'existe pas une technique exclusive utilisable dans toutes les formes de pollutions. La solution préconisée est souvent une combinaison de plusieurs techniques qui doivent être choisies en fonction de certains

paramètres comme: -la nature du sol et des polluants - le taux de dépollution souhaité - les délais du traitement - les espaces - le coût.

Les principales méthodes classiques de dépollution sont les techniques thermiques ; les techniques physico-chimiques et les techniques biologiques.

VI.3.2. La phytoremédiation

La réhabilitation des sites pollués par les techniques classiques sont coûteuses et ne répondent pas toujours à un processus viable. Les récentes technologies envisagées pour la dépollution des sols sont basées sur l'utilisation de voies biologiques, comme les micro-organismes et/ou les plantes. Ces méthodes devraient réduire nettement les coûts et les dommages pour l'environnement. De plus, elles sont parfois plus simples à mettre en place même sur de grandes surfaces. L'apport de nouvelles technologies moins coûteuses et plus écologiques ont été envisagées comme les bio-procédés « bioremédiation, phytoremédiation » qui permettent de préserver et de restaurer la fertilité des sols en tenant compte de la protection des écosystèmes [54].

La phytoremédiation vient du préfixe Grec « *phyto* » qui signifie plante et du mot Latin « *remidium* » qui veut dire corriger ou enlever un mal. Dans le sol, le mal pourrait être les contaminants tels que les dissolvants organiques, les métaux lourds, les pesticides ou les radionucléides.

Progressivement, l'homme a appris à utiliser les plantes pour se nourrir, se vêtir, se soigner ou embellir son cadre de vie. Il découvre aujourd'hui qu'elles peuvent aussi l'aider à nettoyer et à restaurer des sites dégradés ou pollués (carrières, mines, sites industriels...).

La phytoremédiation est en phase de développement depuis une dizaine d'années. Des recherches ont montré que certaines plantes nommées hyperaccumulatrices sont capables d'accumuler jusqu'à 1,5% de leur poids sec dans leurs parties aériennes en polluants aussi variés que les métaux lourds, les produits pétroliers et les composés chlorés. Les plantes sont capables d'absorber, d'accumuler et de dégrader des polluants organiques. La phytodégradation est l'accélération de la dégradation des composés organiques polluants (hydrocarbures, pesticides, explosifs...) en présence de plantes. Cette dégradation peut avoir lieu soit hors de la plante, grâce à l'activité des micro-organismes présents dans l'environnement des racines (rhizosphère), soit dans la plante après absorption du composé puis dégradation dans les cellules. La phytodégradation désigne le

processus de destruction de polluants organiques par l'intermédiaire de processus métaboliques des plantes [55].

Deux autres procédés sont utilisés dans la lutte contre la pollution des sols : la phytodégradation et la phytostabilisation. Dans les deux cas, on emploie des plantes capables de se développer dans des sols fortement pollués, là où les autres n'ont aucune chance de survie. Des plantes favorisent l'activité des micro-organismes dépolluants ou éliminent elles-mêmes les composés nocifs. C'est la phytodégradation. Le maïs est ainsi capable de dégrader les hydrocarbures dans la partie du sol pénétrée par ses racines. Quant à la phytostabilisation, son principe repose sur le confinement de la pollution. L'utilisation de végétaux aptes à éviter l'érosion des sols limite en effet la diffusion des éléments toxiques.

L'utilisation des plantes pour dépolluer les sites contaminés par des PCBs est une technique qui présenterait de nombreux atouts, tant au plan économique qu'environnemental. Diverses études ont déjà permis d'explorer la capacité des plantes à accumuler les hydrocarbures, à les dégrader ou même à dépolluer des sites contaminés. La phytodépollution est une méthode envisagée pour dépolluer des sols contaminés par des polluants organiques difficilement biodégradables tel que les PCBs.

