



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf

Faculté de Chimie Département de Génie Chimique

Polycopié

Pollution atmosphérique

Ce cours est destiné aux étudiants de Master 1

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Procédés de l'Environnement

Réalisé par:

- **Dr. REZIG Walid**

Maître de Conférences Classe A

Année Universitaire **2023 / 2024**

Sommaire

Sommaire

Avant-propos.....	I
Résumé.....	III
Introduction générale.....	1
Chapitre I : L'atmosphère terrestre et la pollution de l'air	
I.1. Introduction.....	2
I.2. Structure de l'atmosphère terrestre.....	2
I.2.1. Les différentes couches de l'atmosphère.....	2
I.2.1.1. La biosphère.....	2
I.2.1.2. La troposphère.....	2
I.2.1.3. La troposphère.....	2
I.2.2. Variation de la température et de la pression atmosphérique.....	4
I.3. Mixage et transport des espèces chimiques.....	4
I.3.1. Dans la troposphère.....	4
I.3.1.1. L'advection ou transport horizontal.....	5
I.3.1.2. La convection ou mixage vertical.....	5
I.3.2. Dans la stratosphère.....	5
I.4. Temps de demi-vie des espèces chimiques dans l'atmosphère.....	7
I.5. Unités de concentrations atmosphériques.....	8
I.6. Fonctionnement du système atmosphérique.....	9
I.6.1. Emission, transport, dégradation et dépôt.....	9
I.6.2. Modèles de chimie transport.....	10
I.7. Conséquences de la pollution atmosphérique.....	11
Exercices.....	12

Chapitre II : Sources et transport des polluants atmosphériques

II.1. Introduction.....	14
II.2. Emissions anthropiques.....	14
a) Les polluants primaires.....	14
b) l’ozone.....	14
II.2.1. Oxyde de soufre SO₂.....	14
II.2.2. Oxydes d’azote NO.....	15
II.2.3. Particules en suspension (PM pour « Particulate Matter »).....	16
II.2.4. Monoxyde de carbone CO.....	17
II.2.5. Hydrocarbures non méthaniques (NMHC).....	17
II.2.6. Plomb.....	17
II.2.7. Autres polluants.....	18
II.3. Emissions naturelles.....	18
II.2.1. Composés soufrés.....	19
II.2.2. Composés azotés.....	19
II.2.3. Matière particulaire.....	20
a) Sources d’aérosols.....	20
b) Taille et composition chimique des aérosols.....	20
1. Particules terrigènes.....	20
2. Particules marines.....	21
3. Particules biogéniques.....	21
4. Particules de combustion.....	21
II.2.4. Monoxyde de carbone.....	21
II.2.5. Hydrocarbures non méthaniques (NMHC).....	21
II.3. Récapitulatif des sources de pollution.....	21
II.3.1. Sources anthropiques.....	21
II.4. Cas du dioxyde de carbone et du méthane.....	23
II.5. Météorologie et pollution.....	23

II.5.1. Influence du vent.....	24
II.5.2. Influence de la chaleur et de la lumière.....	24
II.5.3. Présence de pluies.....	24
II.5.4. Couche d'inversion.....	25
II.5.5. Importance relative des phénomènes météo.....	27
II.6. Transformations physico-chimiques des polluants atmosphériques...	28
II.6.1. Les réactions de base dans l'atmosphère.....	28
II.6.2. Cycle diurne des polluants.....	30
II.6.3. Photooxydation du CO.....	30
II.6.4. Photooxydation du CH ₄	31
II.6.5. Source des radicaux OH°.....	32
II.6.6. Réactions avec les radicaux NO ₃ °.....	33
II.7. Concentrations ambiantes et normes de pollution.....	33
II.7.1. Concentrations ambiantes.....	33
II.7.2. Normes françaises de pollution.....	34
II.8. Pluies acides.....	35
Exercices.....	37

Chapitre III : Effet de la pollution atmosphérique sur la santé et l'environnement

III.1. Introduction.....	38
• Les effets sur la santé.....	38
• Les effets sur l'environnement.....	39
• Sur les matériaux.....	39
• Sur les végétaux.....	39
III.2. Les principaux polluants atmosphériques.....	40
III.2.1. Monoxyde de carbone.....	40
III.2.1.1. Les principales sources.....	40

III.2.1.2. Leurs effets sur la santé.....	40
III.2.1.3. Leurs effets sur l'environnement.....	41
III.2.2. Oxydes d'azote (NO _x).....	41
III.2.2.1. Les principales sources.....	41
III.2.2.2. Leurs effets sur la santé.....	41
III.2.2.2. Leurs effets sur l'environnement.....	41
III.2.3. Oxydes de soufre (SO _x).....	42
III.2.3.1. Les principales sources.....	42
III.2.3.2. Leurs effets sur la santé.....	42
III.2.3.3. Leurs effets sur l'environnement.....	42
III.2.4. Les composés organiques volatils (COV) ou (COVNM) non CH ₄	43
III.2.4.1. Les principales sources.....	43
III.2.4.1.1. <i>Les sources anthropogéniques</i>	43
III.2.4.1.2. <i>Les sources naturelles</i>	44
III.2.4.2. Leurs effets sur la santé.....	44
III.2.4.3. Leurs effets sur l'environnement.....	44
III.2.5. Les Polluants organiques persistants (POP) Incluant les dioxines, les HAP, les pesticides,.....	44
III.2.5.1. Les principales sources.....	44
III.2.5.2. Leurs effets sur la santé.....	45
III.2.5.3. Leurs effets sur l'environnement.....	45
III.2.6. Poussières ou particules en suspension incluant les particules fines (PM ₁₀) et très fines (PM _{2,5}).....	45
III.2.6.1. Les principales sources.....	46
III.2.6.1.1. <i>Les sources naturelles</i>	46

III.2.6.1.2. Les sources anthropiques	46
• Les industries.....	46
• Les combustions fixes.....	46
• Les sources mobiles.....	46
III.2.6.2. Leurs effets sur la santé	46
III.2.6.3. Leurs effets sur l'environnement	47
III.2.7. L'ozone troposphérique (O₃)	47
III.2.7.1. Phénoménologie	47
III.2.7.2. Bilan global de l'O₃ troposphérique	47
III.2.7.3. Les principales sources	48
III.2.7.4. Leurs effets sur la santé	48
III.2.7.5. Leurs effets sur l'environnement	48
III.2.8. Dioxyde de carbone (gaz carbonique) (CO₂)	49
III.2.8.1. Les principales sources	49
III.2.8.2. Leurs effets sur la santé	49
Inhalation.....	49
III.2.8.3. Leurs effets sur l'environnement	49
III.2.9. Le méthane (CH₄)	50
III.2.9.1. Les principales sources	50
III.2.9.1.1. Les sources naturelles	50
III.2.9.1.2. Les sources anthropiques	50
III.2.9.2. Leur effet sur la santé	50
III.2.9.3. Leur effet sur l'environnement	50
III.2.10. Protoxyde d'azote (N₂O)	51
III.2.10.1. Les principales sources	51
III.2.10.1.1. Les sources naturelles	51
III.2.10.1.2. Les sources anthropiques	51

III.2.10.2. Leur effet sur la santé.....	51
III.2.10.3. Leur effet sur l'environnement.....	51
III.2.11. Ammoniac (NH ₃).....	51
III.2.11.1. Les principales sources.....	52
III.2.11.1.1. Les sources naturelles.....	52
III.2.11.1.2. Les sources anthropiques.....	52
III.2.11.2. Leur effet sur la santé.....	52
III.2.11.3. Leur effet sur l'environnement.....	52
III.2.12. Chlorure d'hydrogène (HCl).....	52
III.2.12.1. Les principales sources.....	52
III.2.12.1.1. Les sources naturelles.....	52
III.2.12.1.2. Les sources anthropiques.....	52
III.2.12.2. Leur effet sur la santé.....	52
III.2.12.3. Leur effet sur l'environnement.....	53
III.2.13. Composés chlorofluorés.....	53
III.2.13.1. Les principales sources.....	53
III.2.13.1.1. Les sources anthropiques.....	53
III.2.13.2. Leur effet sur la santé.....	53
III.2.13.3. Leur effet sur l'environnement.....	54
IV.2.14. Fluorure d'hydrogène (HF).....	54
III.2.14.1. Les principales sources.....	54
III.2.14.1.1. Les sources naturelles.....	54
III.2.14.1.2. Les sources anthropiques.....	54
III.2.14.2. Leur effet sur la santé.....	54
<i>Risques aigus (exposition brève)</i>	54
Par inhalation.....	54
Par contact cutané.....	54

Par ingestion.....	54
<i>Risques chroniques (exposition prolongée)</i>	55
<i>Autres risques</i>	55
III.2.14.3. Leur effet sur l'environnement.....	55
III.2.15. Perfluorocarbures (PFC).....	55
III.2.14.1. Les principales sources.....	56
<i>III.2.14.1.1. Les sources anthropiques</i>	56
III.2.14.2. Leur effet sur la santé.....	56
III.2.14.3. Leur effet sur l'environnement.....	56
III.2.15. Chlorofluorocarbures (CFC).....	56
III.2.15.1. Les principales sources.....	57
<i>III.2.15.1.1. Les sources anthropiques</i>	57
III.2.15.2. Leur effet sur la santé	57
III.2.15.3. Leur effet sur l'environnement.....	57
III.2.16. Hydrofluorocarbures (HFC).....	57
III.2.16.1. Les principales sources.....	58
<i>III.2.16.1.1. Les sources anthropiques</i>	58
III.2.16.2. Leur effet sur la santé.....	58
III.2.16.3. Leur effet sur l'environnement.....	58
III.2.17. Hexafluorure de soufre (SF ₆).....	59
III.2.17.1. Les principales sources.....	59
<i>III.2.17.1.1. Les sources anthropiques</i>	59
III.2.17.2. Leur effet sur la santé.....	59
III.2.17.3. Leur effet sur l'environnement.....	59
III.2.18. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	59
III.2.18.1. Les principales sources.....	60

<i>III.2.18.1.2. Les sources anthropiques</i>	60
III.2.18.2. Leur effet sur la santé	60
III.2.18.3. Leur effet sur l'environnement	61
III.2.19. Composés organiques chlorés, chlorure de méthyle CH₃Cl ,	
Chlorure de méthyle (CH₂Cl₂), méthylchloroforme (CH₃CCl₃),	
trichloréthylène, tétrachloréthylène, tétrachlorure	
de carbone CCl₄ , Chloroforme	61
III.2.19.1. Les principales sources	61
<i>III.2.19.1.1. Les sources naturelles</i>	61
<i>III.2.19.1.2. Les sources anthropiques</i>	61
III.2.19.2. Leur effet sur la santé	61
III.2.19.3. Leur effet sur l'environnement	61
III.2.20. Composés organiques soufrés	62
III.2.20.1. Les principales sources	62
<i>III.2.20.1.1. Les sources naturelles</i>	62
<i>III.2.20.1.2. Les sources anthropiques</i>	62
III.2.20.2. Leur effet sur la santé	62
III.2.20.3. Leur effet sur l'environnement	62
III.2.21. Polychlorobiphényles (PCB)	63
III.2.21.1. Les principales sources	63
<i>III.2.21.1.1. Les sources anthropiques</i>	63
III.2.21.2. Leur effet sur la santé	63
III.2.21.3. Leur effet sur l'environnement	64
III.2.22. Hexachlorobezène (HCB)	64
III.2.22.1. Les principales sources	65

III.2.22.1.2. <i>Les sources anthropiques</i>	65
III.2.22.2. Leurs effets sur la santé.....	65
III.2.22.3. Leur effet sur l'environnement.....	65
III.2.23. Dioxines, furanes.....	66
III.2.23.1. Les principales sources.....	66
III.2.23.1.2. <i>Les sources anthropiques</i>	66
III.2.23.2. Leurs effets sur la santé.....	66
III.2.23.3. Leur effet sur l'environnement.....	67
<i>Dans l'air</i>	67
<i>Dans les sols</i>	67
<i>Dans l'eau</i>	67
III.2.24. Hydrocarbures légers.....	67
III.2.24.1. Les principales sources.....	67
III.2.24.1.1. <i>Les sources naturelles</i>	67
III.2.24.1.2. <i>Les sources anthropiques</i>	67
III.2.24.2. Leurs effets sur la santé.....	67
III.2.24.3. Leur effet sur l'environnement.....	68
III.2.25. Pesticides.....	68
III.2.25.1. Les principales sources.....	68
III.2.25.1.1. <i>Les sources anthropiques</i>	68
III.2.25.2. Leurs effets sur la santé.....	69
III.2.25.3. Leur effet sur l'environnement.....	69
III.2.26. Amiante.....	69
III.2.26.1. Les principales sources.....	69
III.2.26.1.1. <i>Les sources naturelles</i>	69
III.2.26.1.1. <i>Les sources anthropiques</i>	69

III.2.26.2. Leurs effets sur la santé.....	69
III.2.26.3. Leur effet sur l'environnement.....	70
<i>Milieu aquatique</i>	70
<i>Air</i>	70
<i>Sols</i>	70
<i>Demi-vie</i>	70
<i>Chaîne alimentaire</i>	70
III.2.27. Sulfure d'hydrogène (H ₂ S).....	70
III.2.27.1. Les principales sources.....	71
III.2.27.1.1. Les sources naturelles.....	71
III.2.27.1.2. Les sources anthropiques.....	71
III.2.27.2. Leur effet sur la santé.....	71
<i>Inhalation</i>	71
<i>Contact avec la peau</i>	71
<i>Contact avec les yeux</i>	71
<i>Ingestion</i>	72
<i>Effets d'une exposition de longue durée (chronique)</i>	72
III.2.27.3. Leur effet sur l'environnement.....	72
III.2.28. Les métaux lourds dans l'atmosphère.....	72
III.2.28.1. Cadmium (Cd).....	72
III.2.28.1.1. Les principales sources.....	72
III.2.28.1.1.1 Les sources anthropiques.....	72
III.2.28.1.2. Leur effet sur la santé.....	72
III.2.28.1.3. Leur effet sur l'environnement.....	72
III.2.28.2. Chrome (Cr).....	73
III.2.28.2.1. Les principales sources.....	73
III.2.28.2.1.1. Les sources anthropiques.....	73
III.2.28.2.2. Leur effet sur la santé.....	73
III.2.28.2.3. Leur effet sur l'environnement.....	74

III.2.28.3. Cuivre (Cu).....	75
III.2.28.3.1. Les principales sources.....	75
III.2.28.3.1.1. Les sources anthropiques.....	75
III.2.28.3.2. Leur effet sur la santé.....	75
III.2.28.3.3. Leur effet sur l'environnement.....	76
III.2.28.4. Mercure (Hg).....	77
III.2.28.4.1. Les principales sources.....	77
III.2.28.4.1.1. Les sources anthropiques.....	77
III.2.28.4.2. Leur effet sur la santé.....	77
III.2.28.4.3. Leur effet sur l'environnement.....	78
III.2.28.5. Nickel (Ni).....	79
III.2.28.5.1. Les principales sources.....	79
III.2.28.5.1.1. Les sources anthropiques.....	79
III.2.28.5.2. Leur effet sur la santé.....	79
III.2.28.5.3. Leur effet sur l'environnement.....	80
III.2.28.6. Plomb (Pb).....	80
III.2.28.6.1. Les principales sources.....	80
III.2.28.6.1.1. Les sources anthropiques.....	80
III.2.28.6.2. Leur effet sur la santé.....	80
IV.2.28.6.3. Leur effet sur l'environnement.....	81
IV.2.28.7. Zinc (Zn).....	82
IV.2.28.7.1. Les principales sources.....	82
IV.2.28.7.1.1. Les sources anthropiques.....	82
IV.2.28.7.2. Leur effet sur la santé.....	82
IV.2.28.7.3. Leur effet sur l'environnement.....	83
IV.2.28.8. Selenium (Se).....	84

III.2.28.8.1. Les principales sources.....	84
III.2.28.8.1.1. Les sources anthropiques.....	84
III.2.28.8.2. Leur effet sur la santé.....	84
III.2.28.8.3. Leur effet sur l'environnement.....	85
Exercices.....	86

Chapitre IV : Chimie atmosphérique et troposphérique

IV.1. Introduction.....	91
IV.2. Chimie atmosphérique.....	91
IV.3. Les principes généraux de chimie atmosphérique.....	91
IV.4. Eléments de cinétique et photochimie.....	92
IV.4.1. Réactions en chaînes – processus radicalaires.....	92
IV.4.1.1. Initiation : la formation d'espèces radicalaires.....	93
IV.4.1.2. Propagation : réactions en chaînes.....	93
IV.4.1.3. Terminaison : arrêt des chaînes radicalaires.....	93
IV.4.2. Réactions élémentaires et réaction globales.....	94
IV.4.2.1. Réaction élémentaire.....	94
IV.4.2.1.1. Critère d'identification d'une réaction élémentaire.....	95
IV.4.2.2. Réaction globale.....	95
IV.4.3. Temps de vie.....	96
IV.4.4. Temps de demi-vie.....	97
IV.4.5. Variabilité des échelles spatiales et temporelles.....	99
IV.5. Photolyse.....	100
IV.5.1. Principal général.....	100
IV.5.2. Energie des photons.....	100

