



# CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

*Santé et Environnement,  
2<sup>ème</sup> année*

*Par Fadwa Jbeily &  
Ghaydaa Taha*



## POLLUTION ORGANIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT



- La pollution organique est un type de pollution chimique provoquée par les polluants carbonés.
- Une des causes majeures de la dégradation de la qualité des écosystèmes provient de l'utilisation intensive et de l'occurrence de polluants organiques persistants dans l'environnement.

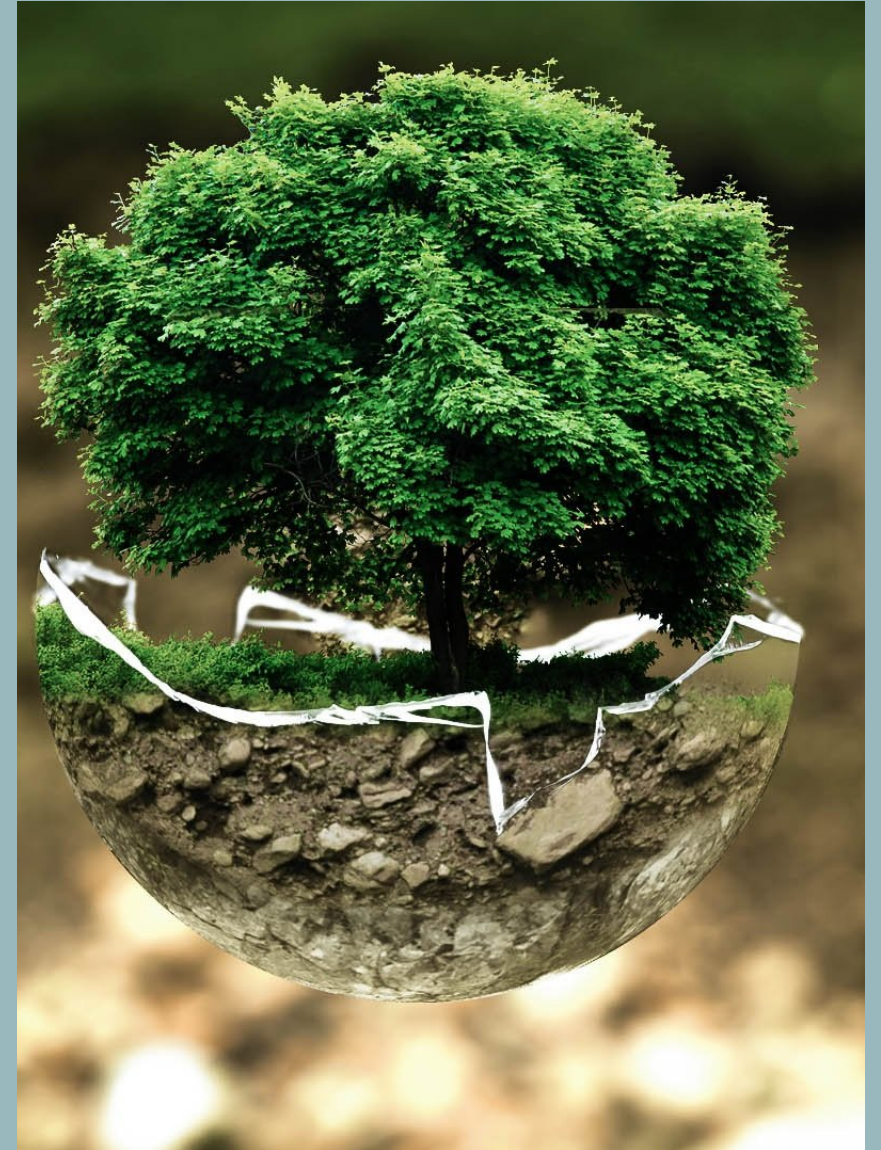
# L'ANALYSE EN CHIMIE ENVIRONNEMENTALE



La chimie environnementale comprend deux aspects complémentaires :

- L'analyse chimique proprement dite fournit des informations concernant l'identification des polluants dans le milieu concerné, leurs propriétés physico-chimiques et biologiques, leurs niveaux de concentration...
- L'écotoxicologie concerne les impacts de ces contaminants et leurs niveaux de pollution sur l'écosystème et la santé humaine.
- Afin d'appliquer les méthodes d'analyse à l'environnement, on définit une stratégie intégrée et globale de l'analyse en chimie environnementale.