Nous avons étudié dans ce travail, les capacités d'une plante agronomique à se développer sur des sols contaminés et à extraire, absorber, accumuler, transformer ou dégrader ces polluants en reconstituant les sols contaminés. Les critères pour mesurer l'efficacité d'une plante à dépolluer des sols contaminés sont sa capacité à croître sur le sol contaminé et sa capacité à absorber de grandes quantités de polluants, voire à les dégrader. Nous avons donc étudié une plante : la lentille comme plante test dans un sol pollué par des PCBs, en raison de sa sensibilité aux facteurs externes et de son cycle végétatif court, ce qui nous a permis d'obtenir des résultats en des temps relativement courts.

Pour cela notre étude comprend deux parties:

La première partie consiste à planter les graines de lentille, d'observer l'effet de la phytodégradation sur la contamination, sur la croissance de la plante et sur la population microbienne du sol. La deuxième partie consiste à extraire par soxhlet les PCBs contenus dans le sol après la floraison de la lentille et de les analyser par CG-ECD.

VI.4. Partie I : La phytodégradation

VI.4.1. Préparation des sols

Nous avons préparé 3 boîtes contenant chacune 150 grammes de sol agricole, rugueux et rougeâtre. C'est un sol adéquat à la plantation des grains de lentille.

Les boîtes préparées sont réparties de la manière suivante :

- Deux boîtes contiennent un sol pollué par 100 µl d'askarel chacune.
- Une boîte contient un sol non pollué (sol témoin).

VI.4.2. Croissance de la lentille

Les grains de lentille sont mis en pré-germination dans du coton imprégné d'eau. Après 5 à 6 jours les grains sont repiqués dans les sols à raison de trois (3) grains par pot. Les pots sont irrigués à l'eau courante. Les observations sont notées tous les trois (3) jours portant : sur la couleur des feuilles, leur taille et l'état général de la plante.

VI.4.3. Résultats
















Les résultats sur 30 jours sont regroupés dans le tableau VI-1. Le contrôle biologique a été effectué à la fin de l'expérience. Le tableau VI-1 nous montre que le sol témoin qui ne contient pas de PCBs a donné une croissance normale de la lentille. La longueur de la tige de cette plante a atteint 16 cm au bout des 30 jours. La forme et la couleur des feuilles de cette plante indiquent son très bon état physiologique.

Pour les sols pollués, la longueur des tiges a atteint des longueurs de 20 et 21 cm et un bon état physiologique. Nous pouvons remarquer que les 2 plants de lentille cultivée dans les sols contenant des PCBs donnent de meilleurs résultats figure 1. Les photos (Figure 7-2) montrent les différentes évolutions des plants de lentilles suivants les sols.

La comparaison d'un sol témoin, dépourvu PCBs, et du même sol additionné d'askarel, montre une différence de croissance des populations microbiennes. Dans le sol témoin, la population de microorganismes est stable. Dans le sol contenant des PCBs, on note une période de forte croissance, au cours de laquelle les microorganismes sont capables d'assimiler les produits de la dégradation des PCBs. (figure 7-1)

En parallèle à ce travail, nous avons utilisé la phytodégradation sur des sols pollués par des HPA dans ce cas des feuilles de cyprès et/ou de tabac sont mélangées aux sols. Nous avons pu constater que les graines de lentilles ou celles de concombre poussent correctement dans ces sols. Les mêmes constatations sont observées dans la germination et la floraison ainsi que dans la microbiologie des sols.