IV.5.3. Mécanisme des réactions photochimiques.....	101
IV.5.4. Absorption – sections efficaces.....	102
IV.5.5. Fréquence de photolyse.....	103
IV.5.5.1. Estimation des fréquences de photolyse pour un rayonnement monochromatique.....	103
IV.5.5.2. Estimation des fréquences de photolyse pour un rayonnement polychromatique.....	104
IV.6. Photolyse de quelques espèces clés.....	105
IV.7. Ozone stratosphérique.....	108
IV.7.1. Distribution vertical de l’ozone.....	108
IV.7.2. Formation d’ozone stratosphérique – le cycle de Chapman.....	110
IV.7.3. Interprétation chimique du cycle de Chapman.....	112
IV.7.4. Interprétation qualitative du profil vertical de O₃	113
IV.7.5. Cycle catalytique des oxydes d’azote.....	115
IV.7.6. Cycle catalytique du chlore.....	116
IV.7.7. Autres cycles catalytiques.....	118
IV.7.8. Le trou d’ozone.....	119
IV.7.9. Mécanismes impliqués lors de la formation « trou d’ozone ».....	123
IV.7.10. Rôle de la chimie hétérogène dans la formation du trou d’ozone.....	124
IV.7.11. Chronologie du trou d’ozone.....	126
IV.7.12. Evolution de O₃ aux basses et moyennes latitudes.....	128
IV.7.13. Le contrôle des émissions de fréons et halons.....	130

IV.7.13.1. Utilisation de substitut.....	131
IV.8. Chimie de la troposphère.....	132
IV.8.1. Le radical OH.....	132
IV.8.2. Le cycle photochimique NO, NO ₂ , O ₃	134
IV.8.3. Le bilan des NO _x	136
IV.8.4. Oxydation du CO en CO ₂	138
IV.8.4.1. Oxydation en milieu « riche » en NO _x	139
IV.8.4.2. Oxydation en milieu pauvre en NO _x	141
IV.8.5. Chimie du méthane.....	142
IV.8.5.1. Oxydation en milieu riche en NO _x	142
IV.8.5.2. Oxydation en milieu pauvre en NO _x	143
IV.8.5.3. Evolution de CH ₃ OOH.....	143
IV.8.5.4. Chimie du formaldéhyde.....	143
IV.8.6. Transition entre production et consommation de O ₃	144
IV.8.6.1. Estimation de la concentration seuil en NO.....	144
IV.8.6.2. Expression en terme de NO _x	145
IV.8.7. Le bilan global de l'ozone.....	147
Exercices.....	149

Chapitre V : Les aérosols atmosphériques

V.1. Introduction.....	150
V.2. Nature de l'aérosol.....	150
V.2.1. Aérosol naturel.....	150
V.2.1.1. L'aérosol terrigène (de terre) ou crustal (de croûte terrestre.....	150
V.2.1.2. L'aérosol marin.....	151

V.2.1.3. L'aérosol volcanique.....	151
V.2.2. Aérosol de pollution.....	151
V.2.2.1. Aérosol de conversion.....	151
V.2.2.2. Aérosol détritique.....	152
V.3. Masse, taille et nombre des aérosols.....	152
V.3.1. Données sur les aérosols.....	152
V.3.2. Taille des aérosols.....	153
V.3.3. Masse des aérosols.....	153
V.3.4. Nombre des aérosols.....	154
V.4. Modes de formation des particules.....	155
V.4.1. Nucléation des gaz.....	156
V.4.2. Condensation des gaz sur l'aérosol.....	156
V.4.3. Coagulation.....	157
V.5. Interaction des aérosols avec la vapeur d'eau.....	158
V.6. Sources d'aérosols.....	160
V.6.1. Sources crustales.....	160
V.6.2. Sources marines.....	160
V.6.3. Sources liées à la pollution (conversion gaz / particule).....	161
V.6.4. Mélange d'aérosols.....	162
V.6.4.1. En milieu urbain.....	162
V.6.4.2. En milieu rural.....	162
V.6.4.3. En milieu peu pollué (océanique ou polaire).....	162

V.6.5. Répartition des sources d'aérosol.....	163
V.7. Production photochimique d'aérosols- aérosols	
secondaires.....	163
V.7.1. Formation des sulfates.....	163
V.7.2. Formation de la matière organique particulaire.....	164
V.8. Composition chimique de l'aérosol.....	165
V.8.1. Fraction inorganique ou minérale.....	166
V.8.1.1. Composition chimique.....	166
V.8.1.2. pH acide des aérosols.....	167
V.8.1.3. Exemples de composition chimique.....	168
<i>V.8.1.3.1. Aérosol marin.....</i>	168
<i>V.8.1.3.2. Aérosol rural.....</i>	168
<i>V.8.1.3.3. Aérosol urbain.....</i>	169
V.8.1.4. Facteurs d'enrichissement.....	170
V.8.1.5. Exemple de facteurs d'enrichissement.....	170
V.8.2. Fabrication organique.....	171
V.8.2.1. Les composés organiques fonctionnalisés.....	172
V.8.2.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	173
V.9. Structure probable de l'aérosol.....	173
V.10. Temps de résidence de l'aérosol.....	174
V.10.1. Modes d'abattement de l'aérosol.....	174
V.10.2. Transport des aérosols à longue distance.....	175
V.11. Distribution verticale de l'aérosol.....	176

V.12. Impact des aérosols sur le climat.....	178
Exercices.....	181
Bibliographie.....	183

Avant- propos

Ce présent polycopié de cours est destiné aux étudiants inscrits en Master 1 spécialité Génie des Procédés de l'Environnement (GPE).

Le contenu de ce polycopié résume l'aspect théorique de la pollution atmosphérique, les sources de pollutions atmosphériques gazeuses et particulaires sont présentées, principalement les sources liées aux modes de transport et les sources industrielles.

Ce polycopié comprend cinq chapitres :

Le premier chapitre (**Chapitre I**) est consacré la structure de l'atmosphère et les phénomènes de pollution atmosphérique.

Le deuxième chapitre (**Chapitre II**) traite les sources anthropiques et naturelles d'aérosols et de gaz (Sources et transport des polluants atmosphériques).

Les concentrations et la distribution spatiotemporelle des polluants ne sont pas seulement déterminées par les sources et les transformations physico-chimiques. Elles le sont aussi par des paramètres physiques qui relèvent de la **dynamique** atmosphérique.

Le troisième chapitre (**Chapitre III**) traite l'effet de la pollution atmosphérique sur la santé et l'environnement.

Le quatrième chapitre (**Chapitre IV**) est consacré à la chimie atmosphérique et troposphérique. Le fonctionnement du système atmosphérique de l'ozone est

décrit sa complexité en ce qui concerne le milieu urbain d'une part et la planète prise dans sa globalité d'autre part. Pour cela, il a paru utile de décrire les apports d'énergie solaire impliqués dans les réactions photochimiques de transformation des polluants primaires en polluants secondaires, réactions qui s'accompagnent de la production d'ozone.

Le cinquième chapitre (**Chapitre V**) présente les aérosols entités atmosphériques, dont on commence à reconnaître l'importance dans les phénomènes de pollution et les modifications climatiques.

Dr. REZIG Walid , MCA

Résumé

Ce cours est destiné aux étudiants inscrits en Master 1 spécialité Génie des Procédés de l'Environnement.

Le contenu de ce polycopié résume l'aspect théorique de la pollution atmosphérique, les sources de pollutions atmosphériques gazeuses et particulaires sont présentées, principalement les sources liées aux modes de transport et les sources industrielles et leurs impacts sur la santé et l'environnement.

Le fonctionnement du système atmosphérique de l'ozone est décrit sa complexité en ce qui concerne le milieu urbain d'une part et la planète prise dans sa globalité d'autre part. Pour cela, il a paru utile de décrire les apports d'énergie solaire impliqués dans les réactions photochimiques de transformation des polluants primaires en polluants secondaires, réactions qui s'accompagnent de la production d'ozone. Les mécanismes se produisant dans la haute atmosphère (stratosphère), qui conduisent à la formation du trou d'ozone sont présentés, sauf en ce qui concerne l'impact des chlorofluocarbures (CFC), considérés comme les principaux destructeurs de la couche d'ozone troposphérique.

ensuite il présente les aérosols entités atmosphériques, dont on commence à reconnaître l'importance dans les phénomènes de pollution et les modifications climatiques.

Mots-clés :

Pollution, atmosphérique, polluants, gazeuses, transport, industrielles, santé, environnement, production d'ozone, milieu urbain, réactions photochimiques, stratosphère, trou d'ozone, chlorofluocarbures, ozone troposphérique, aérosols, modifications climatiques.

Introduction générale

Introduction générale

Une certaine confusion existe parfois dans l'utilisation du terme générique de « pollution atmosphérique ». Celui-ci recouvre en réalité plusieurs phénomènes, pilotés par des processus bien distincts, parfois couples :

- l'effet de serre additionnel provoqué par les gaz à effet de serre (comme le dioxyde de carbone ou le méthane) et ses conséquences sur le climat ;
 - la destruction de l'ozone stratosphérique (notamment aux pôles) par des composés comme les chlorofluorocarbures (CFC) ;
 - la qualité de l'air avec les problématiques de pollution photochimique (ozone, oxydes d'azote et composés organiques volatils) ou particulaire, de pluies acides (liées au dioxyde de soufre et aux aérosols sulfates), plus généralement de pollution transfrontière multipolluants ;
 - les impacts de rejets accidentels (chimiques, biologiques ou nucléaires) dans l'atmosphère.
- Ces thèmes ont en commun leur lien avec la composition chimique de l'atmosphère et la dispersion atmosphérique de polluants. L'émission d'espèces traces, avec de très faibles concentrations, peut, en effet, affecter notablement le fonctionnement de l'atmosphère et les conditions de vie à la surface. La nature des polluants concernés et les échelles de temps et d'espace des processus qui déterminent leur évolution dans l'atmosphère permettent de classer ces thèmes.

Chapitre I :

L'atmosphère terrestre et la pollution de l'air

I.1. Introduction

Ce chapitre d'introduction présente la structure de l'atmosphère et les phénomènes de pollution atmosphérique.

I.2. Structure de l'atmosphère terrestre

I.2.1. Les différentes couches de l'atmosphère

L'atmosphère terrestre est divisée en plusieurs couches concentriques et superposées. En partant de la surface du sol, on trouve successivement :

I.2.1.1. La biosphère

Qui comprise entre le sol et une centaine de mètres d'altitude. En milieu naturel, cette zone correspond au sommet des arbres. On l'appelle "canopée". En zone urbaine, la biosphère s'étend jusqu'au sommet des cheminées, appelé " canopée urbaine ". Dans la biosphère vivent les hommes, les animaux et les plantes terrestres. C'est la zone où sont émis les polluants atmosphériques.

I.2.1.2. La troposphère

Qui s'étend du sol jusqu'à 12 km d'altitude environ. Cette altitude varie suivant les régions du globe. C'est la zone où les composés chimiques se mélangent et réagissent entre eux.

La troposphère est séparée de la stratosphère par la tropopause. La stratosphère est séparée de la mésosphère par la stratopause.

La troposphère est le site de la grande majorité des réactions atmosphériques. La pollution atmosphérique concerne surtout cette zone. De façon un peu simpliste, on peut considérer que c'est la zone où il y a un excès d'ozone. Celui-ci s'observe surtout à l'extérieur des villes. Il est dû essentiellement aux émissions par les véhicules et, en moindres mesures, aux émissions industrielles.

I.2.1.3. La stratosphère

Qui comprise une moyenne entre 12 et 50 km d'altitude .Les polluants y sont rares mais très destructeurs. Ensuite viennent la mésosphère, la thermosphère et la magnétosphère, dont les importances sont négligeables en ce qui concerne la pollution atmosphérique.

La **Figure I.1** donne une représentation de ces différentes couches.

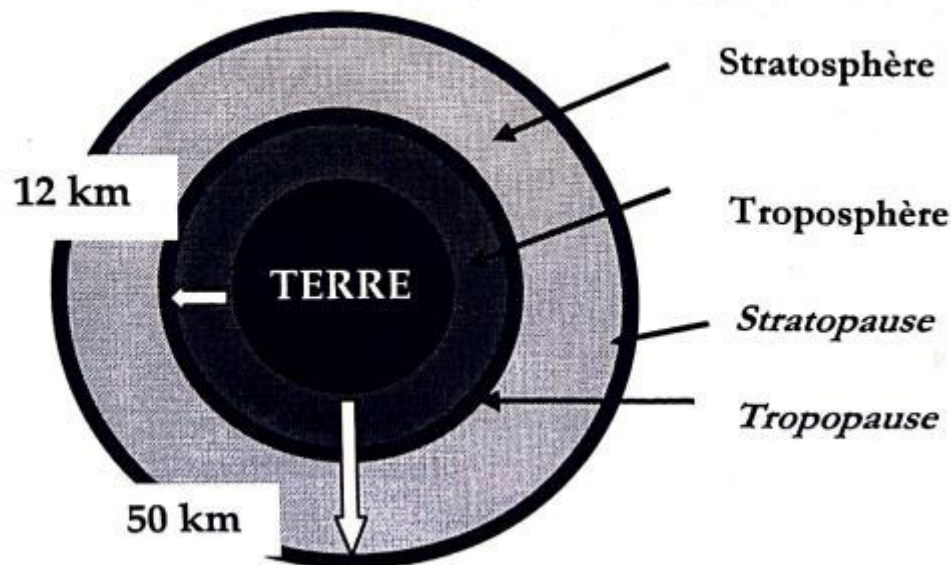


Figure I.1 : Structure de l'atmosphère terrestre

La stratosphère présente, à certaines époques de l'année, un déficit de la concentration d'ozone, appelé « trou d'ozone ». Or, dans cette zone, l'ozone filtre les rayons ultraviolets nuisibles à la vie sur la terre. Les causes de ce trou d'ozone sont liées principalement aux émissions, dans la troposphère, de polluants comme les chlorofluorocarbures (CFC). Comme la troposphère et la stratosphère ne communiquent que très peu entre elles, l'excès d'ozone troposphérique ne compense pas le défaut d'ozone stratosphérique. Ces deux couches sont séparées par une zone tampon difficilement franchissable – la tropopause - sauf par quelques espèces chimiques très peu réactives comme les CFC justement.

I.2.2. Variation de la température et de la pression atmosphérique

Avec l'altitude, la pression atmosphérique décroît très régulièrement. En revanche, la température décroît, croît puis décroît de nouveau avec l'altitude. Le sol est chauffé par les radiations solaires, essentiellement par absorption de la lumière infrarouge. Le sol transmet sa température à la basse troposphère. C'est pourquoi, les basses couches de la troposphère – près du sol – sont plus chaudes et que la température décroît régulièrement avec l'altitude. En partant du sol, la température de l'air décroît d'environ $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ tous les 100 m, d'où la présence de la neige en montagne. Le minimum de température se trouve vers 12 km d'altitude, donc dans la tropopause. Les maximum de température sont observés au niveau du sol et dans la stratosphère (voir **Figure I.2**).

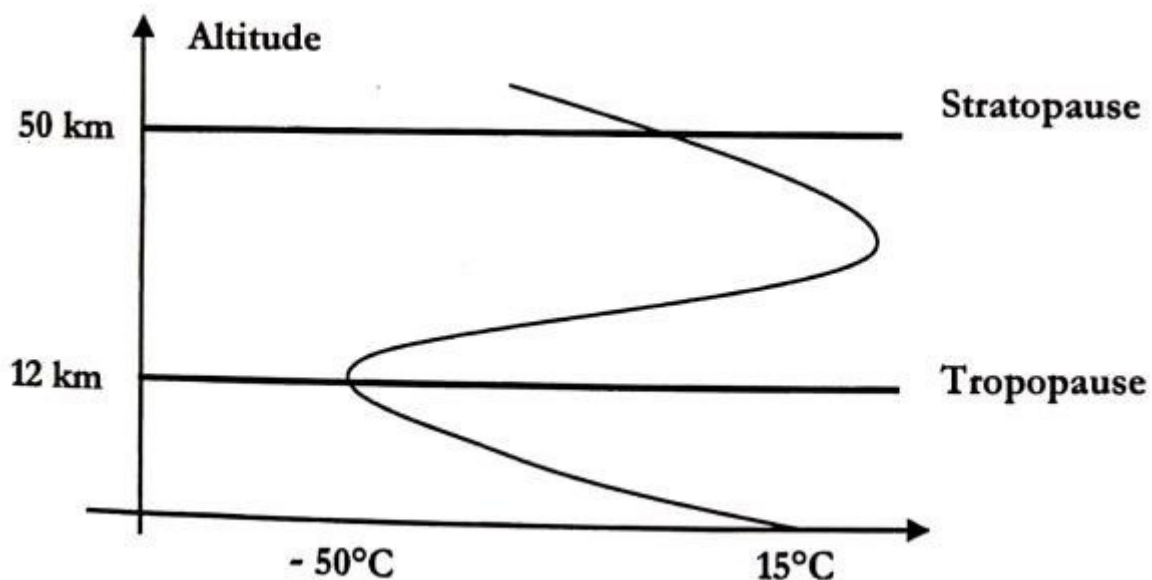


Figure I.2 : Variation de la température avec l'altitude

I.3. Mixage et transport des espèces chimiques

I.3.1. Dans la troposphère

Dans la troposphère, les substances chimiques subissent des phénomènes de transports horizontaux et de mixages verticaux (voir **Figure I.3**) :

I.3.1.1. L'advection ou transport horizontal

Elle est due à l'apport, sous l'effet du vent, de substances en provenance de régions situées en amont de l'endroit considéré. Le transport horizontal des gaz et des particules peut s'étendre sur plusieurs milliers de km et certains polluants peuvent faire le tour de la terre. Ceci a été constaté lors des éruptions des volcans Mont St Helen et Pinatubo.

I.3.1.2. La convection ou mixage vertical

Ce transport atmosphérique est un phénomène analogue à la convection dans un local où l'air chaud monte puis redescend.

De ces deux phénomènes, il résulte un fort brassage de toutes les espèces chimiques, gazeuses ou particulaires, dans les basses couches.