- La **chimie environnementale** peut être définie comme l'étude des sources, réactions, du transport, des impacts et du devenir des produits chimiques dans les écosystèmes. ... La **chimie environnementale** traite des réactions, de la destinée, des mouvements et des sources des produits chimiques dans l'air, l'eau et le sol



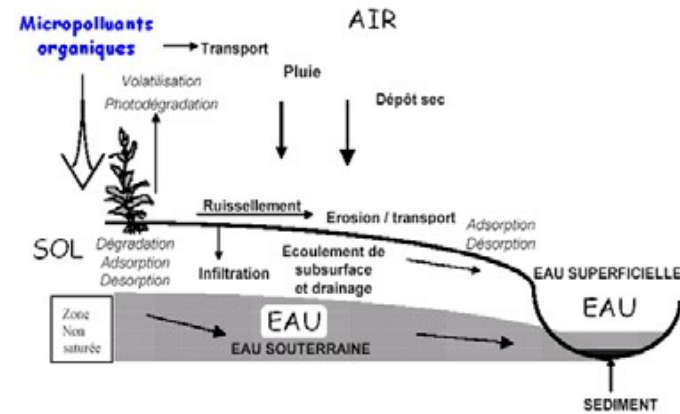
Glossaire	
APCI	« atmospheric pression chemical ionization » : ionisation chimique à pression atmosphérique
CG	chromatographie gazeuse
CLHP	chromatographie liquide haute performance
COV	composés organiques volatils
ECD	« electron capture detection » : détecteur à capture d'électrons
ELL	extraction liquide-liquide
ESL	extraction solide-liquide
EPA	« Environmental Protection Agency » : agence de protection de l'environnement (États-Unis)
Fluo	fluorimètre
HAP	hydrocarbures aromatiques polycycliques
IF	ionisation de flamme
LOD	limites de détection
PCB	polychlorobiphényles
PSDVB	cartouche d'extraction solide-liquide en polystyrène-divinylbenzène
Rdt %	rendements d'extraction (en %)
RSD	déviati on relative standard (en %)
SM	spectrométrie de masse
SPE	extraction sur support solide
SPME	« solid phase micro extraction » : microextraction en phase solide
UV-DAD	« UV-diode array detector » : détecteur UV à barrette de diodes

Il s'agit d'établir un protocole analytique prenant en compte l'aspect environnemental, ce qui nécessite les études suivantes :

- identifier la nature des polluants présents dans l'écosystème (études de terrain afin de déterminer des listes prioritaires de surveillance...);
- sélectionner les méthodes d'analyse adaptées aux seuils de concentrations des polluants rencontrés dans le milieu ; - choisir la période et la fréquence des prélèvements afin qu'ils soient représentatifs des variations spatiales et temporelles des concentrations des polluants dans l'environnement ;
- tracer des droites d'étalonnage sur une large échelle de
- concentration (analyse quantitative)
- évaluer sensibilité, sélectivité, efficacité, reproductibilité et robustesse de la (ou des) méthode(s) choisie(s) ;
- proposer un plan d'expériences comprenant différentes étapes analytiques (échantillonnage, extraction, séparation, détection, validation, valorisation des résultats).



## DEVENIR DES POLLUANTS ORGANIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT



- Les micropolluants organiques proviennent de diverses sources généralement d'origine anthropique (industrie, transport, agriculture...). Ils peuvent se rencontrer dans plusieurs compartiments de l'environnement : l'air, l'eau et\ou les sols et diffuser d'un compartiment à l'autre. Qu'il s'agisse de matrices gazeuses, liquides ou solides, les techniques d'analyse doivent s'adapter à chaque forme de la matière.