Tableau VI-1 : Sols pollués par Polychlorobiphényles

Sols pollués par Polychlorobiphényles							
Jour	Critères	Témoin		Pot 1		Pot 2	
05j	L'état	Plantes de très bon état		Plantes de très bon état		Plantes de très bon état	
	couleur	Vert foncé		Vert foncé		Vert foncé	
	taille	5cm		8cm		9cm	
10j	L'état	Plantes de très bon état		Plantes de très bon état		Plantes de très bon état	
	couleur	Vert foncé		Vert foncé		Vert foncé	
	taille	9cm		12cm		12cm	
15j	L'état	Plantes de très bon état		Plantes de très bon état		Plantes de très bon état	
	couleur	Vert foncé		Vert foncé		Vert foncé	
	taille	13cm		15.5cm		15cm	
25j	L'etat	Plantes de très bon état		Plantes de très bon état		Plantes de très bon état	
	couleur	Vert foncé		Vert foncé		Vert foncé	
	taille	14cm		17cm		18cm	
30j	L'etat	Plantes de très bon état		Plantes de très bon état		Plantes de très bon état	
	couleur	Vert foncé		Vert foncé		Vert foncé	
	taille	16cm		20cm		21cm	

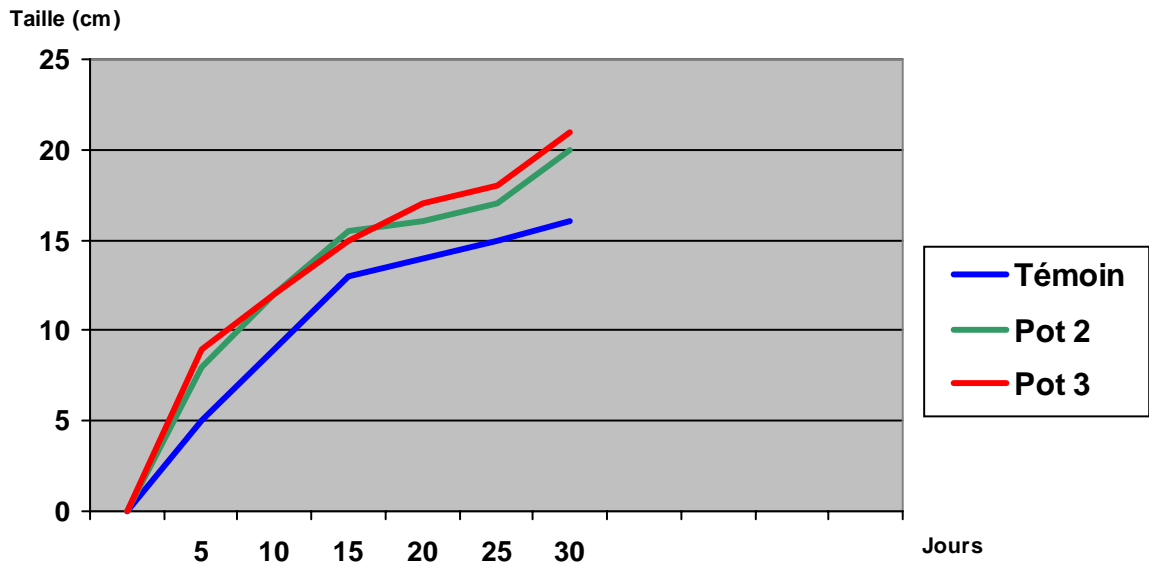


Figure 7-1: Croissance des plants de lentille sur les sols respectivement : témoin et les 2 sols contaminés par les PCBs

Figure 7-2 : les photos des plants après 30 jours de culture.