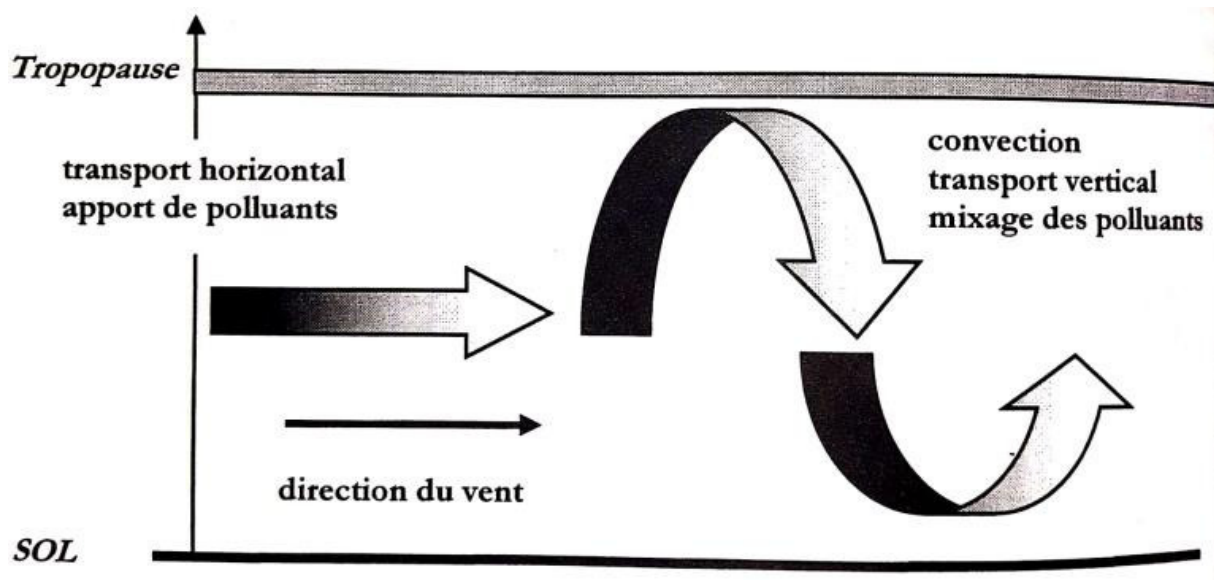


Figure I.3 : Transport des gaz et des particules dans l'atmosphère

I.3.2. Dans la stratosphère

Dans la stratosphère, la plupart des réactions chimiques impliquent l'ozone. Ce gaz absorbe la lumière ultraviolette entre 210 et 290 nm, tandis que l'oxygène moléculaire, présent dans la haute atmosphère, absorbe en dessous de 210 nm. (voir **Figure I.4**). La présence de ces deux gaz, en concentrations importantes, conduit à une élévation de la température dans la

stratosphère, comme il a été vu précédemment et permet la filtration des courtes longueurs d'onde solaires.

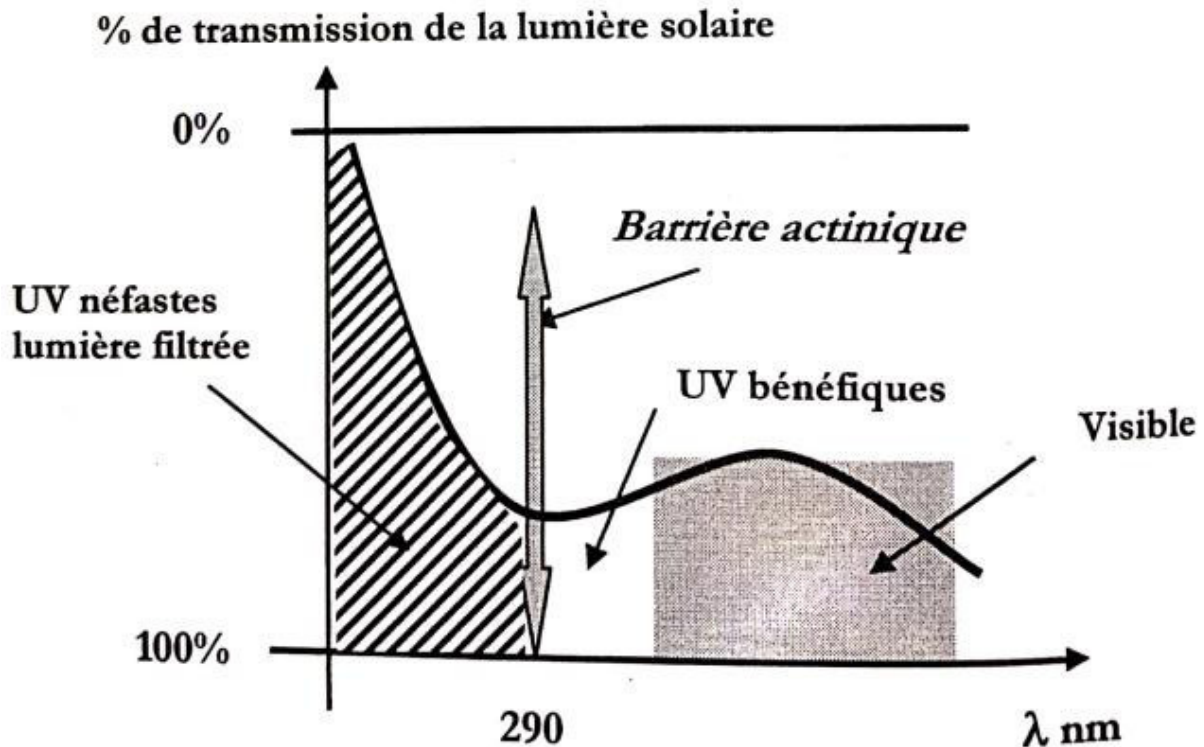


Figure I.4 : Filtration des UV par ozone stratosphérique

Dans la stratosphère, un équilibre naturel et permanent s'établit entre les espèces oxygénées, dont l'ozone et l'oxygène moléculaire. Cet équilibre est décrit par le cycle de CHAPMAN. Cet état d'équilibre naturel conduit à une concentration constante d'ozone. Ce gaz est essentiel pour la vie, car il filtre la lumière ultraviolette. En effet, les longueurs d'onde inférieures à 290 nm sont néfastes à la vie et à l'environnement. Elles détruisent le plancton marin qui est à la base de toute la chaîne alimentaire. En revanche les longueurs d'ondes supérieures à 290 nm sont bénéfiques pour la vie. La baisse de la concentration d'ozone, observée depuis plusieurs décennies, a pour conséquence de laisser passer, jusqu'au niveau du sol, une plus grande quantité de lumière néfaste. Il peut donc en résulter de grandes perturbations pour la vie humaine, notamment en développant des cancers. D'où la nécessité de stabiliser la concentration d'ozone et de garder l'équilibre entre les espèces oxygénées dans la stratosphère.

Dans la stratosphère, il n'y a pas (ou peu) de brassage des composés chimiques. Ce niveau de l'atmosphère est quasi totalement stable. Les espèces présentes ont une durée de vie beaucoup

plus longue que dans la troposphère car elles ont peu de chance de se rencontrer et de donner des chocs moléculaires, donc de provoquer des réactions. Les durées de vie des composés sont fréquemment de plusieurs dizaines d'années. C'est le cas des CFC. Comme les espèces perdurent longtemps dans cette couche, leurs effets peuvent se produire encore pendant plusieurs décennies.

I.4. Temps de demi-vie des espèces chimiques dans l'atmosphère

Dans la troposphère, les substances chimiques réagissent entre elles. La très grande majorité des substances émises dans le réservoir atmosphérique est dégradée et ces espèces finissent par disparaître. Les temps de disparition sont extrêmement variables. Ils peuvent être très longs et dépasser largement la dizaine (voire la centaine) d'années ou être très courts et ne pas excéder quelques minutes.

La plupart des espèces sont dégradées en raison de leur oxydation par des molécules oxydantes telles que l'ozone, ou - plus souvent - par les radicaux oxydants présents dans l'atmosphère, tels que les **radicaux OH°**.

On définit un **temps de demi-vie τ** d'une espèce chimique. τ est le temps avec lequel la concentration initiale (C_0) du composé X est divisée par 2 ou par la constante logarithmique e ($e = 2,7$) suivant l'ordre cinétique de la réaction de dégradation. En chimie de l'atmosphère on emploie la constante e.

Au bout du temps τ , la concentration de la substance X est $C = C_0/e$. La valeur de τ permet de savoir si le polluant X va persister longtemps dans l'atmosphère ou s'il va être rapidement détruit.

τ est donné par l'expression suivante : $\tau = 1/(k \cdot [OXY])$ avec :

- k la constante de vitesse de la réaction entre la substance X et l'oxydant OXY. Cette constante est exprimée en $\text{molécules}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- [OXY] la concentration de l'oxydant dans l'atmosphère, exprimée en $\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Tenant compte de l'équation aux dimensions, τ est donc exprimée en :

$1/[\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ donc en secondes.

En pratique, il est exprimé en heures ou en années.

I.5. Unités de concentrations atmosphériques

Pour la phase gazeuse on emploie trois unités :

- ppb / v (partie par billion en volume) ou ppm/v (partie million en volume)
- $\mu\text{g.m}^{-3}$ (microgrammes par mètres cube)
- nombre de molécules. cm^{-3}

Pour la phase solide on n'emploie que le $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Le ppb / v ou (ppb en raccourci) est le rapport de mélange, en volume, d'une molécule du polluant X pour un billion (10^9) de molécules d'air. C'est l'unité la plus employée en chimie atmosphérique. On utilise aussi le ppm (1 partie par million) et le ppt (1 partie par trillion).

Note : Le billion en langue anglaise est équivalent au milliard en français.

Dans l'industrie et pour les normes de pollution atmosphérique, on utilise le $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Lorsque les concentrations sont très élevées-à l'émission essentiellement-on exprime les concentrations en %. C'est le cas pour le monoxyde de carbone CO émis par les véhicules automobiles. Dans les modèles de calcul et de prévention , pour exprimer le nombre de radicaux libres (ou de molécules) présents dans l'atmosphère, on utilise le nombre. cm^{-3} .

Fréquemment il est utile de passer d'une unité à une autre .Ainsi que on convertit les ppb en $\mu\text{g.m}^{-3}$ et réciproquement. On utilise la loi des gaz parfaits : $N/V = P (R.T)$ avec :

- P : la pression
- R : la constante des gaz parfaits
- T : la température en Kelvin

Sachant, qu'à 273 K , une mole d'air ($\text{O}_2 + \text{N}_2$) à un volume de 22,4 L et une masse de 29 g, on passe des ppb aux $\mu\text{g.m}^{-3}$ par le facteur de conversion **0,041 M** , où M est la masse molaire du gaz considéré. Pour passer des $\mu\text{g.m}^{-3}$ aux ppb on divise par 0,041 M.

Les autres unités employées concernent les flux Φ planétaires de pollution et la masse totale **G** G de gaz ou d'aérosols dans l'atmosphère globale.On utilise :

- Le téragramme (Tg), soit 10^6 Tonnes ou 10^{12} g , pour la quantité G
- Le $Tg.an^{-1}$ pour les flux Φ .

I.6. Fonctionnement du système atmosphérique

Le système atmosphérique débute par l'émission, dans la biosphère, de gaz et de particules à partir des sources naturelles ou anthropiques. Puis les substances se transportent et réagissent entre elles durant ce transport. Enfin elles se déposent et sortent donc du système atmosphérique.

I.6.1. Emission, transport, dégradation et dépôt

Les polluants primaires sont des polluants de l'air émis par des sources données. Les polluants secondaires ne sont pas émis directement en tant que tel, mais se forment lorsque d'autres polluants (polluants primaires) réagissent dans l'atmosphère.

Des **polluants primaires** sont émis, tels que SO_2 , NO_x , CO, etc... ou de la matière particulaire. Puis les trois phénomènes interviennent :

- La **dynamique atmosphérique** qui est un processus mécanique permettant le transport, le mélange, la dispersion et la dilution des polluants dans l'atmosphère.
- La dégradation chimique ou photochimique des polluants sous l'effet des radicaux de l'atmosphère ou de l'ozone. Les polluants sous l'effet des radicaux de l'atmosphère ou de l'ozone .Les polluants primaires se transforment en **polluants secondaires** et les polluants secondaires se forment des sulfates (SO_4^{2-}) par oxydation photochimique de dioxyde de soufre SO_2 .

Les polluants secondaires se forment de la matière organique particulaire secondaire par oxydation des hydrocarbures. Ces dégradations s'accompagnent le plus souvent de production d'ozone.

- **Les dépôts** permettent d'éliminer les polluants de l'atmosphère .Il existent deux types de dépôts :
 - **Le dépôt sec** dû à la pesanteur. Les polluants se déposent sur le sol, sur les plantes et sur les feuilles des arbres.

→ **Le dépôt humide** dû aux lessivages des polluants par les pluies, les neiges et les brouillards.

I.6.2. Principaux facteurs de la pollution atmosphérique

Les concentrations de polluants dans l'air extérieur peuvent être influencées par de nombreux facteurs, notamment la quantité de polluants atmosphériques rejetés par les sources, la proximité des sources et les conditions météorologiques, telles que la température de l'air, la stabilité de l'air et la vitesse et la direction du vent. Certains polluants peuvent être transportés par le vent et influencer sur la qualité de l'air de lieux situés à des milliers de kilomètres des sources.

I.7. Les échelles spatiales

Les échelles de temps et d'espace qui caractérisent le phénomène de dispersion des polluants sont multiples. Le temps de vie d'un polluant dépend essentiellement de la rapidité de la chimie. Or, les vitesses de réaction sont très variables d'une réaction à une autre. Les échelles spatiales qui peuvent être regroupées en trois catégories : les échelles locales, régionales ou globales.

I.7.1. La pollution à l'échelle locale : la pollution de proximité

Cette pollution est celle qui existe à proximité des sources (industries, chauffage, trafic). C'est par exemple la pollution urbaine. Elle affecte la santé des populations par son action directe et à court terme, mais exerce également une toxicité à plus long terme pour certaines pathologies. Outre les problèmes de santé, la pollution de proximité peut procurer une gêne olfactive importante et participer à la dégradation du patrimoine bâti par corrosion et salissure. C'est cette pollution locale qui, la première, a fait l'objet d'un suivi aux abords des grands sites industriels.

I.7.2. La pollution à l'échelle régionale

Elle caractérise des pollutions que l'on observe dans des zones situées à quelques dizaines, voire à plusieurs centaines de kilomètres des sources de pollution. Trois phénomènes sont regroupés sous ce terme, la pollution photochimique (abordée précédemment), les rejets accidentels (par exemple: Tchernobyl) et les pluies acides. Les oxydes d'azote et le soufre par combinaison avec la pluie créent des acides nitrique et sulfurique qui attaquent la végétation.

I.7.3. La pollution planétaire

Il s'agit de la diminution de la couche d'ozone stratosphérique et de l'effet de serre. Les rejets dus aux activités humaines tendent à diminuer l'épaisseur la couche d'ozone stratosphérique, qui est nécessaire, à l'inverse de l'ozone de basse altitude (**Figure I.5**). En effet, la couche d'ozone filtre une grande part du rayonnement solaire ultraviolet, ce dernier peut engendrer une augmentation du risque de développer des pathologies telles que des cancers de la peau.

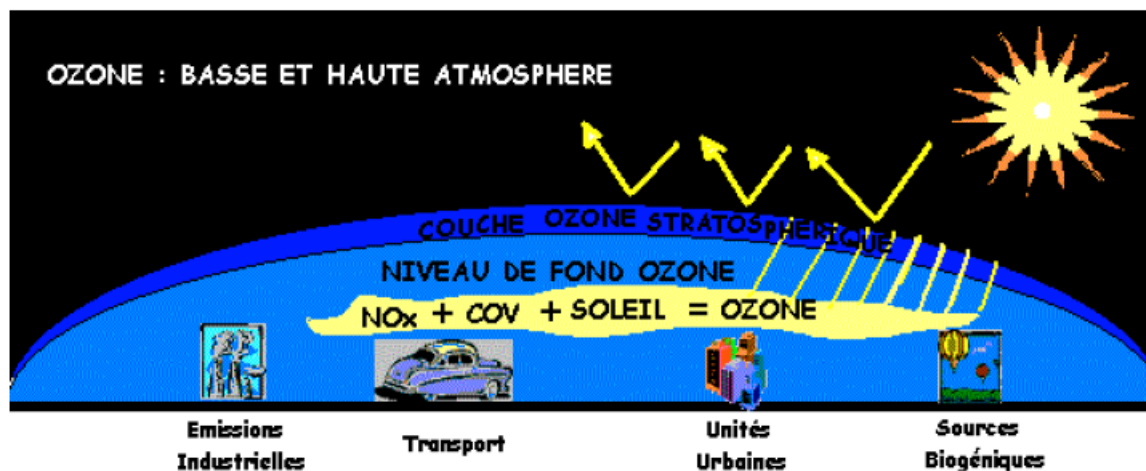


Figure I.5 : Ozone stratosphérique et l'ozone à basse altitude

Tout comme l'ozone, l'effet de serre est indispensable à l'équilibre biologique terrestre. Il consiste en un réchauffement de l'atmosphère par des molécules qui ont la propriété de piéger les radiations à grande longueur d'onde émises par la surface du globe. Sans ce phénomène, la température de l'air serait inférieure de 30 °C à sa valeur moyenne actuelle qui est de 15 °C. Or, aujourd'hui, l'effet de serre augmente à cause des émissions anthropiques de certains gaz dits « à effet de serre », comme N_2O , CO_2 , CH_4 , ou CO , ce qui conduit à un déséquilibre climatique.

Orlanski (1975) propose une classification plus fine des échelles, elle est récapitulée dans le **Tableau I.1**.