- Afin d'étudier les processus physico-chimiques, physiques, photochimiques et biologiques contribuant à la dégradation des polluants organiques et à la formation de leurs métabolites dans l'environnement, on adopte un plan d'expériences qui comporte généralement cinq étapes dans le cas d'une méthode d'analyse multirésidus :
  - Étape 1 : échantillonnage
  - Étape 2 : extraction
  - Étape 3 : séparation
  - Étape 4 : détection
  - Étape 5 : automatisation

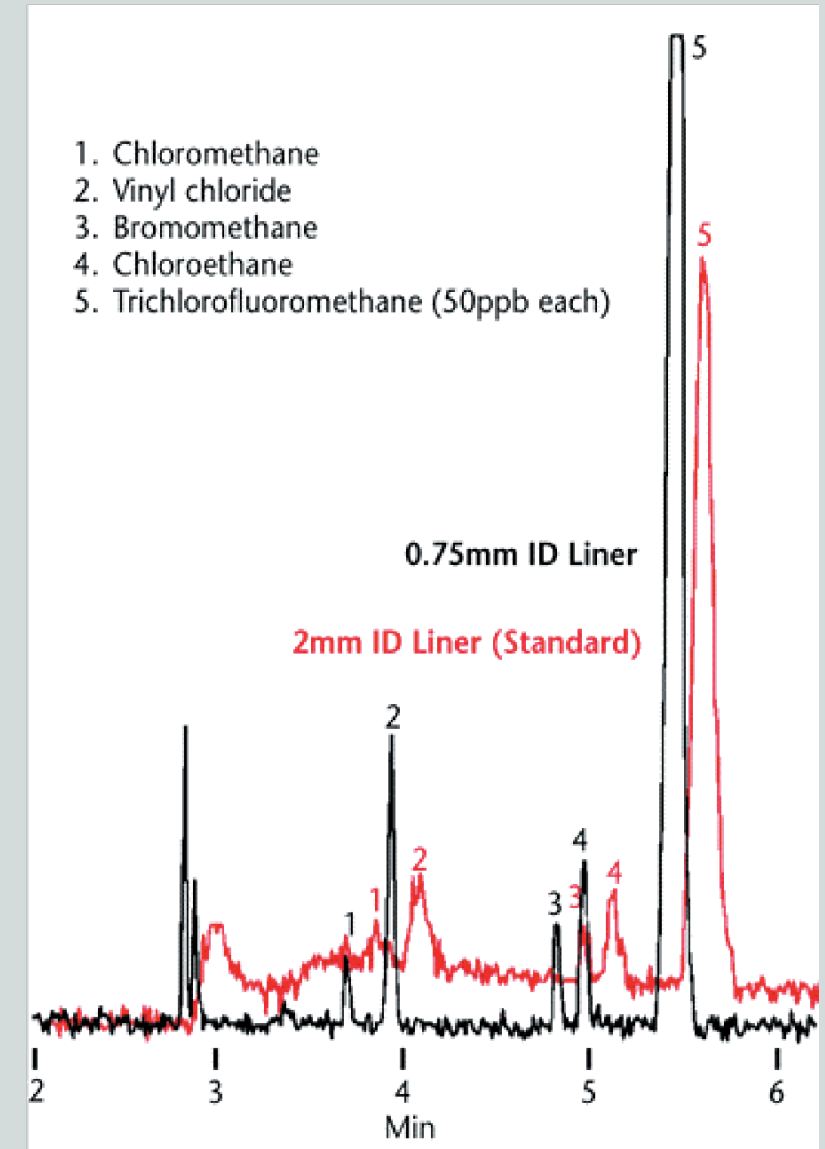


# ÉCHANTILLONNAGE ET EXTRACTION

- Les prélèvements sont collectés selon une stratégie d'échantillonnage établie à partir des études de terrain et des banques de données existantes sur la pollution par les contaminants d'intérêt. Les différentes techniques d'échantillonnage et d'extraction sont adaptées au compartiment dans lequel on trouve les polluants (air, sols, eaux).