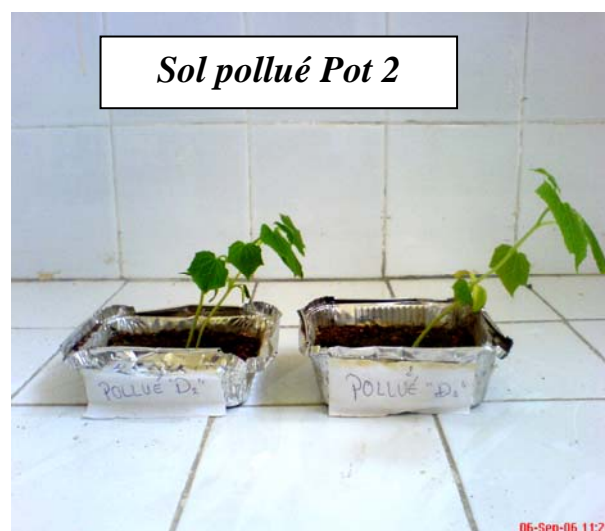
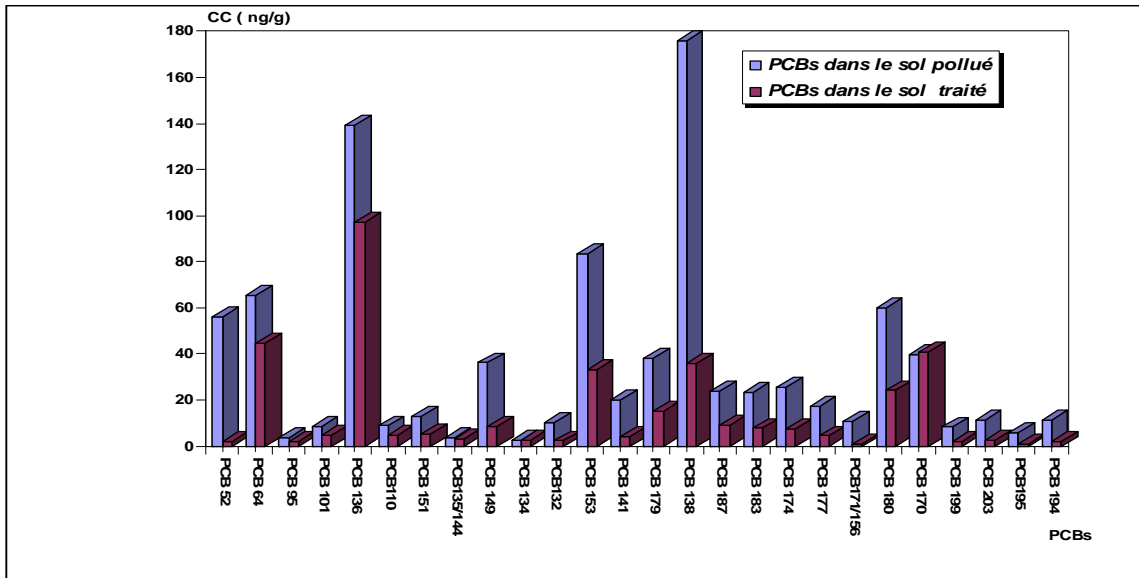


Tableau VI-2: Analyse quantitative des PCBs dans le sol traité par phytodégradation et comparaison des concentrations des PCBs dans les deux échantillons avant et après le traitement

N° pic	t _R (min)	constituant	Concentration (ng/g) Dans sol pollué	Concentration (ng/g) Dans sol traité
1	14,917	PCB 52	56,08	1,89
2	38,994	PCB 64	65,18	44,77
3	42,083	PCB 95	3,49	1,69
4	45,732	PCB 101	8,28	4,48
5	48,547	PCB 136	138,97	97,25
6	51,82	PCB110	8,79	4,82
7	52,635	PCB 151	12,76	5,37
8	54,346	PCB135/144	3,60	3,03
9	54,91	PCB 149/118	36,12	8,28
10	55,664	PCB 134	2,30	2,50
11	57,13	PCB132	10,29	2,21
12	57,991	PCB 153	83,28	33,33
13	58,728	PCB 141	19,78	4,28
14	60,149	PCB 179	38,10	14,85
15	61,117	PCB 138	175,95	35,83
16	61,756	PCB 187	23,85	8,90
17	64,106	PCB 183	23,01	7,69
18	64,712	PCB 174	25,36	7,42
19	66,73	PCB 177	17,35	4,39
20	67,215	PCB171/156	10,92	1,03
21	67,758	PCB 180	59,73	24,09
22	70,131	PCB 170	39,83	39,82
23	72,108	PCB 199	8,20	1,80
24	74,801	PCB 203	11,20	2,49
25	75,456	PCB195	5,60	0,67
26	78,613	PCB 194	11,01	2,17
27	81,149	Cc PCBs Tot	899,16	378,78