Tableau I.1 : Echelles d'étude de la pollution

Macro échelle a	Sup. 10 000 km
Macro échelle R	2 000 km < L < 10 000 km
Méso échelle a	200 km < L < 2 000 km
Méso échelle R	20 km < L < 200 km
Méso échelle y	2 km < L < 20 km
Micro échelle a	0,2 km < L < 2 km
Micro échelle R	0,02 km < L < 0.2km
Micro échelle y	2 m < L < 20 m
Micro échelle S	2 mm < L < 2 m

La Figure I.6 donne le schéma de base des mécanismes de la pollution atmosphérique.

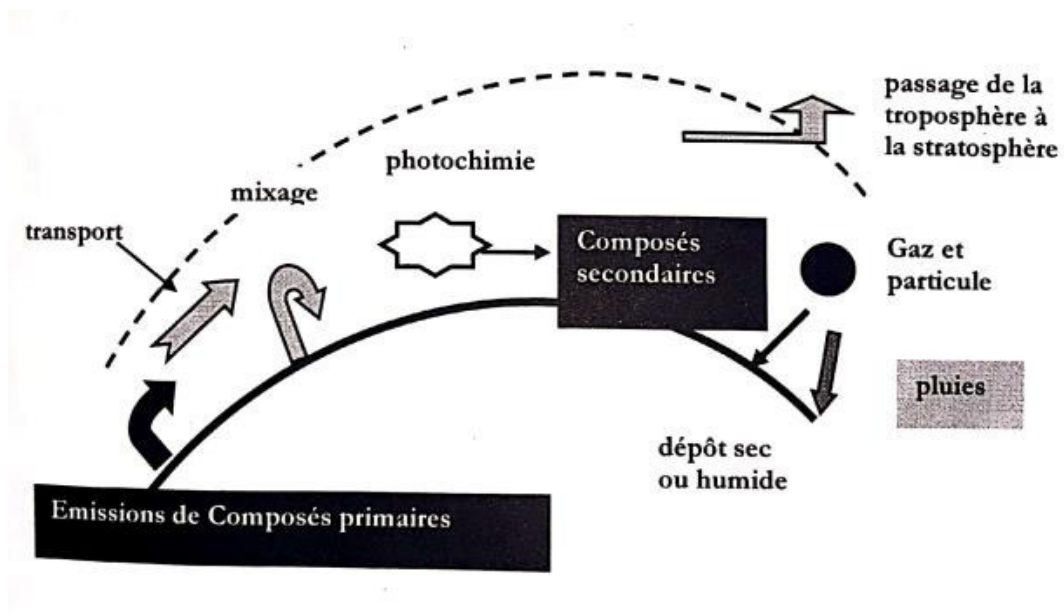


Figure I.5 : Schéma planétaire de la pollution atmosphérique

Il existe aussi des conséquences de la pollution atmosphérique plus mineures comme la dégradation des bâtiments. Connaissant les effets sur l'environnement ou sur la santé humaine, on développe des stratégies de contrôle de la pollution (alerte, surveillance) et des législations de contrôle de celle-ci. Par application et respect des normes de pollution, on peut limiter la pollution. Mais si des efforts sont fait localement, il n'existe pas encore d'effort planétaire, sur les gaz à effet de serre notamment. Afin de connaître la pollution globale de l'atmosphère il est nécessaire d'établir, au préalable, un bilan des **émissions** naturelles ou (biogéniques) et des émissions dues aux activités humaines dites émissions **anthropiques** (voir **Figure I.6**). .

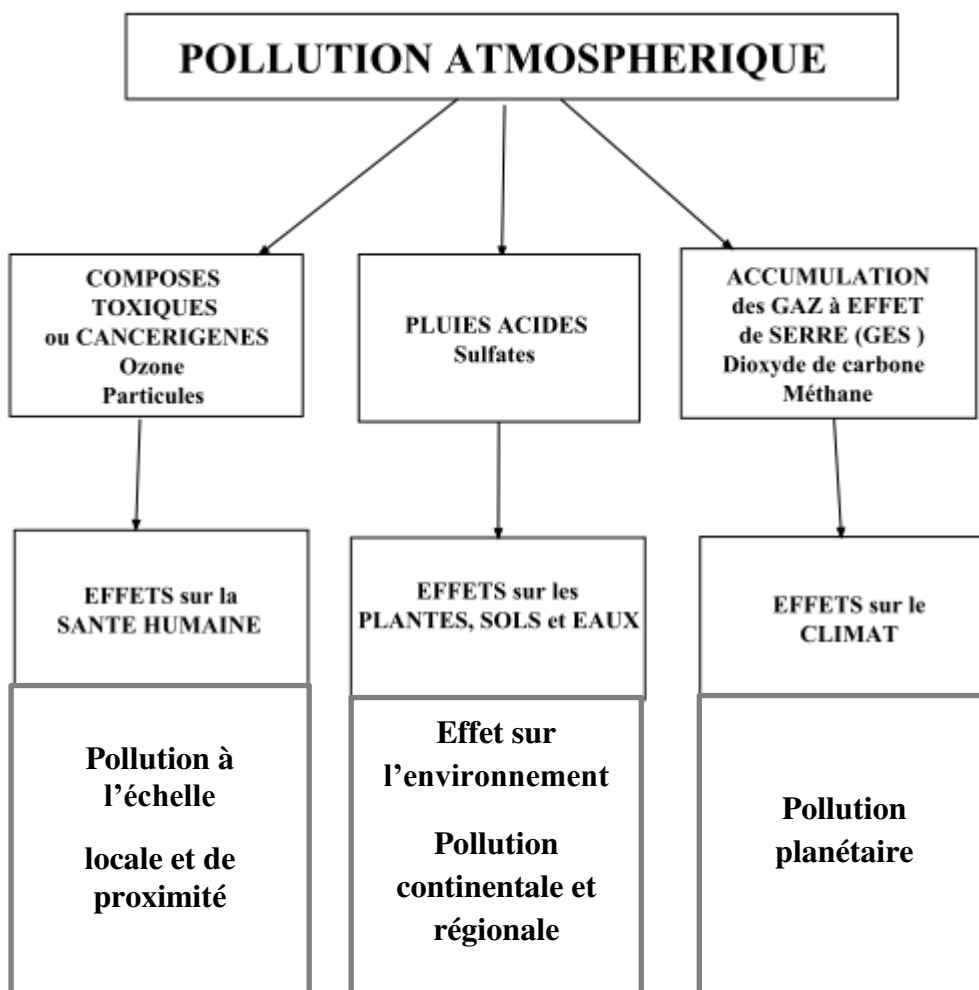


Figure I.6 : Conséquences de la pollution atmosphériques

Exercices

Exercice 1 :

Exprimer en $\mu\text{g.m}^{-3}$ une concentration d'ozone de 40 ppb.

Réponse :

La masse molaire de l'ozone est $M = 3 \times 16 = 48$

Donc 40 ppb représente : $40 \times 48 \times 0,041 = 78,72 \mu\text{g.m}^{-3}$

Note : en pratique, pour l'ozone , on multiplie par 2 pour passer des ppb aux $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Exercice 2 :

1) Combien de moles et combien de molécules y a-t-il dans 35 g d'azote (N_2) ? à 25 °C et 1 bar de pression.

2) Quel volume occuperait cette quantité d'azote ?

Exercice 3 :

À un endroit particulier, la norme atmosphérique pour le dioxyde de soufre (SO_2) en moyenne annuelle est de $90 \mu\text{g.m}^{-3}$ à 25 °C.

1) Re-exprimez ceci en ppm.

Exercice 4 :

Les niveaux ambiants de NO_x (mesurés en NO_2) sur une période de 24 h sont généralement de $200 \mu\text{g.m}^{-3}$.

1) Calculer en ppm les niveaux ambiants de NO_x (mesurés en NO_2).

Chapitre II :

Sources et transport des polluants atmosphériques

II.1. Introduction

Ce chapitre présente les sources anthropiques et naturelles d'aérosols et de gaz.

II.2. Emissions anthropiques

Les principaux polluants atmosphériques sont les :

a) Les **polluants primaires** suivants :

- Oxyde de soufre SO_2 ;
- Oxydes d'azote NO_x (NO et NO_2 principalement) ;
- Monoxyde de carbone CO ;
- Plomb ;
- Hydrocarbures non méthaniques dits NMHC (« *non methanic hydrocarbons* ») ;
- Particules.

Ces polluants sont réglementés. Il existe des normes françaises, européennes ou mondiales limitant leurs rejets.

b) **l'ozone**, polluant **secondaire** lui aussi réglementé, qui n'est pas directement émis mais qui résulte de réactions photochimiques avec les polluants ci-dessus.

II.2.1. Oxyde de soufre SO_2

Une des principales sources de pollution est l'émission de SO_2 par la combustion des combustibles fossiles, tels que le charbon et les fiouls lourds. 60 % du SO_2 est émis par le charbon, 30 % par les fiouls lourds et 10 % par les autres sources. Tous les pays industrialisés émettent du SO_2 mais les pays en voie de développement, comme l'Inde ou la Chine, sont maintenant les principaux pollueurs depuis que les pays fortement industrialisés sont équipés en techniques performantes de dépollution du SO_2 . La Chine a émis, en 2003, 50 % du SO_2 mondial.

Afin d'estimer les flux Φ de SO_2 émis, on détermine des facteurs d'émission qui sont exprimés en g de S par kg de combustible (la masse atomique du soufre est 32 g/mol). Les facteurs d'émission doivent être multipliés par 2 si on exprime en g de SO_2 par kg de combustible (la masse molaire du SO_2 est 64 g/mol) (voir **Tableau II.1**).

Tableau II.1 : Facteurs d'émission et flux Φ de soufre des combustibles

Combustible	Facteur d'émission (en g.kg ⁻¹)	Flux Φ de soufre (Tg.an ⁻¹)
Charbon	48	44
Lignite	36	17
Coke	5,4	1,7
Raffinage	2	3,7
Essence	0,7	0,8
Avion	1	0,1
Fioul	36	23
Cuivre	20	9,5

Exemple : le charbon a un facteur d'émission de 48 g.kg⁻¹ ce qui signifie qu'il émet 48 g de soufre donc 96 g de SO₂ par kg de charbon brûlé.

À la fin du XX^e siècle, les émissions mondiales de SO₂ étaient de l'ordre de 95 Tg.an⁻¹. Elles sont en régression notable) l'échelle globale.

Dans l'atmosphère le SO₂ se convertit en sulfates. Ces sulfates, d'origine anthropique, sont appelés "non sea sulfate " (NSS), par opposition aux sulfates marins " sea sulfate " (SS).

II.2.2. Oxydes d'azote NO

Le monoxyde d'azote NO est produit – lors des combustions à haute température (1200 °K) par la recombinaison des deux principaux éléments de l'air :



De petites quantités de NO₂ sont émises simultanément ainsi que des traces d'acide nitrique. Les émissions globales de NO_x (NO + NO₂) sont proches de celles du SO₂, mais en constante augmentation, en raison de la forte augmentation du parc automobile. Elles sont passées de 108 Tg.an⁻¹ en 1985 à près de 150 Tg.an⁻¹ en 1998. Pour les seules Etats-Unis d'Amérique (USA), les émissions atteignaient 30 Tg.an⁻¹ en 1985. Elles sont maintenant proches de

50 Tg.an⁻¹. Dans tous les pays, les véhicules automobiles constituent la principale source d'oxydes d'azote.

Dans l'atmosphère, le NO s'oxyde en NO₂, en présence d'hydrocarbures et de lumière. Dans ce fait, on est toujours en présence d'un mélange de NO et NO₂, appelé NO_x (prononcer NOXE). Les NO_x sont à l'origine de la formation d'ozone.

Les variations des quantités totales de SO₂ et de NO_x dans l'atmosphère sont présentées **Figure II.1**.

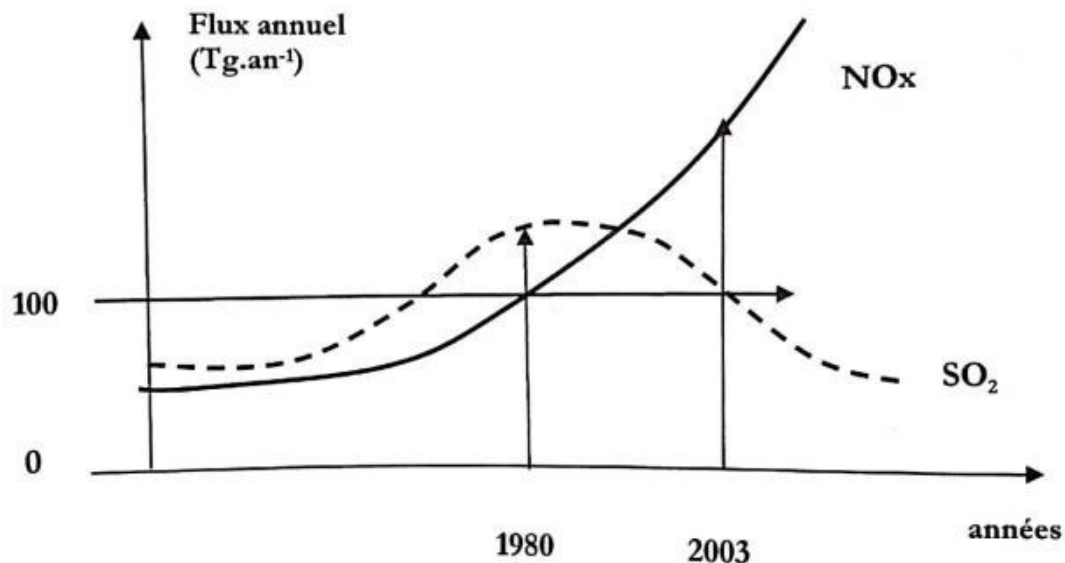


Figure II.1 : Variation des concentrations globales d'oxyde de soufre et d'oxydes d'azote

Ces deux polluants sont mesurés par les réseaux de pollution atmosphérique. Les NO_x sont mesurés constamment. Le SO₂ est maintenant mesuré plus épisodiquement.

II.2.3. Particules en suspension (PM pour « Particulate Matter »)

Toutes les sources de pollution émettent des particules. Celles-ci ont des tailles très variables. Les grosses particules (taille > 2,5 µm) ne sont pas dangereuses pour la santé car elles sont éliminées dans le système respiratoire. Les très fines particules aussi. Les particules de taille comprise entre 0,2 et 2,5 µm sont inhalées. On les appelle « **particules respiratoires** ». Elles sont dangereuses car elles contiennent souvent des substances toxiques ou cancérogènes.

et se fixent dans les bronches, provoquent des bronchites et des cancers du poumons. Elles présentent donc un réel danger pour la santé bien que la part toxiques des PM ne représente qu'un faible pourcentage de la masse totale de particules (environ 3 %). Ces particules sont principalement des particules carbonées ou métalliques comportant des composés organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des métaux lourds. Les réseaux de surveillances de la pollution mesurent actuellement les PM10 (particules de taille inférieure à 10 μm). Il semble que dans l'avenir ils mesureront systématiquement les PM 2,5 (particules inférieures à 2,5 μm).

II.2.4. Monoxyde de carbone CO

Le CO est un produit de combustion incomplète. Il est principalement émis par les véhicules à essence (75 %). Les autres sources sont les équipements agricoles (7 %), les processus industriels (9 %), les incinérateurs de déchets (7 %) et les avions (2 %). Ce composé est très toxique mais, comme il s'oxyde dans l'air en CO₂ – non toxique -, il ne constitue un danger que dans les garages. On le trouve peu dans l'atmosphère ambiante. Son effet néfaste peut cependant se fait sentir dans les rues très fréquentées. Ce polluant est occasionnellement mesuré.

II.2.5. Hydrocarbures non méthaniques (NMHC)

Plus de 40 % des hydrocarbures proviennent des véhicules. 25 % sont produits lors du raffinage du pétrole et 25 % sont constitués de solvants rejetés par les industries. Le reste (10 %) provient des activités agricoles. Les émissions totales représentent de 30 à 60 Tg.an⁻¹ .

Ces composés primaires sont aussi appelés composés organiques volatils (COV). Il sont à l'origine de la plupart des réactions atmosphériques et des fortes teneurs en ozone troposphériques. En l'absence de cadastre global des émissions de COV , la connaissance des flux d'émission est encore très imprécise. Ces polluants ne sont pas régulièrement mesurés, en raison de l'absence de méthode d'analyse globale très fiable.

II.2.6. Plomb

Jusqu'à ce jour, la combustion de l'essence restait la plus grande source émettrice de plomb. Le plomb était présent, dans l'essence, sous forme de tétraéthylplomb qui est un antidétonant. Dans l'atmosphère, 75 % du plomb est gazeux et émis sous forme d'halogénures de plomb

(PbClBr , PbCl_2 et PbBr_2).25 % sont émis sous forme de fines particules ($< 0,5 \mu\text{m}$) qui restent en suspension dans l'atmosphère. L'autre moitié (12,5 %) est émise sous forme de grosses particules retombant rapidement au sol.

Les émissions de plomb atteignaient $100 \text{Tg}\cdot\text{an}^{-1}$ en 1985, mais ces émissions diminuent régulièrement avec la généralisation de l'essence sans plomb. En raison de la seule réglementation aux USA, on a déjà enregistré une baisse de 16 % de la concentration du plomb dans les atmosphères " test " comme les atmosphères polaires. Dans les pays industrialisés , le problème du plomb n'est plus d'actualité , mais dans de nombreux pays (pays émergents) le plomb reste encore utilisé. Malheureusement, le remplacement du plomb, par d'autres substances, pose aussi des problèmes.

II.2.7. Autres polluants

Le carbone suie (ou black carbon) ne constitue pas un polluant réglementé. Il s'agit pourtant d'un polluant majeur ayant un impact sanitaire et un impact climatique. Les aldéhydes et le PAN sont aussi des polluants non réglementés importants.