# AIR

- Les composés contenus dans l'air sont échantillonnés et extraits quasi simultanément. Du fait de la volatilité des polluants contenus dans l'air, il est nécessaire de les retenir soit par liquéfaction, soit directement (sans changement d'état) par adsorption sur un support solide de type cartouche de résine, fibres polyuréthane ou filtres. Des techniques alternatives comme la micro-extraction sur support solide (SPME) peuvent être utilisées afin de retenir préférentiellement les hydrocarbures légers, les PCB ou les COV.



# SOLS

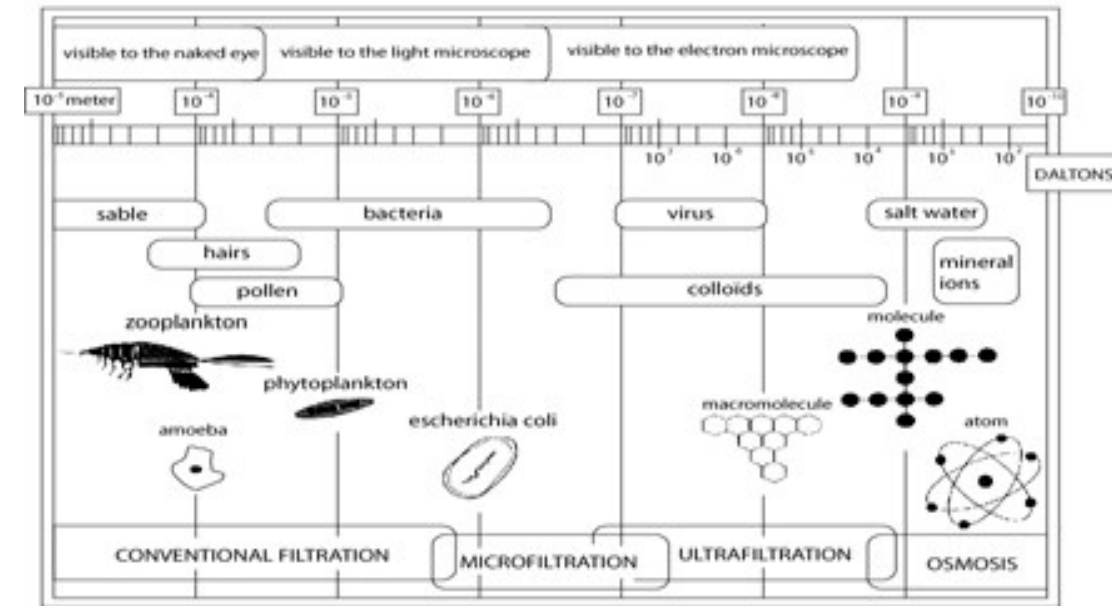
- Le prélèvement des composés d'intérêt des matrices solides s'effectue de la façon suivante :
  - par carottage dans la matrice solide pour les fractions granulométriques ayant des diamètres particuliers de l'ordre du mm ou de la centaine de  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à quelques g ou mg de matière sèche ;
  - par filtration sur des filtres en papier poreux ou traitement physico-chimique et floculation des fractions de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire quelques mg de matière sèche
- Quelle que soit la technique spécifique de prélèvement les produits ioniques, des résines échangeuses d'ions (SAX, utilisée, qui est donc fonction de la taille des substances SCX...) ; et pour l'analyse multirésidus, des supports polyd'intérêt, les composés solides devront être solubilisés mères (polystyrène, divinylbenzène, PRP1, PLRPS...) et/ou préalablement à l'extraction. Les deux extractions dédiées hybrides (fonction amide, amine ou ammonium quaternaire) matrices solides les plus fréquemment utilisées sont naire...). Il est évidemment essentiel de sélectionner parmi l'extraction par ultrasons et le Soxhlet. Cependant, l'extraction supercritique et l'extraction par solvant chaud sous pression (PSE) sont actuellement privilégiées car elles s'avèrent plus économes en solvant, plus efficaces et plus reproductibles, ce qui facilite leur automatisation.