L'histogramme 3 représente la comparaison entre les concentrations des PCBs. Nous pouvons remarquer une diminution des concentrations des congénères PCBs après la floraison de la plante utilisée. Dans le cas de notre étude, une dégradation partielle des polluants a été observée par la voie biologique (phytodégradation)

Histogramme 3: Les concentrations des PCBs dans le sol contaminé avant le traitement et le sol après le traitement



- D'après l'analyse qualitative et quantitative effectuée sur les deux échantillons (sol pollué et sol traité), nous avons remarqué la diminution la concentration total des PCBs dans le sol traité par la phytodégradation, (899,16 ng/g dans l'extrait de sol pollué et 378,78 dans le sol traité)
- D'après le chromatogramme 2 (fig 7-4) du sol traité une zone de composés chlorés apparaît sur le chromatogramme nous pensons que ces composés sont des chlorobenzènes. Cette dégradation est due certainement à la phytodégradation. des PCBs.
- Une remarquable diminution de concentration est observée pour les congénères PCB 136, PCB 149, PCB153, PCB 141, PCB 138, PCB171/156, PCB180, on peut noter sur les chromatogrammes la dégradation forte du PCB 52, ce qui montre l'efficacité de la technique de phytodégradation pour dépolluer un sol contaminé par des PCBs.

VI.7. Conclusion

Dans notre étude nous avons utilisé la lentille comme plante test, nous avons pu constater que la plante choisie a un effet dépolluant. Les plants de lentille sont dans certains cas bien développés et présentent une taille et une couleur semblable à celle du sol témoin.

L'analyse par CG-ECD avant et après le traitement, montre que la concentration des PCBs diminue et que certains PCBs disparaissent totalement.

Conclusion Générale

Bien que la production et l'usage répandu des polychlorobiphényles (PCBs) soient bannis dans les pays industrialisés depuis plus de vingt ans, la contamination des sols et des sédiments ainsi que les huiles toxiques encore entreposées restent toujours des problèmes environnementaux majeurs. Les PCBs étaient produits de façon industrielle par chloration directe du biphényle. Cette réaction étant non spécifique, elle peut théoriquement produire 209 congénères de PCBs différents selon le nombre (1 à 10) et la position des substituant chlores incorporés sur le noyau biphényle. Environ 450 000 tonnes sont aujourd'hui encore en usage ou se trouvent dans des sites d'enfouissement (Reineke et Knacknuss, 1988).

Dans ce travail, l'objectif visé est d'étudier la pollution des sols par des PCBs. Ce travail a contribué à une meilleure connaissance des congénères organochlorés. Différentes techniques d'extractions ont été présentées dans ce manuscrit. Nous avons montré que l'extraction par la méthode soxhlet de PCBs dans un sol contaminé donnait de meilleurs résultats que les méthodes par ultra son ou celle par micro onde. Cependant le temps d'analyse était plus important dans le cas de la méthode soxhlet.

Pour chaque méthodes d'extraction nous avons utilisé trois mélanges de solvants de polarité différente, suivants les résultats obtenus nous avons retenu le mélange Hexane /acétone de polarité 2,6. Ce mélange nous a donné les meilleures récupérations de PCBs.

Depuis près de deux décennies, la méthode à haute résolution la plus utilisée, et qui permet d'identifier les différents congénères des PCBs, est la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire. Dans cette méthode, un produit étalon préalablement caractérisé est utilisé. Le temps de rétention et la hauteur du pic de l'étalon permettent d'identifier respectivement le congénère et sa concentration. Parmi les différents solutés testés nous avons retenu le dichlorobényl comme étalon interne pour nos analyses par CG-ECD.

L'huile askarel utilisée dans ce travail a été obtenue d'un transformateur hors d'usage de la société SONELGAZ. La composition chimique de cette l'huile a été réalisées par deux techniques GC-ECD et GC-MS. Les résultats obtenus nous ont incités à prendre comme mélange de référence : le dichlorobényl et huile askarel.