II.3. Emissions naturelles

Le bilan des émissions naturelles commence à être établi avec précision car des études récentes ont permis de préciser les flux des substances chimiques émises dans les différentes régions du globe. Il est essentiel de bien connaître ces composés présents dans toutes les régions non polluées (milieu océanique principalement qui caractérise les niveaux de fond) car ce sont eux qui déterminent la chimie atmosphérique de base.

On considère tout apport de polluants anthropiques comme une perturbation, à plus ou moins grande échelle, de la chimie de fond. Suivant les composés, la perturbation du système atmosphérique est importante ou non. Pour certains composés , comme les oxydes de soufre ou d'azote, la quantité émis par l'homme est du même ordre de grandeur que la quantité émise naturellement. On est alors devant un problème de pollution majeure.

D'autres composés comme les hydrocarbures aromatiques particuliers ou les métaux lourds sont émis en traces, mais ils constituent aussi un problème majeur, cars ils sont cancérigènes ou très toxiques.

II.2.1. Composés soufrés

Le soufre naturel provient de trois sources :

- **L'activité volcanique** sous forme de dioxyde de soufre SO_2 ;
- **Le péttillement marin.** Les émissions marines sont constituées principalement de H_2S , de composés soufrés (COS) et de diméthylsulfure (DMS) ;
- **Les émissions biogéniques (marines ou terrestres).**

Les émissions soufrées conduisent, le plus souvent, à la formation de sulfates. Les émissions de soufre naturel (exprimées en Tg.an^{-1}) sont : (voir **Tableau II.1**)

Tableau II.1 : Les émissions soufrées conduisent, le plus souvent, à la formation de sulfates. Les émissions de soufre naturel (exprimées en Tg.an^{-1})

Source	Hémisphère Nord (Tg.an^{-1})	Hémisphère Sud (Tg.an^{-1})
Volcans	3	2
Péttillement	19	25
Biogénique terrestre	32	16
Biogénique océan	22	28
Total	76	71
Globalement	147 Tg.an^{-1}	

II.2.2. Composés azotés

Les sources naturelles d'azote sont les suivantes :

- Combustion de la biomasse sous forme d'oxydes d'azote NO et NO_2
- Injection d'ammoniac NH_3
- Eclairs durant les orages produisant du NO
- Dénitrification des sols émettant du N_2O

Les sources naturelles sont assez équivalentes aux émissions anthropiques. On les chiffres de 96 à 126 Tg.an^{-1} .La répartition des sources est la suivante : (voir **Tableau II.2**)

Tableau II.2 : La répartition des sources en Tg.an⁻¹

Source	Flux en Tg.an ⁻¹
Injection stratosphérique	2
Oxydation de NH ₃	3 à 33
Combustion de la biomasse	39
Emissions par les sols (N ₂ O)	26
Eclairs	26

Notons l'importance des éclairs comme source d'oxydes d'azote et la grande incertitude sur la mesure de l'oxydation de l'ammoniac.

II.2.3. Matière particulaire

a) Sources d'aérosols

Les poussières en suspension dans l'atmosphère proviennent essentiellement :

- de l'érosion éolienne des sols : aérosol terrigène (terre) et aérosol crustal (croûte terrestre) ;
- des océans : aérosol marin ;
- des volcans : aérosol volcanique ;
- des feux de forêts ou de savane : aérosol de combustion de la biomasse ;
- de la respiration des plantes : aérosol biogénique.

Les émissions globales sont assez variables, en raison principalement de l'activité sporadique des volcans. Elles représentent de 1100 à 1600 Tg.an⁻¹.

b) Taille et composition chimique des aérosols

1. Particules terrigènes

Elles sont de grosse taille (> 1 µm). On les appelle souvent " dust ". Ces particules proviennent de la croûte terrestre. Elles sont arrachées mécaniquement du sol sous l'effet du vent. Ce sont souvent des particules minérales. L'aluminium et le silicium sont les composants majeurs. Ils proviennent des argiles et des sables. Le manganèse et le fer sont aussi très présents.

2. Particules marines

Elles sont produites par l'éclatement des bulles dans les vagues déferlantes (phénomène de pétilllement).Ces particules ont des diamètres assez variables. Les aérosols marins contiennent des électrolytes tels que : Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{++} et Ca^{++} , mais la part de la matière organique n'est pas négligeable.

3. Particules biogéniques

Elles sont émises par les plantes et les arbres. Il peut aussi s'agir de débris de végétaux (humus). Elles comportent surtout des composés organiques.

4. Particules de combustion

Elles sont produites par les feux de biomasse (feux de forêts et feux de savane) et sont aussi constituées essentiellement de matière carbonée.

II.2.4. Monoxyde de carbone

Le CO provient de l'oxydation photochimique du méthane qui est l'hydrocarbure naturel le plus abondant. Il provient aussi des émissions directes par les plantes et de l'activité biologique des océans. Globalement, il semble que les émissions naturelles et anthropiques de CO soient équivalentes en terme de flux (1000 Tg.an⁻¹).

II.2.5. Hydrocarbures non méthaniques (NMHC)

Ces émissions sont encore assez mal connues. Elles sont principalement constituées d'isoprène et de terpène, mais aussi d'aldéhydes et d'acides organiques. Les NMHC sont en grand nombre (plus de 400).Ces composés subissent des processus de dégradation et de dépôt similaires à ceux des COV anthropiques. Il est encore très difficile de distinguer les uns des autres. Tous ces composés participent à la formation d'ozone.

II.3. Récapitulatif des sources de pollution

II.3.1. Sources anthropiques

La matière organique contenue dans les PM peut être émise par des sources primaires ou

secondaires, naturelles ou anthropiques. Parmi ces sources, la combustion de biomasse et les émissions véhiculaires directes, qui sont des sources anthropiques et primaires d'OM, représentent des sources majeures de l'OM en atmosphère de fond urbain et rural. L'estimation des contributions de ces deux sources à l'OM par une approche simple peut permettre ainsi de quantifier facilement les sources majeures de l'OM (voir **Figure II.2**).

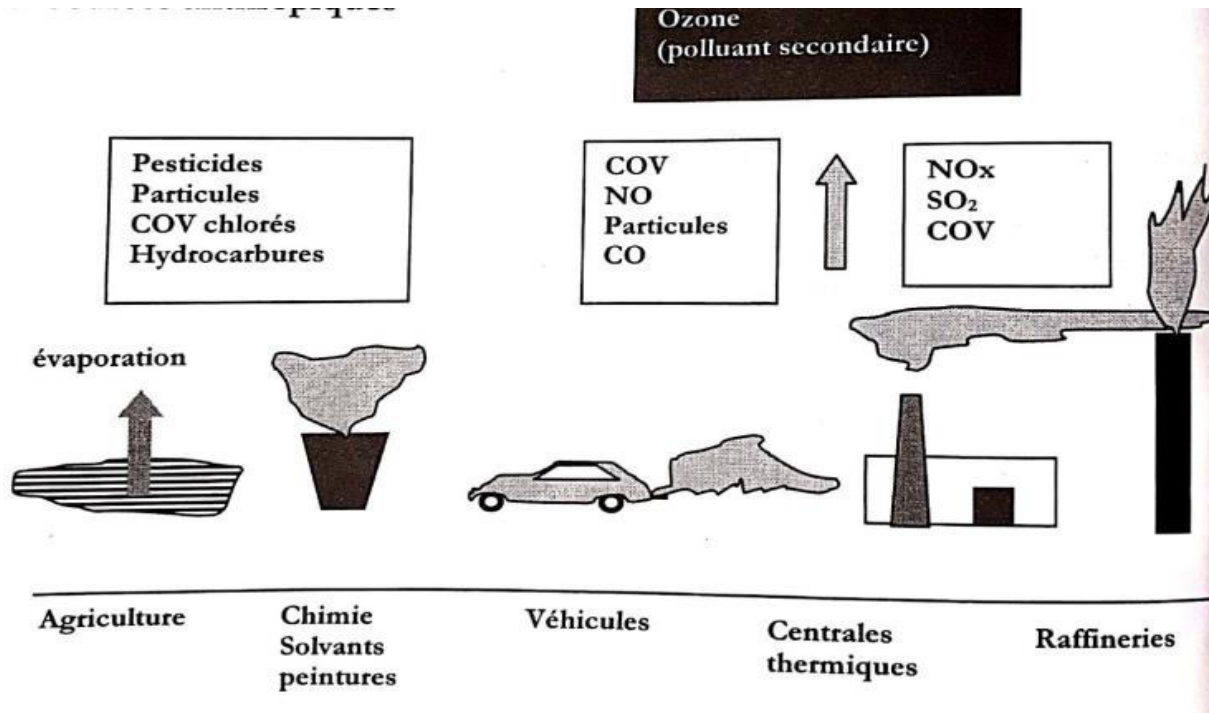


Figure II.2 : Sources anthropiques de gaz et de polluants primaires dans l'atmosphère

les sources naturelles qui modifient la composition de l'atmosphère (éruptions volcaniques, embruns marins, poussières extra-terrestres, pollens, spores, bactéries, respiration des êtres vivants et décompositions naturelles) ne s'intègrent que timidement dans les préoccupations actuelles sur la pollution de l'air. Ceci s'explique logiquement par la place de plus en plus importante qu'occupent les activités humaines en tant qu'émettrices de polluants, sur des échelles temporelles réduites et aux conséquences significatives sur notre santé et notre environnement (voir **Figure II.3**).

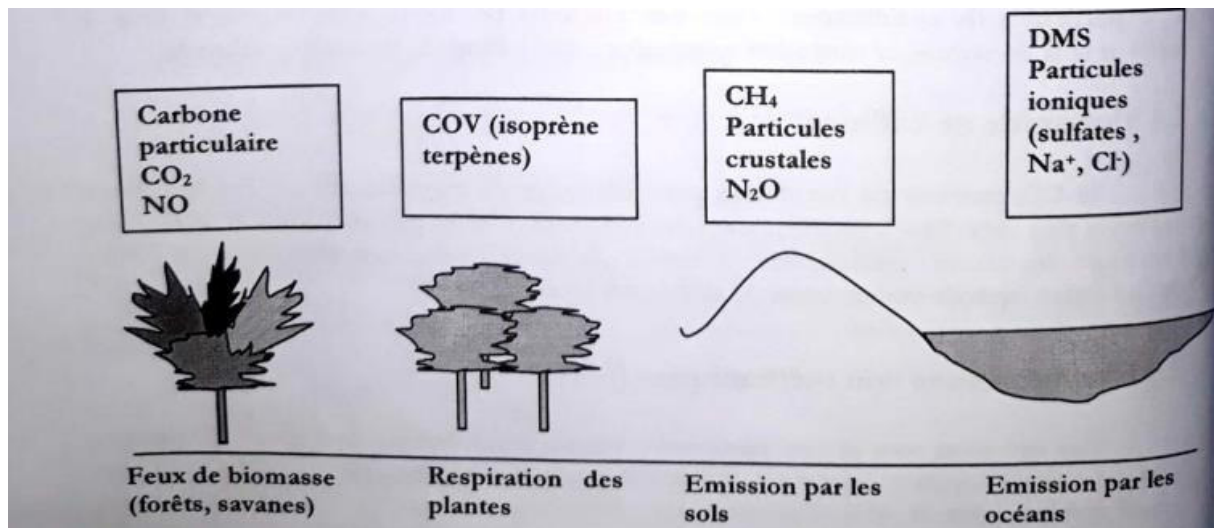


Figure II.3 : Sources naturelles anthropiques de gaz et de particules dans l'atmosphère

II.4. Cas du dioxyde de carbone et du méthane

Ces deux gaz ne sont pas des polluants. Ils sont présents à l'état naturel et ne sont pas toxiques. Néanmoins leurs concentrations sont sans cesse croissantes et ces deux composés constituent un problème majeur car ce sont des **gaz à effet de serre (GES)**. Le CO_2 est produit lors de toute combustion. Comme l'activité économique et industrielle est croissante et que la population augmente sans cesse, la production de CO_2 est presque exponentielle. Il en est de même du CH_4 qui est émis naturellement par les marais, lors de processus anaérobie, mais aussi par les cultures de riz, les digesteurs des stations d'épuration et par les rejets des animaux domestiques ("vaches pétantes"). Les émissions de méthane augmentent donc régulièrement.

Ces gaz ne sont pas mesurés par les réseaux de surveillance de la pollution atmosphérique car ce ne sont pas de polluants à proprement parler. Ils sont mesurés par des stations de surveillances climatiques installées sur toute la planète.

II.6. Transformations physico-chimiques des polluants atmosphériques

II.6.1. Les réactions de base dans l'atmosphère

Les réactions sont :

- L'oxydation du monoxyde d'azote NO en dioxyde d'azote NO_2 ;
- L'oxydation du méthane en monoxyde de carbone CO , puis du CO en dioxyde de carbone CO_2 ;

Ces réactions s'effectuent en présence de lumière et sont catalysées par le radical OH° . Elles conduisent à la formation de polluants secondaires, plus ou moins complexes. Cette chimie détermine le cycle journalier des polluants.

- en début de journée, NO et les hydrocarbures sont présents dans l'atmosphère.
- Le NO et les COV s'oxydent respectivement en NO_2 et en aldéhydes par action des radicaux.
- NO_2 se photolyse en ozone.

Trois questions majeures se posent en chimie de la pollution dans les bases couches :

- Comment NO est-il oxydé en NO_2 ?
- Quel est le rôle des hydrocarbures (COV) ?
- Quels sont les mécanismes responsables ?

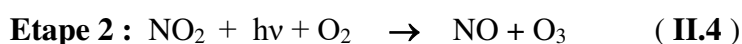
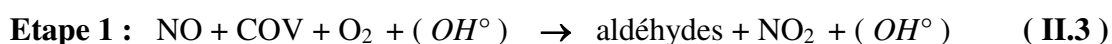
On a d'abord soupçonné une réaction thermique directe d'oxydation de NO par l'oxygène :



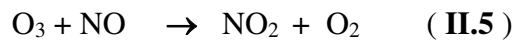
En fait cette réaction n'est pas possible car elle est trop lente. Pour une concentration de 100 ppb de NO à température ambiante, il faut 230 jours pour oxyder complètement NO en NO_2 . La réponse à la première question est liée à la réponse à la seconde : la réaction d'oxydation de NO en NO_2 est couplée à la réaction d'oxydation des hydrocarbures. Les agents de réaction sont des radicaux oxydants présents dans l'atmosphère en faibles quantités. Ces radicaux initialisent les radicaux et sont régénérés en fin de chaîne, de telle sorte que leur concentration reste constante (état quasi stationnaire des radicaux participant à une réaction en boucle. Les radicaux impliqués sont OH° , HO_2° , RO° et RO_2° .

Le principal cycle troposphérique est donc celui liant les réactions photochimiques entre oxydes d'azote, COV et radicaux et la formation de l'ozone suite à la photolyse du NO_2 .

On a :



Lorsque la concentration de NO est forte (le matin ou en centre-ville) on observe la réaction inverse de destruction de l’ozone dite titration de l’ozone :



En raison de cette réaction la concentration d’ozone est toujours plus faible en centre ville que en banlieue ou même dans les campagnes extérieures. À ce phénomène de transformation chimique vient s’ajouter la dynamique atmosphérique (transport des polluants) qui a pour effet de différer la pointe de pollution, vers les zones en aval de la source, sous l’effet du vent.

II.6.2. Cycle diurne des polluants

Le maximum d’ozone est souvent observé en milieu d’après-midi, il y a beaucoup de NO et de COV au lieu que NO détruit O₃, il est pris des réactions d’oxydation avec COV (voir Figure II.7).

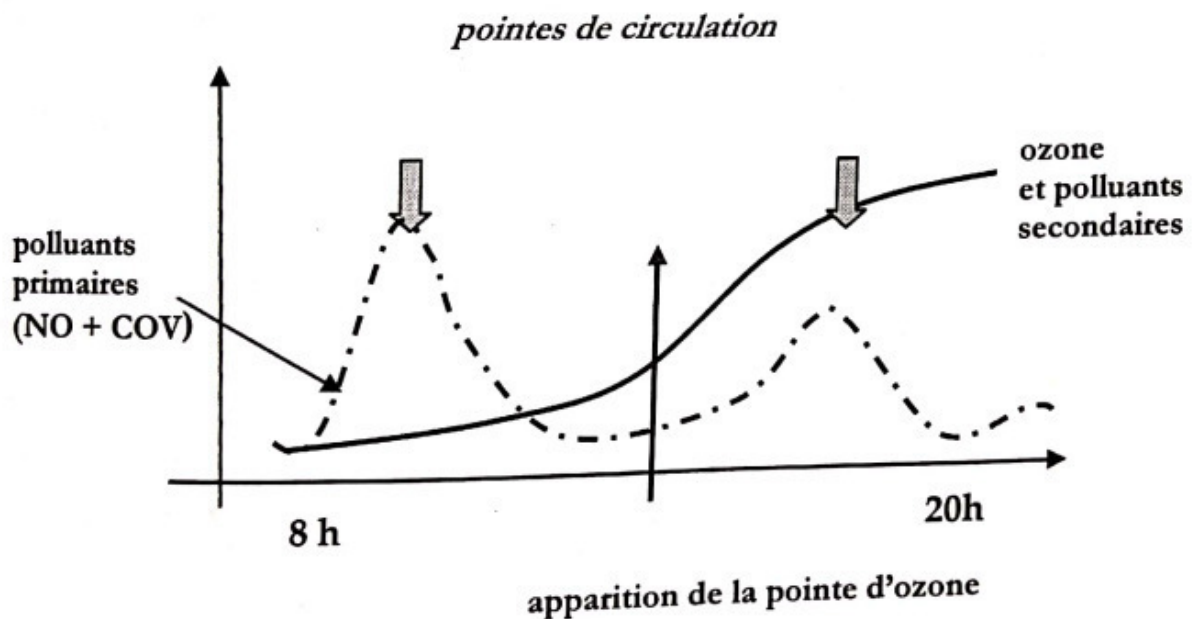
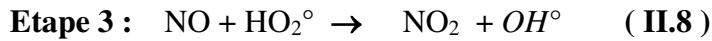
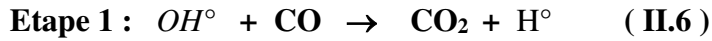


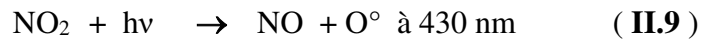
Figure II.7 : Cycle journalier des polluants en zone urbaine

II.6.3. Photo-oxydation du CO

La réaction d'oxydation (ou combustion photochimique) la plus simple, met en jeu l'oxyde de carbone CO :



Puis NO₂ se photolyse en ozone :



Les produits finaux sont en gras. Le radical OH° est recyclé à la dernière étape et son action est donc catalytique. Globalement NO est oxydé en NO₂ et CO en CO₂. La seule consommation de gaz de l'air est celle d'une molécule de dioxygène. Cette réaction en chaîne bouclée peut recommencer immédiatement. Comme le CO₂ est non réactif, il s'accumule dans l'atmosphère. L'ozone est peu réactif et perdure quelques semaines dans l'atmosphère. Dans l'atmosphère. Dans la troposphère, son impact reste localisé près des zones urbaines ou peuplées.