# EAU

- L'échantillonnage et l'extraction des micropolluants organiques, présents à l'état de traces dans les eaux et pouvant être associés ou non à la matière minérale ou organique, nécessitent deux étapes successives :
- pour l'échantillonnage, une succession de filtrations frontales et tangentielles afin de choisir la fraction granulométrique dans laquelle sont concentrés les produits d'intérêt ;
- pour la séparation, une extraction solide/liquide (ESL) ou liquide/liquide (ELL) afin de concentrer les micropolluants et d'éliminer les interférents.
- L'échantillonnage impose d'opérer des fractionnements granulométriques dans le continuum de tailles et de masses moléculaires des espèces organiques
- présentes dans les eaux.
- On distingue ainsi plusieurs systèmes de filtrations : conventionnelle (frontale), microfiltration, ultrafiltration..



## SUITE. EAU

- Pour séparer les micropolluants, les techniques d'extraction en ligne ou en différé sur supports solides poreux sont plus utilisées que l'ELL, car elles permettent de diminuer la consommation de solvant, d'augmenter les rendements et d'améliorer la reproductibilité. Cependant, si la concentration en carbone organique total [COT] de l'échantillon est supérieure à 2-3 mg/L, cette matrice organique est suffisamment importante pour saturer, voire colmater le support en ligne, le rendant ainsi inefficace ; dans ce cas, il faudra appliquer l'ESL en différé sur les cartouches. Le choix du type de greffage du support s'effectue en fonction de l'hydrophobicité des polluants. Pour les micropolluants polaires, on préférera la phase normale (Si, CN...) ; pour les contaminants apolaires, la phase inverse (C8, C18...) ; pour les produits ioniques, des résines échangeuses d'ions (SAX, SCX...) ; et pour l'analyse multi résidus, des supports polymères (polystyrène, di vinylbenzène, PRP1, PLRPS...) et/ou hybrides (fonction amide, amine ou ammonium quaternaire...). Il est évidemment essentiel de sélectionner parmi ces supports d'ESL la phase la mieux adaptée à la forme chimique (atomique, ionique, moléculaire ou polymère) des micropolluants rencontrés dans les eaux.
- D'autres techniques d'extraction comme l'immunoabsorption, fondée sur le principe d'une reconnaissance antigène (polluant)-anticorps (anti polluant) constituent de nouvelles alternatives. Ces techniques semblent prometteuses, mais sont actuellement en phase d'évaluation et d'optimisation



# COUPLAGE : SÉPARATION-DÉTECTION

- En vue de définir un protocole pour l'analyse qualitative et quantitative en chimie environnementale, il convient de distinguer trois composantes : - le (ou les) analyte(s), les micropolluants ; - la matrice, la matière organique ; - l'environnement, le milieu.
- Il faut aussi souligner que la mise au point d'une stratégie d'analyse chimique dans l'environnement présente des difficultés inhérentes aux interactions mutuelles de ces trois composantes. Ainsi, le grand nombre et la variété des substances polluantes organiques obligent à développer des méthodes multi-résidus comprenant un couplage entre un système de séparation et un (ou des) détecteur(s) qui soient reproductibles. De plus, la matière organique se trouvant dans la matrice ou le milieu peut être responsable de fortes interactions matrice/polluants ou milieu/polluants et, par conséquent, détermine le choix judicieux des techniques d'échantillonnage et d'extraction décrites précédemment. Lorsque les micropolluants organiques présentent des différences d'occurrence dans l'environnement, on cherche à développer des méthodes de couplage séparation-détection automatisables de surveillance de la contamination.