Avec ce mélange nous avons pu quantifier les concentrations des congénères des PCBs dans les sols contaminés.

Les chromatogrammes des 4 mélanges Arochlors présentent la même allure que les produits standard. Nous avons identifié dans notre travail 73 PCBs dans les différents Arochlors.

Le dépouillement des spectres de masses a permis de confirmer le degré de substitution des PCBs. Les résultats que nous avons obtenus dans les analyses qualitatives et quantitatives sur les sols pollués par Askarel montrent qu'il y a une différence importante des concentrations des PCBs totaux dans les extraits obtenus par la méthode soxhlet et du mélange de solvants d'extraction : hexane / acétone.

L'utilisation des végétaux supérieurs a un double intérêt : en plus de leur action directe sur la dépollution des sols, ils permettent de créer un environnement physico-chimique favorable au développement de la microflore tellurique (bactéries et champignons) capable de désintoxiquer les polluants présents dans les sols. Le but de la phytoremédiation est donc de dépolluer et de réhabiliter les sols pour une utilisation agricole. Le comportement d'une gamme d'espèces végétales, en réponse à la contamination des sols par des polluants (comme le maïs, la laitue) a été établi. Ce sont des plantes hyperaccumulatrices,

Les plantes utilisées pour la phytoremédiation doivent avoir une croissance normale dans un sol contaminé. Elles doivent être faciles à planter, à reproduire et capables d'acculer le polluant sans contaminer la chaîne alimentaire. Pour sélectionner les espèces utilisées pour la phytoremédiation, il faut d'abord définir la morphologie, la physiologie et le type de communauté microbienne.

Les résultats que nous avons obtenus en utilisant la lentille comme plante pour la phytodégradation, démontrent que cette plante a un caractère important dans la dégradation des PCB et de l'efficacité technique de la phytodégradation.

Ce travail ouvre diverses perspectives de recherche, nos travaux ultérieurs seront orientés vers les domaines d'essais en plein champ. Ils devraient être effectués pour confirmer l'avantage de la phytoextraction pour éliminer les polluants organiques sans altérer les fonctions alimentaires des sols.

Dans le prolongement de ce travail l'optimisation du procédé constitue maintenant une priorité, s'appuyant notamment sur la modélisation de la culture.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] A. M. Cicero, E. Pietrantonio, G. Romanelli, A. Di Muccio, *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, (2000), vol 65, 307-313.
- [2] T. Chekol, L.R. Vough, R.L. Chaney, *Environment International*. (2004), vol 30, 799-804.
- [3] M. Emin Aydin, Ali Tor, S. Ozcan, *Analytica Chimica Acta*, (2006), vol 577: 232-237
- [4] Mitchell D. Erickson *Analytical Chemistry of PCBs*, Second Edition, CRC Press, Lewis Publisher, New York (1997).
- [5] Documents du BRGM298, Guide Méthodologique Pour l'analyse Des Sols Pollués, Editions BRGM (2001).
- [6] S. Sporning, S. Bowadt, B. Svensmark, E. Björklund, *Journal of Chromatography A*, (2005), Vol 1090 : 1-9.
- [7] Daniel A. Vallero, *Environmental Contaminants: Assessment And Control*, Elsevier Academic Press (2004).
- [8] Roger M. Smith, *Handbook of analytical separations, Volume 3 environmental analysis*, Wolfgang Kleibohmer, Germany, (2001).
- [9] Simon A. Roelens, Veerle Beck, Johan Maervoet, Goele Aerts, Geert E. Reyns, Paul Schepens, Veerle M. Darras, *General and Comparative Endocrinology*, (2005), vol 143 : 1-9.
- [10] Réévaluation des risques toxicologiques des biphenyles polychlores, Institut national de santé publique du Québec, (2006).
- [11] Massahiko Numata, Takashi Yarita, Yoshie Aoyagi, and Akiko Takatsu, *Analytical Sciences*, (2004), vol 20: 793-798.
- [12] Josée Losier, Thèse de la Maîtrise es sciences en Chimie, Faculté des sciences Département de chimie et de biochimie Université de Moncton, (1999).
- [13] M. Puttmann, F. Oesch, L.M. Robertson, *Chemosphere*, vol.15 : 2061-2064 (1986)
- [14] Mikael Harju, Anders Bergman, Mats Olsson, Anna Roos, Peter Haglund, *Journal of Chromatography A*, (2003), vol 1019 : 127-142.
- [15] Marie Elisabeth Lucchesi, Thèse de Doctorat, Faculté des Science et Technologies, Université de la Réunion, (2005).
- [16] Conférence des Parties à la Convention de Bâle sur le contrôle des mouvements transfrontières de déchets dangereux et de leur élimination, Septième réunion, Genève, (octobre 2004).
- [17] Newman, C.N., and M.A. Unger, *Fundamentals of Ecotoxicology 2nd Ed.*, Lewis Publishers, (2003).
- [18] Programme des Nations unies sur l'environnement, (1999-2001).