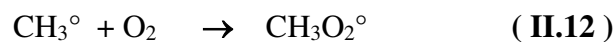
II.6.4. Photo-oxydation du CH₄

Ce même type de réaction peut se produire avec des hydrocarbures tels que le méthane. La réaction de combustion photochimique est aussi catalysée par OH°.

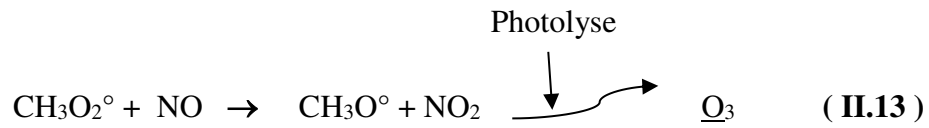
Etape 1 : arrachement d'un hydrogène par OH° et formation d'eau :



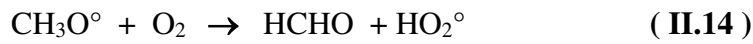
Etape 2 : 1^{ère} oxydation



Etape 3 : 1^{ère} conversion de NO en NO₂



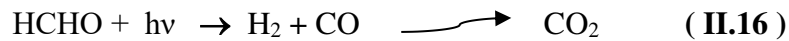
Etape 4 : 2^{ème} oxydation et formation de formaldéhyde



Etape 5 : 2^{ème} conversion du NO en NO₂ et régénération de OH[°]



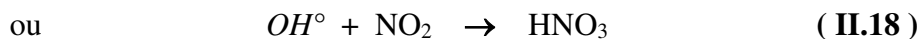
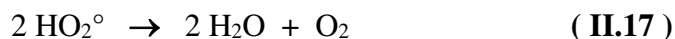
Pour sa part le formaldéhyde se photolyse en CO qui s'oxyde en CO₂ comme on l'a vu ci-dessus :



Le bilan du cycle du méthane est le suivant :

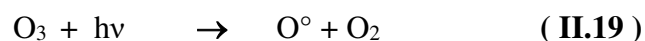
- Deux molécules de NO ont été oxydées en NO₂, donc il y a production d'ozone ;
- Une molécule de méthane a été oxydée en formaldéhyde, qui pourra se photolyser ultérieurement en CO pour encore donner à terme du CO₂ ;
- Les radicaux OH[°] sont régénérés, via l'intervention des radicaux HO₂[°] ;
- Deux molécules de dioxygène ont été consommées.

Les réactions en chaîne ne redonnent cependant pas toutes le radical OH[°] de départ, car elles peuvent aussi se terminer de la façon suivante :



II.6.5. Source des radicaux OH[°]

La principale source de OH[°] est la photolyse de l'ozone en atomes d'oxygène réagissent avec l'eau :



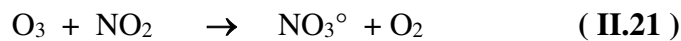


Plus il y a d'ozone, plus il y a de radicaux OH° . On a un système en boucle qui augmente encore les possibilités de réactions atmosphériques. C'est le phénomène de réactions type « boucle de neige ».

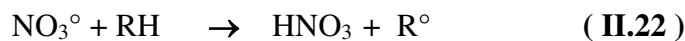
L'acide nitreux HONO est aussi une source de OH° . L'importance de cette source est mineure sauf le matin.

II.6.6. Réactions avec les radicaux NO_3°

À côté de l'importance action des radicaux OH° , on a montré plus récemment que les radicaux NO_3° , formés en l'absence de lumière, pouvaient, eux aussi, donner lieu à des réactions radicalaires. Le radical NO_3° est produit par la réaction de l'ozone sur NO_2 .



Le jour cette réaction n'est pas possible car NO_3° est très rapidement photolysé. Mais la nuit, le radical NO_3° réagit avec de nombreux hydrocarbures. Le plus souvent la réaction conduit à l'acide nitrique :



Ces réactions sont encore mal connues. Vraisemblablement elles restent mineures.

II.7. Concentrations ambiantes et normes de pollution

II.7.1. Concentrations ambiantes

Pour les polluants réglementés, les concentrations atmosphériques moyennes sont les suivantes : (voir **Tableau II.3**)

Tableau II.3 : les concentrations atmosphériques dans les zones rurales et urbaines et épisode de pollution

Composé	Zone rurale	Zone urbaine	Épisode de pollution
CO (ppb)	200	1000	5000
SO ₂ (ppb)	1-3	20	500
NO ₂ (ppb)	1-3	20	300
O ₃ (ppb)	10 ppb	100	200
COV (ppb)	70 ppb	100	1000
Particules ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	5 $\mu\text{g.m}^{-3}$	variable	1500

Les critères de pollution sont relatifs aux concentrations limites et à la durée de l'exposition. Souvent on tient compte du nombre d'heures ou de jours par an où une concentration limite ne doit pas être dépassée. Ces normes sont draconiennes aux Etats-Unis d'Amérique . Elles le deviennent aussi en Europe et en France (voir **Tableau II.4**).

Tableau II.4 : les composés atmosphériques aux normes des Etats-Unis d'Amérique

Composé	Norme des Etats-Unis d'Amérique
CO	9 ppm en 8 h ou 35 ppm en 1 h
SO ₂	30 ppb annuel ou 150 ppb en 24 h
O ₃	120 ppb en 1 h
NO ₂	50 ppb annuel
NMHC	250 ppb de 6 h à 9 h du matin
TSP	50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ annuel ou 250 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur 24 h

Note : TSP → total suspended particles (particules totales en suspension)

II.7.2. Normes françaises de pollution

En France, les normes sont actuellement les suivantes : (voir **Tableau II.5**)

Tableau II.5 : Les composés atmosphériques dans la norme classique et leurs objectifs de qualité

Composé	Norme classique	Objectif de qualité
O ₃	180 µg.m ⁻³ sur 1 heure	110 µg.m ⁻³ sur 8 heures
NO _x	200 µg.m ⁻³ sur 1 heure	135 µg.m ⁻³ sur 1 heure
SO ₂	300 µg.m ⁻³ sur 1 heure	100 µg.m ⁻³ sur 24 heures
PM ₁₀	50 µg.m ⁻³ sur 24 heures	30 µg.m ⁻³ sur 1 an
Hydrocarbures totaux	70 µg.m ⁻³	

Par ailleurs, il existe des seuils d'information gradués (exprimés en µg.m⁻³), en fonction de la gravité de la situation : (voir **Tableau II.6**)

Tableau II.6 : Les seuils d'information gradués (exprimés en µg.m⁻³), en fonction de la gravité de la situation

Alerte	SO ₂	NO ₂	O ₃
1. Information des services administratifs et techniques	200 µg.m ⁻³	200 µg.m ⁻³	130 µg.m ⁻³
2. Information de la population	350 µg.m ⁻³	300 µg.m ⁻³	180 µg.m ⁻³
3. Alerte de la population	600 µg.m ⁻³	400 µg.m ⁻³	360 µg.m ⁻³

Enfin, il existe des recommandations – une fourchette de concentrations – pour les polluants secondaires. Les concentrations moyennes de ces composés sont : (voir **Tableau II.7**)

Tableau II.7 : Les concentrations moyennes de ces composés en ppb

Composé	Concentrations en ppb
HNO ₃	0,02 – 50
PAN	0,05 - 70
HONO	0,03 – 10
N ₂ O ₅	15
NH ₃	0,02 – 100
HCHO	0,5 – 75
HCOOH	20
CH ₃ OH	40

II.7.3. Normes algériennes de pollution

En Algérie, les normes sont actuellement les suivantes : (voir les **Tableaux (II.8 – II.115)**)

Tableau II.8 : Valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques

N°	Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance des valeurs limites des industries anciennes
1	Poussières totales	mg/Nm ³	50	100
2	Oxydes de soufre (exprimés en dioxyde de soufre)	mg/Nm ³	300	500
3	Oxydes d'azote (exprimés en dioxyde d'azote)	mg/Nm ³	300	500
4	Protoxyde d'azote	mg/Nm ³	300	500
5	Chlorure d'hydrogène et autres composés inorganiques gazeux du chlore (exprimé en HCl)	mg/Nm ³	50	100
6	Fluor et composés inorganiques du fluor (gaz, vésicule et particules), (exprimés en HF)	mg/Nm ³	10	20

7	Composés organiques volatils (Rejet total de composés organiques volatils à l'exclusion du méthane)	mg/Nm ³	150	200
8	Métaux et composés de métaux (gazeux et particulaires)	mg/Nm ³	5	10
9	Rejets de cadmium, mercure et thallium, et de leurs composés	mg/Nm ³	0,25	0,5
10	Rejets d'arsenic, sélénium et tellure et de leurs composés autres que ceux visés parmi les rejets de substances cancérigènes	mg/Nm ³	1	2
11	Rejets d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, nickel, vanadium et zinc, et de leurs composés autres que ceux visés parmi les rejets de substances cancérigènes	mg/Nm ³	5	10
12	Phosphine, phosgène	mg/Nm ³	1	2
13	Acide cyanhydrique exprimé en HCN, brome et composés inorganiques gazeux du chrome exprimés en HBr, chlore exprimé en HCl, Hydrogène sulfuré	mg/Nm ³	5	10
14	Ammoniac	mg/Nm ³	50	100
15	Amiante	mg/Nm ³	0,1	0,5
16	Autres fibres que l'amiante	mg/Nm ³	1	50

Tableau II.9 : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques selon les catégories d'installations

1. Raffinage et transformation des produits dérivés du pétrole :

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance des valeurs limites anciennes installations
Oxyde de soufre	mg/Nm ³	800	1000
Oxyde d'azote	mg/Nm ³	200	300
Oxyde de carbone	mg/Nm ³	150	200
Composés organiques volatils	mg/Nm ³	150	200
Acides sulfureux	mg/Nm ³	5	10
Particules	mg/Nm ³	30	50

Tableau II.10 : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques selon les catégories d'installations

2. Cimenterie, plâtre et chaux :

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance pour les installations anciennes
Poussières	mg/Nm ³	30	50
Oxyde de soufre	mg/Nm ³	500	750
Oxyde d'azote	mg/Nm ³	1500	1800
Oxyde de carbone	mg/Nm ³	150	200
Acide fluorhydrique	mg/Nm ³	5	5
Métaux lourds	mg/Nm ³	5	10
Fluor	mg/Nm ³	5	10
Chlorure	mg/Nm ³	30	50

Tableau II.11 : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques selon les catégories d'installations

3. Fabrication d'engrais azotés :

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance pour les installations anciennes
Poussières	mg/Nm ³	50	100
Oxyde de soufre	mg/Nm ³	500	1000
Oxyde d'azote	mg/Nm ³	500	800
Acides sulfureux	mg/Nm ³	5	10
Acide cyanhydrique	mg/Nm ³	5	10
Acide fluorhydrique	mg/Nm ³	5	10
Ammoniac	mg/Nm ³	50	50
Acide chlorhydrique	mg/Nm ³	50	50

Tableau II.12 : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques selon les catégories d'installations

4. Sidérurgie :

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance pour les installations anciennes
Poussières	mg/Nm ³	100	150
Oxyde de soufre	mg/Nm ³	1200	1000
Oxyde d'azote	mg/Nm ³	850	1200
Oxyde de carbone	mg/Nm ³	100	150
Acides sulfureux	mg/Nm ³	5	10
Acide cyanhydrique	mg/Nm ³	5	10
Acide fluorhydrique	mg/Nm ³	5	10
Ammoniac	mg/Nm ³	50	50
Acide chlorhydrique	mg/Nm ³	50	50
Métaux lourds (Hg, Pb, Cd, As,)	mg/Nm ³	5	10

Tableau II.13 : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques selon les catégories d'installations

5. Centrale d'enrobage au bitume de matériaux routiers et installations de séchage de matériaux divers, végétaux organiques ou minéraux :

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance pour les installations anciennes
Poussières	mg/Nm ³	100	150
Composé organique total	mg/Nm ³	30	50

Tableau II.14 : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques selon les catégories d'installations

6. Installations de manipulation, chargement et déchargement de produits pondéreux :

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance pour les installations anciennes
Poussières	mg/Nm ³	100	150

Tableau II.15 : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques selon les catégories d'installations

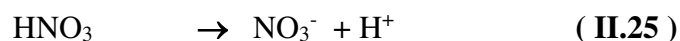
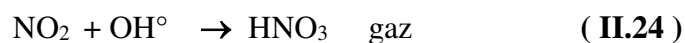
7. Production de verre :

paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance pour les installations anciennes
Poussières	mg/Nm ³	50	100
Oxyde de soufre	mg/Nm ³	1000	1200
Oxyde d'azote	mg/Nm ³	500	700
Oxyde de carbone	mg/Nm ³	100	150
Acide fluorhydrique	mg/Nm ³	5	10
Acide chlorhydrique	mg/Nm ³	50	100
Métaux lourds (Hg, Pb, Cd, As,)	mg/Nm ³	5	10

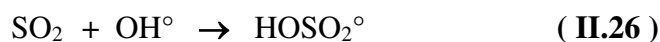
II.8. Pluies acides

Elles sont provoquées par l'oxydation de NO₂ en acide nitrique et en nitrates et par l'oxydation de SO₂ en acide sulfurique et en sulfates. Ces réactions se produisent souvent en phase liquide. L'oxydation se fait le plus souvent avec le radical OH°.

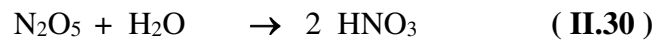
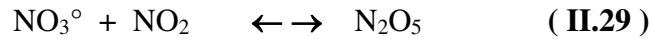
Pour l'acide nitrique, les réactions sont :



Pour l'acide sulfurique :



On observe la présence des acides minéraux en phase liquide et de sulfates et de nitrates en solution et en phase particulaire. L'oxydation peut aussi se produire par action de l'ozone ou de l'eau oxygénée en phase hétérogène (dans les pluies). Enfin l'oxydation peut faire intervenir l'espèce N_2O_5 :



Après formation en phase gazeuse, les espèces acidifiantes particulières peuvent retomber au sol par dépôt sec. Mais, le plus souvent, les gaz sont dissous dans les gouttes d'eau et les réactions se produisent directement en phase liquide. Ces retombées sont dites humides et constituent les **pluies acides**.

Exercices

Exercice 1 :

Les concentrations de polluants réglementés sont données ci-dessous. Est-ce que ce jeu de valeurs est cohérent ?

Polluants	Site 1	Site 2
SO ₂	430 µg.m ⁻³	25 µg.m ⁻³
NO ₂	57 µg.m ⁻³	62 µg.m ⁻³
PM ₁₀	58 µg.m ⁻³	195 µg.m ⁻³
O ₃	92 µg.m ⁻³	102 µg.m ⁻³

Réponse :

Les valeurs de l'ozone et de NO₂ sont nettement inférieures à la norme, donc on n'est pas en présence d'une situation de pollution, Les valeurs élevées de SO₂, au site 1 (430 µg.m⁻³) et des PM₁₀ au site 2 (195 µg.m⁻³) paraissent donc très sinon trop élevées. Il peut s'agir :

- D'erreurs de mesures toujours possibles.
- D'une pollution très localisée due à des combustions.

Chapitre III :

Effet de la pollution atmosphérique sur la santé et l'environnement

III.1. Introduction

La pollution atmosphérique a des effets sur la santé et sur l'environnement et donc des répercussions économiques. Selon l'OMS (Organisation mondiale de la santé) dans ses lignes directrices relatives à l'air (synthèse de l'évaluation des risques, mise à jour 2005) : « Le fait de respirer de l'air pur est considéré comme une condition essentielle de la santé et du bien-être de l'homme. Cependant la pollution de l'air continue de faire peser une menace importante sur le plan sanitaire partout dans le monde. Plus de 2 millions de décès prématurés peuvent chaque année être attribués aux effets de la pollution de l'air extérieur dans les villes et de l'air à l'intérieur des habitations à travers le monde ». Compte tenu de cette situation, l'OMS émet des recommandations visant à réduire les effets sanitaires de la pollution.

Le Centre international de recherche sur le cancer (IARC), agence spécialisée de l'OMS, a également classé en 2013 la pollution de l'air extérieur et plus spécifiquement les particules comme cancérigènes. De même, dans le programme CAFE (Clean Air for Europe, un Air propre pour l'Europe), la Commission européenne estimait à près de 300 000 le nombre de décès anticipés liés à l'exposition aux niveaux de particules observés en 2000 à travers les Etats membres (soit une perte d'espérance de vie de 9 mois en moyenne en Europe) et à 21 000 pour l'ozone. Le coût sanitaire pour ces deux polluants était évalué à un montant compris entre 189 et 609 milliards d'euros par an en 2020.