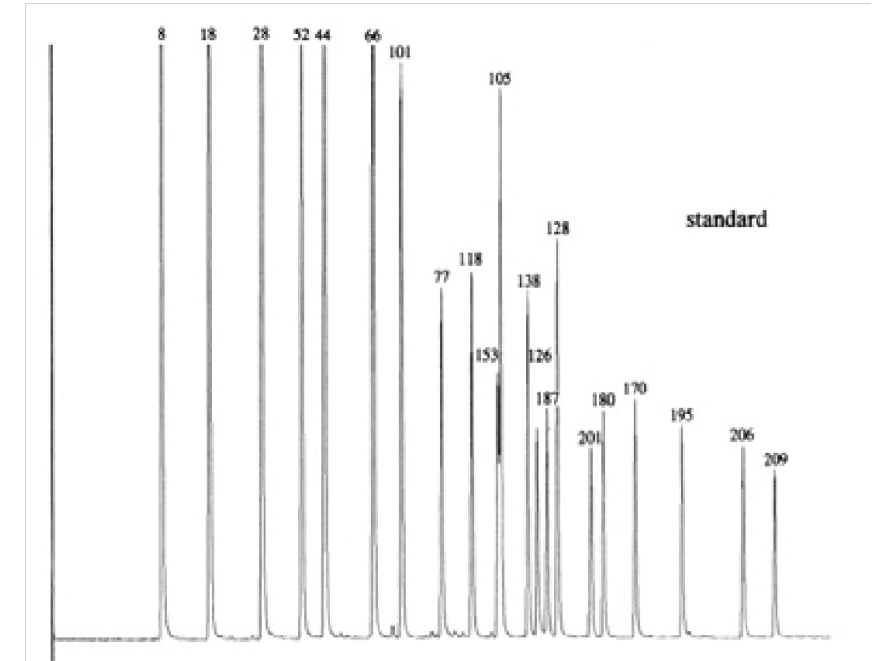
# SUITE

- Depuis le début des années 90, plusieurs équipes ont présenté et discuté des avantages et des inconvénients des méthodes d'analyse multirésidus des micropolluants organiques. En effet, par rapport aux méthodes classiques d'analyse, les méthodes multirésidus s'avèrent généralement plus efficaces, plus robustes, plus reproductibles et plus facilement automatisables, car elles permettent de coupler la séparation et la détection. Il s'agit généralement de couplage entre les méthodes chromatographiques et spectroscopiques. Parmi les méthodes chromatographiques, on citera la chromatographie gazeuse (CG) et la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) adaptée à l'analyse des composés thermolabiles. Sur le plan de la détection, les techniques spectroscopiques couplées avec la CLHP les plus utilisées sont : la fluorescence, l'absorption UV classique et la barrette de diodes (UV-DAD), la spectrométrie de masse (SM) avec ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) ou électrospray. Les principaux détecteurs en CG comprennent la capture d'électrons (ECD), l'ionisation de flamme (FID) ou encore la spectrométrie de masse avec impact électronique (IE). Les spectromètres de masse peuvent être utilisés en mode SIM (sélection du pic moléculaire ou « single ion monitoring ») ou SCAN (sélection de l'échelle  $m/z = 40-400$ ).



# LES COV ET LES PCB DANS LES EAUX

- Les performances de la micro-extraction en phase solide (SPME) couplée à la CG-ECD ou SM ont été examinées pour l'analyse de 21 PCB et 13 COV dans les eaux. Quels que soient les techniques et les polluants analysés, les limites de détection sont du même ordre de grandeur (environ 10-10 g/L) ; les déviations relatives (RSD) sont comprises entre 14-26 % et 1-14 %, respectivement, pour les PCB et les COV. A titre d'exemple, un chromatogramme montrant l'analyse de 21 PCB par la méthode SPME couplée à la CG-ECD.



# HAP

- Les HAP dans les sédiments
- Pour l'analyse des HAP, on emploie en général deux méthodes de séparation, à savoir la CLHP en phase normale avec détection UV-visible ou fluorimétrique, et la CG en phase apolaire avec détection par ionisation de flamme ou spectrométrie de masse.
- Comme exemple, nous avons présenté l'analyse dans les sédiments de 16 HAP de la liste EPA (naphtalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benz(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benz(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)perylène, indeno(1,2,3-cd)-pyrène). Les performances des méthodes utilisées sont résumées dans le tableau I. L'extraction a été réalisée à l'aide de la technique du Soxhlet. Selon les HAP, les rendements d'extraction sont compris entre 75 et 85 % et entre 90 et 106 % . Ces différences de rendements pourraient s'expliquer par la diversité des matrices sédimentaires étudiées (sédiment fluviaux ou marins), ainsi que par les différences de procédures d'analyse employées. Les concentrations de HAP présents dans les sédiments du bassin de la Seine et de la lagune de Bizerte en Tunisie varient respectivement de 450 à 5650ng/g et de 10 à 2500ng/g. La contamination des deux types de sédiments par les 16 HPA s'avère donc du même ordre de grandeur.