- [19] Documents D'orientation des discisions, Polychlorobiphényles, Programme des Nations Unies pour l'environnement, Rome – Genève (1992).
- [20] Sandra R. Rissato, Ma'rio S. Galhiane et all, *Chemosphere*, (2006), vol 65 : 1949-1958
Tronczyński, Catherine Munschy, Karine Moisan
- [21] Les contaminants organiques qui laissent des traces : sources, transport et devenir.
ISBN 2-84433-028-2 Programme Seine-Aval ISBN 2-84433-029-0 / Dépôt légal 4e trimestre (1999).
- [22] Paul J. Kostyniak, Larry G. Hansen, John J. Widholm, Rich D. Fitzpatrick, James R. Olson, Jennifer L. Helferich, Kyung Ho Kim, Helen J. K. Sable, Rich F. Seegal, Isaac N. Pessah, and Susan L. Schantz, *Toxicological Sciences*, (2005),88(2) : 400-411.
- [23] Geneviée Labbé, Thèse de Maître ès sciences (MSc.), Département de Biochimie et De Microbiologie, Université Laval, (2000).
- [24] Farid E. Ahmed , *Trends in Analytical Chemistry*, (2003), Vol 22 : 170-185.
- [25] C. Charlier, G. Plomteux, *Annales de Biologie Clinique*, (2002),Vol: 60 : 37-46.
- [26] H.M.Mcnair, J.M.Miller, Basic Gas Chromatography, techniques in analytical chemistry, john wiley and sons, (1998).
- [27] Marvin C. McMaster , GC/MS A Practical User's Guide ,second edition, John wiley and sons,(2008).
- [28] Hakan wingfors, Pollutant profiles as tools for characterisation of environmental exposure, Department of Chemistry, Environmental Chemistry, umea university, Sweden (2004).
- [29] J.D. Berset, M. Ejem, R. Holzer, P. Lischer, *Anal. Chim. Acta* 383 -263 (1999).
- [30] F. Philippe Deveau, Thèse de la Maîtrise es sciences en Chimie, Département de Chimie et Biochimie Faculté des Sciences, Université de Moncton , (1998).
- [31] Extraction Methods for Environmental Analysis, Johan R. Dean, John Wiley & Sons, England (1998).
- [32] A. Pastor, E. Vázquez, R. Ciscar, M. de la Guardia, *Analytica chimica*, (1997), vol 344: 241-249.
- [33] Saro Jayaraman, Richard J. Pruell, Richard McKinney, *Chemosphere*, (2001),vol 44: 181-191.
- [34] M.O. punin Crespo, M.A. Lage Yusty, *Chemosphere*, (2005), vol 59: 1407-1413.
- [35] M. Michele Schantz, S Bøwadt, A. Bruce, Jr. Benner, A. Stephen Wise,B. Steven Hawthorne , *Journal of Chromatography A* , (1998), Vol 816: 213-220.
- [36] Olatz Zuloaga, Nestor Etxebarria, Luis A. Fernandez, Juan M. Madariaga, *Talanta*, (1999), vol 50: 345-357.