- **Les effets sur la santé**

Les polluants sont des gaz ou des particules irritants et agressifs qui pénètrent plus ou moins loin dans l'appareil respiratoire et qui peuvent induire des effets respiratoires ou cardiovasculaires tels que :

- Une augmentation des affections respiratoires : bronchiolites, rhino-pharyngites, etc... ;
- Une dégradation de la fonction ventilatoire : baisse de la capacité respiratoire, excès de toux ou de crises d'asthme ;
- Une hypersécrétion bronchique ;
- Une augmentation des irritations oculaires ;
- Une augmentation de la morbidité cardio-vasculaire (particules fines) ;
- Une dégradation des défenses de l'organisme aux infections microbiennes ;
- Une incidence sur la mortalité à court terme pour affections respiratoires ou cardio-vasculaires (dioxyde de soufre et particules fines) ;

- Une incidence sur la mortalité à long terme par effets mutagènes et cancérigènes (particules fines, benzène).

Les données de qualité de l'air relevées par Airparif et les autres associations de surveillance de la qualité de l'air françaises sont utilisées par des organismes tels que l'InVS (Institut national de veille sanitaire) ou l'ORS (Observatoire régional de la santé) pour évaluer l'impact de cette pollution sur la santé grâce à des études épidémiologiques.

Par ailleurs, les effets des polluants atmosphériques se conjuguent également avec ceux des particules biologiques présentes dans l'air, parmi elles, les pollens et les moisissures. La pollution atmosphérique est ainsi suspectée d'exacerber les allergies polliniques : les pollens seraient plus agressifs sous l'influence des polluants atmosphériques qui, de plus, fragilisent les voies respiratoires et les rendent plus réceptives aux pollens. C'est pourquoi Airparif diffuse chaque semaine le bulletin pollinique du RNSA (Réseau national de surveillance aérobiologique).

- **Les effets sur l'environnement**

Les effets de la pollution atmosphérique sur l'environnement peuvent se ressentir à différentes échelles géographiques.

- **Sur les matériaux**

La pollution atmosphérique induit de la corrosion due au dioxyde de soufre, des noircissements et encroûtements des bâtiments par les poussières issues en grande partie de la combustion des produits pétroliers, ainsi que des altérations diverses en association avec le gel, l'humidité et les micro-organismes.

- **Sur les végétaux**

De fortes concentrations de certains polluants peuvent conduire à des nécroses visibles sur les plantes. La pollution de l'air peut également entraîner une réduction de la croissance des plantes, même sans dommages visibles (par exemple l'ozone peut provoquer une baisse de la production agricole de céréales comme le blé) ou une résistance amoindrie des plantes à certains agents infectieux.

III.2. Les principaux polluants atmosphériques

III.2.1. Monoxyde de carbone (CO)

Ce gaz est un gaz inodore et incolore mais très toxique. Il perdure peu dans l'atmosphère car il est oxydé en CO₂. C'est pourquoi on ne le trouve en abondance que dans les rues à forte circulation ou dans les locaux fermés.

III.2.1.1. Les principales sources

Il provient de la combustion incomplète des combustibles et carburants :

- Toute industrie produisant ou utilisant les énergies thermiques provenant de la combustion ;
- Les chauffages collectifs et individuels ;
- Les transports en premier plan.

III.2.1.2. Leurs effets sur la santé

La densité de CO lui permet de diffuser à travers la paroi des alvéoles pulmonaires. Il se fixe à la place de l'oxygène sur l'hémoglobine du sang conduisant à un manque d'oxygénation du système nerveux, du cœur et d'autres organes. Il produit la carboxyhémoglobine non fonctionnelle.



Cet équilibre est régi par la température, le pH, les pressions partielles de dioxygène et de CO.

On a :

$$[\text{C}_{\text{HbCO}} \cdot p(\text{O}_2)] / [\text{C}_{\text{HbO}_2} \cdot p(\text{CO})] = M \quad \text{avec} \quad 180 < M < 250 \quad (\text{III.2})$$

L'intoxication oxycarbonée conduit à des troubles graves pouvant entraîner la mort, lorsque le taux de CO excède 50 %. Un tel taux n'est jamais atteint dans les villes, sauf lors d'incidents ménagers tels que le mauvais fonctionnement d'un chauffage domestique intérieur. À faible taux, le CO donne des troubles instantanés et des troubles différés.

Le système nerveux central et les organes sensoriels sont souvent les premiers affectés (céphalées, vertiges, troubles sensoriels) et ceci dans le cas d'une exposition périodique et quotidienne au CO automobile.

III.2.1.3. Leurs effets sur l'environnement

Le CO au même titre que les NO_x et les COV intervient en tant que précurseurs dans le processus de formation de la pollution photochimique, notamment l'ozone troposphérique.

III.2.2. Oxydes d'azote (NO_x)

Les oxydes d'azote (NO_x) comprennent le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). Ils se constituent principalement au cours des processus de combustion qui libèrent l'azote présent dans le combustible et l'azote présent dans l'air de combustion.

III.2.2.1. Les principales sources

- Les NO_x proviennent surtout des véhicules et des installations de combustion. Ces émissions ont lieu principalement sous la forme de NO (90 %) et dans une moindre mesure sous la forme de NO₂ ;
- Les industries utilisant ou produisant de la chaleur par le biais de la combustion ;
- Les chauffages collectifs et individuels ;
- Les transports routiers (véhicules environ 70 %) des émissions .

III.2.2.2. Leurs effets sur la santé

Le NO atteint facilement les poumons et se fixe aussi sur l'hémoglobine. La toxicité aiguë apparaît pour des teneurs supérieures à 30 ppm, taux impossible à atteindre même en atmosphère très polluée.

Le NO₂ pénètre dans les plus fines ramifications des voies respiratoires. Il peut des 200 µg/m³ et selon la durée d'exposition et sa fréquence. Il peut entraîner une altération de la fonction respiratoire et une hyper réactivité bronchique chez les personnes asthmatiques. Chez les enfants et les asthmatiques, il peut augmenter la sensibilité des bronches aux infections microbiennes. Les effets sont aggravés chez les fumeurs car le tabac est lui aussi une source de NO_x. De plus le NO₂ est à l'origine de la formation de nitrosamines qui ont des composés extrêmement cancérigènes.

III.2.2.2. Leurs effets sur l'environnement

Les NO_x interviennent dans la formation d'ozone troposphérique et contribuent au phénomène des pluies acides qui attaquent les végétaux et les bâtiments.

III.2.3. Oxydes de soufre (SO_x)

Les oxydes de soufre (SO_x) sont des composés de molécules de soufre et d'oxygène. Le groupe connu sous le nom d'oxydes de soufre comprend des gaz tels que le dioxyde de soufre, le trioxyde de soufre et le monoxyde de soufre. Le dioxyde de soufre (SO₂) est la forme prédominante que l'on trouve dans la basse atmosphère. C'est un gaz incolore qui se dissout librement dans l'eau et qui a une odeur piquante.

III.2.3.1. Les principales sources

Ils proviennent de la combustion des combustibles et carburants :

- Toute industrie produisant ou utilisant les énergies thermiques provenant la combustion ;
- Les chauffages collectifs et individuels au charbon fuel ;
- Les transports en premier plan ;
- Les industries (fabrication de l'acide sulfurique des plastiques, raffinage du pétrole et frittage de minerais tels que la blende, galène, pyrite.

III.2.3.2. Leurs effets sur la santé

SO₂ c'est un gaz irritant. Il pénètre profondément dans les voies respiratoires en provoquant toux, bronchite et asthme. Il altère les défenses pulmonaires et aggrave les maladies respiratoires et cardiovasculaires préexistantes. Au-delà de 1500 ppb , il peut être mortel, comme lors de l'épisode de smog à Londres en 1952 , où 5200 personnes sont mortes en quelques heures en raison d'un très fort taux de SO₂ , aux environs des usines , et d'un plafond atmosphérique particulièrement bas (couche d'inversion vers 200 m).

Les SO_x accentuent leurs effets lorsqu'ils sont en présence avec les PM (particules en suspension). L'association entre particules et SO₂ est encore plus dangereuse pour la santé. Dans ce cas, le seuil acceptable est très bas : 200 ppb de SO₂ , cette teneur est encore enregistrée en zone urbaine.

III.2.3.3. Leurs effets sur l'environnement

En présence d'humidité, il forme de l'acide sulfurique (H₂SO₄) qui contribue au phénomène des pluies acides qui ont des effets sur le sol, la végétation, les lacs, les cours d'eau, les matériaux.

III.2.4. Les composés organiques volatils (COV) ou composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) non CH₄

Les composés organiques volatils, ou COV sont des composés organiques pouvant facilement se trouver sous forme gazeuse dans l'atmosphère terrestre. Ils constituent une famille de produits très large. Ces composés ont la particularité d'avoir un point d'ébullition très bas, ils s'évaporent ou se subliment facilement depuis leur forme solide ou liquide. Cela leur confère l'aptitude de se propager plus ou moins loin de leur lieu d'émission, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur les animaux et la nature.

Dans la famille des COV le méthane (CH₄) est classé à part (alors que selon la directive européenne, il en fait partie), en raison de sa grande abondance naturelle due à la dégradation des végétaux et aux rejets des ruminants. La distinction d'avec les autres COV peut utiliser la notation COVNM: composés organiques volatils non méthaniques.

Ils regroupent un ensemble d'hydrocarbures et autres espèces :

- Les alcanes (saturés, abondants, par exemple : le propane) ;
- Les alcènes (liaison double , très réactifs) ;
- Les diènes et terpènes (multiple double liaison) ;
- Les aromatiques (assez abondants) et (réactifs , par exemple : le benzène , le toluène l'xylène ;
- Les composés oxygénés (aldéhydes, cétones, esters, alcools).

III.2.4.1. Les principales sources

III.2.4.1.1. Les sources anthropogéniques

- Les industries de fabrication de peintures, de colles, de plastiques, d'encre ;
- Les industries de productions des solvants organiques ;
- Ils proviennent également lors de leurs entreposage et leurs distribution et durant le remplissage des réservoirs automobiles...
- Ils proviennent lors de la combustion incomplète des carburants (transport, chauffage collectif, ...) ;
- Ils proviennent lors des applications des peintures, des encres sur des surfaces , ou même lors du nettoyage des surfaces métalliques et des vêtements ;

- Les activités de bricolage.

III.2.4.1.2. Les sources naturelles

- Les forêts (les arbres...) ;
- Les océans....

III.2.4.2. Leurs effets sur la santé

Les effets sont très divers selon les polluants : ils vont de la simple gêne olfactive à une irritation (aldéhyde) , à une diminution de la capacité respiratoire, jusqu'à des risques d'effets mutagènes et cancérigènes (benzène, toluène, les xylènes, certaines aldéhydes ...).

Par exemple : le principal effet du xylène est la dépression du système nerveux central, dont les principaux symptômes sont des maux de tête, des vertiges, des nausées et des symptômes d'intoxication. Dans les cas extrêmes, la perte de conscience et la mort peuvent survenir. Les symptômes d'une surexposition chronique peuvent être des pertes de mémoire, une perte des capacités intellectuelles et une perte de coordination.

III.2.4.3. Leurs effets sur l'environnement

Les COV , au même titre que les NO_x et CO, interviennent en tant que précurseurs dans le processus de formation de la pollution photochimique, notamment l'ozone troposphérique. Ils font partie des gaz à effet de serre (GES) certaines d'entre eux en particulier les CFC font partie des SACO (Substances Appauvrissants la couche d'ozone O₃).

III.2.5. Les Polluants organiques persistants (POP) Incluant les dioxines, les HAP, les pesticides,...

Les polluants organiques persistants (abrégés en POP) sont des composés persistants, bioaccumulables, toxiques et mobiles. Ils comprennent en particulier les dioxines, les polychlorobiphényles (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les pesticides.

III.2.5.1. Les principales sources

La production de dioxines est principalement due aux activités humaines et sont rejetées dans l'environnement essentiellement comme sous-produits de procédés industriels (industrie

chimique des organochlorés, combustion de matériaux organiques ou fossiles,...). Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont rejetés dans l'atmosphère comme sous-produits de la combustion incomplète de matériaux organiques.

III.2.5.2. Leurs effets sur la santé

De fortes concentrations de POPs ont des effets carcinogènes reconnus sur la santé. Depuis peu, on constate que les POPs peuvent aussi avoir des effets à très faible concentration. Perturbateurs endocriniens, ils interviennent dans les processus hormonaux et les perturbent : malformations congénitales, capacité reproductive limitée, développement physique et intellectuel affecté, système immunitaire détérioré.

III.2.5.3. Leurs effets sur l'environnement

Les POPs résistent à la dégradation biologique, chimique et photolytique et persistent donc dans l'environnement. Par ailleurs, ils sont caractérisés par une faible solubilité dans l'eau et une grande solubilité dans les lipides ce qui cause une bio-accumulation dans les graisses des organismes vivants et une bioconcentration dans les chaînes trophiques.

III.2.6. Poussières ou particules en suspension incluant les particules fines

(PM₁₀) et très fines (PM_{2,5})

On utilise des mots très divers : poussières, particules, Aérosols, etc. Parmi toute les caractéristiques des particules, la taille est la plus importante .Parmi les très nombreuses propriétés d'une particule : la vitesse de chute.

Elles constituent un complexe de substances organiques ou minérales. Elles peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. Leurs tailles sont très variables, de quelques fractions à une centaine de microns. On distingue :

Les particules fines, provenant par exemple des fumées des moteurs ou des vapeurs industrielles re-condensées ; Les grosses particules provenant des chaussées ou présentes dans certains effluents industriels.

III.2.6.1. Les principales sources

III.2.6.1.1. Les sources naturelles

- Les volcans ;
- Le sol (à cause du dessèchement de la couche superficielle du sol, elles sont soulevées par les vents violents (phénomène appelé érosion éolienne du sol) ;
- La végétation (des pollens à caractère allergique, des spores végétaux, levures, algues, champignons, aérosols de composés terpéniques, etc.
- Les océans et les mers (aérosols marins etc...).

III.2.6.1.2. Les sources anthropiques

- **Les industries** telles que :
 - La sidérurgie ;
 - L'industrie des métaux non ferreux ;
 - L'industrie des matériaux de construction (les cimenteries en particulier) ;
 - L'industrie chimique et pétrochimique ;
 - L'industrie du bâtiment avec les travaux de chantiers ;
 - L'industrie des engrais ;
 - L'incinération des ordures ménagères.
- **Les combustions fixes** : qui correspondent aux installations thermiques (chauffages, vapeur, électricité).
- **Les sources mobiles** : on note une augmentation attribuable à la fois à la montée du trafic routier et à une diésélisation accrue du parc automobile.

III.2.6.2. Leurs effets sur la santé

C'est les particules les plus fines qui ont des effets sur la santé :

- Les PM₁₀ : diamètre < 10 µm ;
- Les PM_{2,5} : diamètre < 2,5 µm.

Qui sont effectuées les personnes âgées et les plus sensibles leurs degrés de toxicité dépendent de leur nature, dimension et association à d'autres polluants. Les particules fines peuvent irriter les voies respiratoires, à basse concentration, surtout chez les personnes sensibles. Les très fines

pénètrent plus profondément dans les voies respiratoires. Certaines particules peuvent avoir des propriétés mutagène ou cancérigène.

III.2.6.3. Leurs effets sur l'environnement

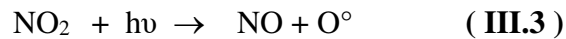
Les poussières absorbent et diffusent la lumière, limitant ainsi la visibilité. Elles suscitent la formation de salissure par dépôt et peuvent avoir une odeur désagréable.

III.2.7. L'ozone troposphérique : O₃

Présence d'ozone (O₃) et d'autres produits oxydants dans la basse atmosphérique « mauvais ozone » (O₃) à ne pas confondre avec la présence en présence des rayonnements ultra-violets solaires.

Le bon O₃ se trouve dans la stratosphère.

Cycle de l'ozone troposphérique



Ils font partie des gaz à effet de serre (GES) certaines d'entre eux en particulier les CFC font partie des SACO (substances appauvrissant la couche d'ozone (SACO)

Depuis la nuit des temps existent des retombées d'air stratosphère chargé d'ozone et de radioactivité jusqu'au sol (basse troposphère) au latitudes moyennes.

III.2.7.1. Phénoménologie

Perturbation d'un cycle naturel de « production – destruction » d'ozone par l'introduction par les activités humaines de composés organiques volatils et d'oxydes d'azote.

III.2.7.2. Bilan global de l'O₃ troposphérique

L'ensemble des réactions constitue complètement non linéaire, des milliers de réaction et de composés, chaque réaction a sa propre constante d'équilibre bien que l'ozone soit une molécule instable, l'atmosphère se charge peu à peu en produits oxydants aussi bien à court terme (épisode de pic de pollution P.P) qui à long terme augmentation des propriétés oxydantes de l'atmosphère (voir **Figure III.1**).