Matrice		
Matériaux de référence	CRM 481 (sédiment certifié) Sédiment avec 16 HAP	IAEA 408 (sédiment certifié) Sédiment avec 21 HAP
Sédiments	Bassin de la Seine	Lagune de Bizerte, Tunisie
Extraction au Soxhlet		
Solvant d'extraction - durée	5 g hexane/CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> - 24 h	7 g hexane/CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> - 12 h
Rendements (%)	75 - 85	90 - 106
Purification		
Agent de désulfuration	mercure	cuivre
Quantification		
Technique Concentration des HAP dans les sédiments	CLHP - UV/Visible 450 - 5 650 ng/g	CG-FID ou SM 10 - 2 500 ng/g



# LES PESTICIDES DANS LES EAUX

- Dans le cas de l'analyse des pesticides dans les eaux, l'une des méthodes multi résidus les plus performantes est la CLHP équipée de détecteur UV-DAD ou SM couplée avec l'extraction solide-liquide . Le tableau II indique les rendements d'extraction sur support polymère (polystyrène di vinylbenzène) et les limites de détection (LOD) obtenues par SM pour les dix pesticides les plus utilisés en France . Les rendements d'extraction sont compris entre 50 et 110 % selon les pesticides. Ils s'avèrent satisfaisants pour sept des dix pesticides car supérieurs ou égaux à 90 % ; toutefois, ils sont relativement faibles pour trois pesticides (déséthylatrazine, simazine et bromacil). Les valeurs des LOD, qui vont de 10 à 30 ng/L, sont suffisamment basses pour permettre d'évaluer de manière rigoureuse la contamination des eaux naturelles par ces pesticides

Pesticide	Rendement sur PSDVB (%)	LOD (ng/L)
Atrazine	95	10
Déséthylatrazine	50	20
Simazine	75	20
Diuron	95	10
Chlortoluron	90	20
Isoproturon	110	30
Cabétamide	100	10
Méthabenzthiazuron	100	10
2.4 D	90	30
Bromacil	70	10

# CONCLUSION

- Nous avons montré dans cet article la complexité de l'analyse environnementale qui nécessite de développer des stratégies d'analyse multi résidus des micropolluants organiques très spécifiques. En effet, il est nécessaire de tenir compte des différentes formes des contaminants (ions, molécules, polymères...) et des compartiments susceptibles d'être pollués (air, eaux, sols) afin de différencier et d'adapter les méthodes multi résidus les plus efficaces couplant les techniques d'extraction et de séparation détection. Les méthodes utilisées pour l'étude des principaux polluants organiques, à savoir les HAP, PCB, COV et les pesticides, sont suffisamment sélectives, sensibles et précises pour permettre d'évaluer la contamination de
- l'environnement dans des conditions optimales. Dans le cadre du développement durable, la surveillance de la contamination à court et à long terme implique également de développer des méthodes d'analyse automatisables, afin de pouvoir modéliser et prévoir le devenir des micropolluants organiques dans l'environnement.

## SUITE.

- L'aide de la technique du Soxhlet. Selon les HAP, les rendements d'extraction sont compris entre 75 et 85 % et entre 90 et 106 %. Ces différences de rendements pourraient s'expliquer par la diversité des matrices sédimentaires étudiées (sédiment fluviaux ou marins), ainsi que par les différences de procédures d'analyse employées. Les concentrations de HAP présents dans les sédiments du bassin de la Seine et de la lagune de Bizerte en Tunisie varient respectivement de 450 à 5650ng/g et de 10 à 2500ng/g. La contamination des deux types de sédiments par les 16 HPA s'avère donc du même ordre de grandeur.
-



POUR DR.  
JALAL  
HALAWANI



Et maintenant, nôtres recherche  
est terminée, nous espérons que  
cela vous plaira et nous vous  
remercions de votre aimable  
attention.

FADWA & GHAYDAA