- [37] Francesca Borghini, Joan O. Grimalt, Juan C. Sanchez-Hernandez, Ricardo Barra, Carlos J. Torres Garcia, Silvano Focardi, *Environmental Pollution*, (2005), vol 136 : 253-266.
- [38] J.Parera, F.J. Santos, M.T. Galceran, *Journal of chromatography A*, (2004), vol 1046: 19-26.
- [39] Sediment Extraction Procedures for PCB Analysis (USEPA SW-846 Method 3545), (2002).
- [40] M Elena Alvarez Pineiro, Jesus Simal Lazono, M Asuncion Lage Yusty, *Talanta*, (1996), vol 43: 487-491.
- [41] George M. Frame, Robert E. Wagner, James C. Camahan, John F. Brown, Jr., Ralph J. May Lynn A. Smullen, and Donna L. Bedard , *Chemosphere*, (1996), vol 33: 603-623.
- [42] Héctor Alfredo Robles Martinez, German Cuevas Rodriguez, Daniel Hernandez Castillo, *J.Mex.Chem.Soc*, (2005), vol 49 : 263-270.
- [43] Dimitra A. Lambropoulou, Ioannis K. Konstantinou, Triantafyllos A. Albanis, *Journal of Chromatography A*, (2006), vol 1124 : 97-105.
- [44] Fusheng sun, David Littlejohn, Mark David Gibson, *Analytica Chimica Acta*, (1998), vol 364: 1-11.
- [45] Y.F. Song, B.M. Wilke, X.Y. Song, P. Gong, Q.X. Zhou, G.F. Yang, *Chemosphere*, (2006), vol 65: 1859-1868.
- [46] C. Gonzalez-Barros, M. E. Alvarez Pineiro, J. Simal Lozano, M. A. Lage Yusty, *Chromatographia*, (1996), vol 43 : 398-400.
- [47] E.A. Mamontova, E.N. Tarasova, A.A. Mamontov, M.I. Kuzmin, M.S. McLachlan, M.Lu. Khomutova, *Chemosphere*, (2007), vol 67: 71-78.
- [48] Mauro Fringani, Rossano P., Luca G. B., Cu N. H., Roberta Z., Sonia A., Ivo M., *Organohalogen Compounds*, (2004), vol 66 : 3657-3663.
- [49] Yifei Sun, Masaki Takaoka, Nobuo Takeda, Tadao Matsumoto, Kazuyuki Oshita , *Journal of Hazardous Materials*, (2006), vol A137: 106–112.
- [50] Morel J.L., Sedogo M., Jacquin F. *Science du Sol*, (1977), vol 3:157-166 .
- [51] Morel J.L., Guckert A., Chavanon M., Mench M., *Acta Oecologica, Oecologia Plantarum*, (1983), vol 4 : 363-376 .
- [52] Chaîneau C.H., Morel J.L., Oudot J., *Environmental Science & Technology*, (1995), Vol 29 : 1615-1621.
- [53] Chaîneau C.H., Morel J.L., Oudot J, *journal of Environmental Quality*, (1996), Vol 25, 858-867.
- [54] Anderson T.A., Kruger E.L., Coasts J.R., *Chemosphere*, (1994), vol 28: 1551-1557.
- [55] Arthur E.L., Rice P.J., Anderson T. A., Baladi S.M., Henderson K. L. D. , Coats J. R., *Critical Reviews in Plant Sciences* , (2005), vol 24: 109-122.

- [56] Zappi M.E., Fredrickson H.L., Sprecher S.L., Larson S.L., Ochman M., Screening of aquatic and wetland species for phytoremediation of explosives-contaminated groundwater from the Iowa army ammunition plant. (1997)