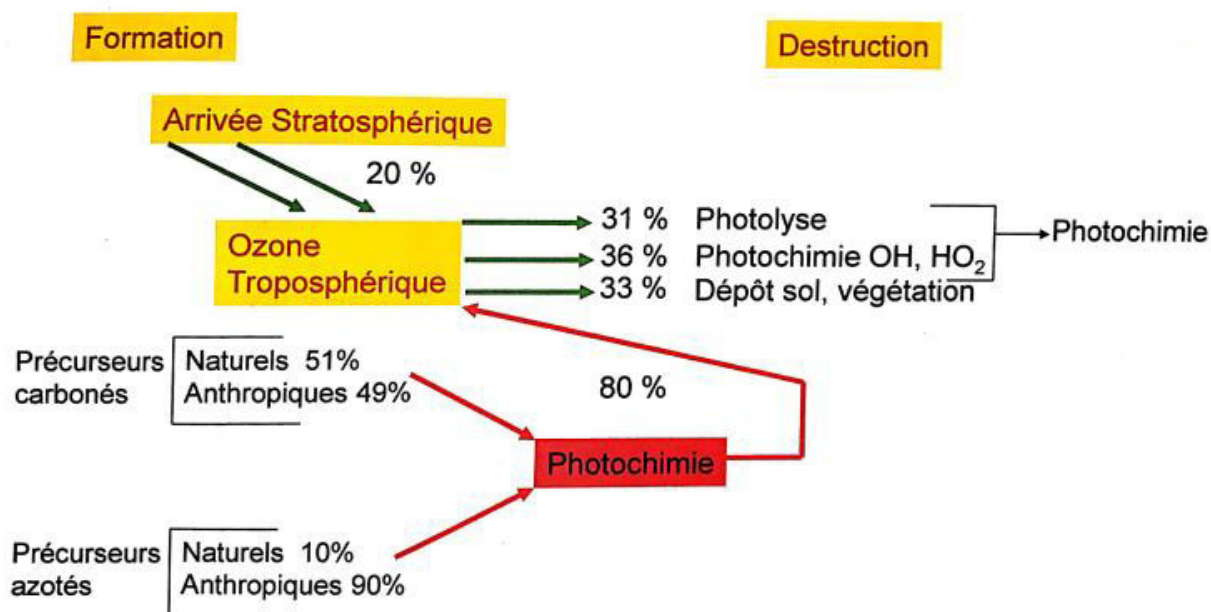


Figure III.1 : Bilan global de l'ozone troposphérique

III.2.7.3. Les principales sources

L'ozone est une forme particulière de l'oxygène. Contrairement aux autres polluants, l'ozone n'est pas émis par une source particulière mais résulte de la transformation photo-chimique de certains polluants de l'atmosphère, issus principalement du transport routier, (NO_x et COV) en présence des rayonnements ultra-violetes solaires. Les concentrations élevées d'ozone s'observent principalement l'été, durant les heures chaudes et ensoleillées de la journée.

III.2.7.4. Leurs effets sur la santé

Les premières manifestations sont : irritations oculaires, toux altération pulmonaire surtout chez les enfants de 12 ans, les personnes, les personnes asthmatiques. Les personnes présentent des maladies cardio-vasculaires, les personnes âgées car leurs moyens de défense respiratoire sont diminués. L'ozone provoque, à dose suffisante, une inflammation de la muqueuse bronchique, une augmentation de hyperréactivité bronchique aux allergènes et une diminution de la fonction respiratoire.

III.2.7.5. Leurs effets sur l'environnement

L'ozone peut perturber l'activité photosynthétique des végétaux, altérer leur résistance, diminuer la productivité des cultures et provoquer des lésions caractéristiques. Les effets

chroniques se traduisent par l'apparition des petites tâches nécrotiques réparties sur la surface des feuilles.

L'ozone contribue aussi avec les dépôts acides et d'autres facteurs défavorables (sécheresse, pauvreté des sols ...) aux troubles forestiers et accentue le pouvoir acidifiant des NO_x et des SO_2 en accélérant leur oxydation en sulfates et nitrates. L'ozone contribue à l'effet de serre. Enfin, ce polluant photochimique accélère la dégradation des matériaux tel que la caoutchouc, le plastique ...

III.2.8. Dioxyde de carbone (gaz carbonique) (CO_2)

Le dioxyde de carbone, également appelé gaz carbonique ou anhydride carbonique, de formule moléculaire CO_2 , est un gaz incolore, inerte et non toxique. Il se compose de deux atomes d'oxygène et d'un atome de carbone.

Le CO_2 se trouve à l'état naturel dans l'atmosphère. Il joue un rôle primordial dans le cycle du carbone sur Terre et subit en permanence des transferts entre les différents milieux. Une très large proportion du CO_2 est ainsi dissoute et stockée dans les océans qui font office de puits de carbone.

III.2.8.1. Les principales sources

Il provient essentiellement de la combustion de carburant fossile pour le transport, le chauffage et les activités industrielles.

III.2.8.2. Leurs effets sur la santé

Inhalation : Les faibles concentrations ne sont pas nocives. Des concentrations plus élevées peuvent influencer la fonction respiratoire et peut causer de l'excitation suivi d'une dépression du système nerveux central.

III.2.8.3. Leurs effets sur l'environnement

L'augmentation de la concentration en CO_2 accroît sensiblement l'effet de serre et contribue à une modification du climat planétaire.

III.2.9. Le méthane (CH₄)

Gaz sans couleur se composant de molécules de quatre atomes d'hydrogène et d'un atome de carbone. Le méthane est le constituant principal du gaz naturel, combustible d'origine fossile. Il est libéré dans l'atmosphère quand la matière organique se décompose dans des environnements avec de faibles niveaux d'oxygène. Il contribue fortement à l'effet de serre tandis que sa durée de vie dans l'atmosphère est de l'ordre de la décennie.

III.2.9.1. Les principales sources

III.2.9.1.1. Les sources naturelles

Fermentations, émission des marécages, océans, gisements de gaz et de pétrole.

III.2.9.1.2. Les sources anthropiques

Elevage (74 %), combustion incomplète (déchets) (18 %), résidentiel (3,7 %).

III.2.9.2. Leur effet sur la santé

Le méthane n'est pas toxique en concentration au-dessous de la limite inférieure d'explosivité (LIE) de 5 % (50 000 ppm). De fortes concentrations de méthane peuvent déplacer l'oxygène et provoquer l'asphyxie. La teneur en oxygène de l'atmosphère ne doit jamais descendre à moins de 18 %, sinon il en résultera des effets nocifs. Lorsqu'il est présent en concentration de 14 % (140 000 ppm), le méthane abaisse le taux d'oxygène dans l'air à 18 %. Il ne devrait pas provoquer l'inconscience (narcose) due à la dépression du système central nerveux avant d'atteindre des concentrations beaucoup plus élevées (30 % ou 30 0000 ppm), qui sont bien au-dessus de la limite inférieure d'explosivité (LIE) et des concentrations qui provoquent l'asphyxie.

III.2.9.3. Leur effet sur l'environnement

Le méthane est un gaz à effet de serre. C'est le troisième plus important gaz à effet de serre à contribuer au réchauffement de la planète après la vapeur d'eau (H₂O) et le dioxyde de carbone (CO₂).

Ce changement climatique a des conséquences directes, physiques et climatiques sur l'environnement (fontes des glaciers, élévation du niveau de la mer). Il influe aussi sur les écosystèmes et en particulier en modifiant la biodiversité.

III.2.10. Protoxyde d'azote (N₂O)

Le Protoxyde d'azote (également appelé Oxyde nitreux) de formule chimique N₂O est un puissant gaz à effet de serre qui subsiste longtemps dans l'atmosphère (environ 120 ans.) Il est en partie responsable de la destruction de l'ozone. Le sol et les océans sont les principales sources naturelles de ce gaz, mais il est également produit par l'utilisation d'engrais azotés, la combustion de matière organique et de combustibles fossiles, la production de nylon... En France, l'agriculture contribuerait aux 3/4 des émissions de N₂O provenant essentiellement de la transformation des produits azotés (engrais, fumier, lisier, résidus de récolte) dans les sols agricoles. Le N₂O est un gaz incolore et ininflammable, stable dans les basses couches de l'atmosphère mais décomposé dans les couches plus élevées (stratosphère) par des réactions chimiques impliquant la lumière du soleil.

III.2.10.1. Les principales sources

III.2.10.1.1. Les sources naturelles

Océans, dénitrification biologique dans le sol.

III.2.10.1.2. Les sources anthropiques

Culture (67 %), élevage (8,3 %), chimie (9 %), voitures (1,9 %).

III.2.10.2. Leur effet sur la santé

Brûlure due au froid du gaz libéré de la cartouche, asphyxie, vertiges, perte de connaissance, etc. et les conséquences peuvent être encore plus graves en cas de forte dose ou de consommation régulière.

III.2.10.3. Leur effet sur l'environnement

Le Protoxyde d'azote (également appelé Oxyde nitreux) est un puissant gaz à effet de serre qui subsiste longtemps dans l'atmosphère (environ 120 ans.) Il est en partie responsable de la destruction de l'ozone.

III.2.11. Ammoniac (NH₃)

Composé basique, l'ammoniac, sous sa forme gazeuse, est incolore, à l'odeur piquante, il est plus léger que l'air. Il peut provoquer des brûlures et des irritations pulmonaires. C'est un déchet dangereux pour l'environnement et la santé. C'est un polluant essentiellement agricole, émis

lors de l'épandage des lisiers provenant des élevages d'animaux, mais aussi lors de la fabrication des engrais ammoniacés. Il a une action irritante sur les muqueuses de l'organisme.

III.2.11.1. Les principales sources

III.2.11.1.1. Les sources naturelles

Sources biologiques dans le sol, dégradation des déchets organiques

III.2.11.1.2. Les sources anthropiques

- Combustion du charbon, du fuel, traitement des déchets ;
- Agriculture, élevage (70 %), cultures (20 %).

III.2.11.2. Leur effet sur la santé

Le NH_3 présent dans l'air n'a pas d'effet toxique sur la santé. Mais attention, sous forme liquide (NH_4OH), l'ammoniaque se révèle très corrosif ! Mélangé avec de l'eau de Javel (chlore actif), il peut alors provoquer des dégagements gazeux toxiques (chloramines).

III.2.11.3. Leur effet sur l'environnement

Comme l'ozone, le NH_3 contribue à l'acidification de l'environnement.

III.2.12. Chlorure d'hydrogène (HCl)

Acide chlorhydrique ou solution aqueuse de Chlorure d'hydrogène est un acide fort de formule chimique HCl. Son apparence est incolore. Il est utilisé comme réactif chimique.

III.2.12.1. Les principales sources

III.2.12.1.1. Les sources naturelles

Volcans, sources chaudes, dégradation du chlorure de méthyle CH_3Cl .

III.2.12.1.2. Les sources anthropiques

Combustion du charbon, chimie, incinération d'ordures

III.2.12.2. Leur effet sur la santé

Son inhalation peut causer de la toux, la suffocation, l'inflammation des parois nasales, de la gorge et du système respiratoire. Dans les cas les plus graves, elle peut entraîner un œdème

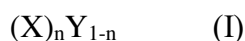
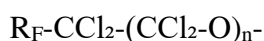
pulmonaire, une défaillance du système cardiovasculaire et la mort. Le chlorure d'hydrogène peut causer de graves brûlures des yeux.

III.2.12.3. Leur effet sur l'environnement

Le chlorure d'hydrogène émis par les activités humaines, participe avec d'autres gaz (SO_2 , NO_x), à l'acidification, c'est-à-dire l'augmentation de l'acidité de l'air. L'acidification de l'air provoque un abaissement du pH des pluies (phénomène de pluies acides), dont les conséquences sont multiples. Le lessivage des sols par les pluies acides prive les forêts des éléments nutritifs. De plus, ces pluies participent à la dégradation de nombreux matériaux, notamment calcaires, ainsi qu'à la corrosion de certains métaux. (dégradation de bâtiments historiques).

III.2.13. Composés chlorofluorés

L'invention a pour objet des composés chlorofluorés fonctionnels de formule générale :



dans laquelle R_F représente un radical perfluoroalkyle, n est égal à 0 ou 1, X désigne un atome de chlore ou de fluor ou un radical trichlorométhyle ou trifluorométhyle et Y représente un atome de chlore, un groupement hydroxyle éventuellement salifié ou estérifié ou un groupement amino éventuellement substitué, l'enchaînement $\text{R}_F\text{-CCl}_2\text{-(CCl}_2\text{-O)}_n\text{-}$ contenant au moins 3 atomes de carbone.

Par photochloration des esters $\text{R}_F\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CO-X}$, on obtient les composés I ($n=1$) qui sont ensuite réarrangés en chlorures d'acides I ($n=0$, $Y=\text{Cl}$) à partir desquels on forme éventuellement les acides, sels, esters et amides correspondants (formule I avec $n=0$ et $Y=\text{hydroxyle}$ éventuellement salifié ou estérifié ou amino éventuellement substitué).

III.2.13.1. Les principales sources

III.2.13.1.1. Les sources anthropiques

Réfrigérants, mousses, propulseurs d'aérosols.

III.2.13.2. Leur effet sur la santé

Ils sont en général irritants et nocifs par contact cutané et inhalation.

III.2.13.3. Leur effet sur l'environnement

Ces composés seraient impliqués dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique et contribueraient à l'effet de serre.

III.2.14. Fluorure d'hydrogène (HF)

Le fluorure d'hydrogène est un gaz incolore de formule chimique HF (un atome d'hydrogène (H) et un atome de fluor (F)). Il a une odeur piquante, il est très corrosif et très facilement liquéfiable. Théoriquement, le fluorure d'hydrogène devrait être un gaz difficilement liquéfiable or il est liquide à température ambiante. Cette anomalie est due au fait que le fluorure d'hydrogène se présente sous forme dimérisée (HF)₂.

III.2.14.1. Les principales sources

III.2.14.1.1. Les sources naturelles

Volcans, sources chaudes.

III.2.14.1.2. Les sources anthropiques

Briqueteries, industries de céramique.

III.2.14.2. Leur effet sur la santé

Risques aigus (exposition brève)

- **Par inhalation :** irritations oculaires (conjonctivite, kératite, opacités cornéennes) et respiratoires (pharyngite, laryngite, bronchopathie chronique, à terme sténoses bronchiques, sténoses pulmonaires et œdème pulmonaire).
- **Par contact cutané :** brûlures avec des produits contenant de l'acide fluorhydrique ou susceptibles d'en libérer. Elles sont souvent retardées avec la dilution.
- **Par ingestion :** douleurs buccales, vomissements fréquents parfois sanglants, pouvant entraîner des paresthésies (fourmillements, picotements, brûlures), convulsions, troubles de la conduction, hémorragie digestive, perforation œsophagienne ou gastrique, détresse respiratoire et insuffisances rénales ou encore œdème laryngé peuvent survenir quelques jours après l'ingestion de l'acide fluorhydrique.
- Lésions pouvant évoluer vers la nécrose.
- Danger mortel.

Risques chroniques (exposition prolongée)

- Irritation de la peau ;
- Irritations oculaires et respiratoires ;
- Douleurs articulaires et limitation des mouvements ;
- Intoxications : fluoroses, exostoses ou encore ostéophytes qui se traduisent par une augmentation de la densité osseuse et/ou une malformation osseuse.

Autres risques

Risque d'incendie non pas par son caractère inflammable mais par son action corrosive sur les métaux. Il se produit alors un dégagement d'hydrogène qui est source d'incendies ou d'explosions (fumées d'incendies dangereuses en raison de la présence d'acide fluorhydrique).

III.2.14.3. Leur effet sur l'environnement

Il réagit avec l'eau pour former de l'acide fluorhydrique, un acide très corrosif. Ce produit ne doit pas être rejeté dans l'environnement car il modifie le pH de l'eau.

III.2.15. Perfluorocarbures (PFC)

Les perfluorocarbures (PFC) ou hydrocarbures perfluorés sont des composés halogénés gazeux de la famille des fluorocarbures (FC). Ces gaz fluorés sont composés exclusivement d'atomes de carbone et de fluor (contrairement aux hydrofluorocarbures (HFC), ils sont totalement substitués). Ces composés synthétiques ont la particularité de dissoudre de grandes quantités de gaz, comme le dioxygène (O₂), le dioxyde de carbone (CO₂), le diazote (N₂), etc. Ils peuvent dissoudre jusqu'aux deux tiers de leur volume de gaz. Ils ne sont pas réputés dangereux pour la couche d'ozone, mais les PFC sont des gaz à effet de serre (GES). Bien qu'émis en faible quantité dans l'air, ils participent au dérèglement climatique, en raison de leur potentiel élevé en matière de réchauffement planétaire (PRP - 100 ans) correspondant en moyenne à 7 600 fois celui du dioxyde de carbone (CO₂), allant d'un facteur de 6 500 (CF₄) à un facteur de 9 200 (C₂F₆). Ces grandes valeurs de potentiel de réchauffement planétaire sont notamment dues à leur grande durée de vie dans l'atmosphère, allant de 2 600 années (C₃F₈ et C₄F₁₀) à 50 000 années (CF₄). Les PFC font partie des six principaux gaz à effet de serre inscrits sur la liste du protocole de Kyoto ainsi que dans la directive 2003/87/CE. Une diminution des émissions de PFC a été observée de 1990 à 2004 (-53 % au Canada et -47 % en France).

Les Principaux PFC sont : Tétrafluorométhane (CF_4) , Hexafluoroéthane (C_2F_6) , Octafluoropropane (C_3F_8) , Décafluorobutane (C_4F_{10}) et Perfluorodécane ($\text{C}_{10}\text{F}_{18}$)

III.2.14.1. Les principales sources

III.2.14.1.1. Les sources anthropiques

Métallurgie (73 %) aluminium, chimie (10 %), biens d'équipement, matériaux de transport (7 %).

Synthétisés exclusivement par voie chimique les PFC sont largement utilisés lors des étapes de production des semi-conducteurs. Ils sont aussi des sous-produits de l'électrolyse de l'aluminium. L'amélioration des procédés a permis de diminuer notablement les émissions de ces gaz à effet de serre depuis 1990.

III.2.14.2. Leur effet sur la santé

Ils sont en général irritants et nocifs par contact cutané et inhalation.

III.2.14.3. Leur effet sur l'environnement

Ces composés seraient impliqués dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique et contribueraient à l'effet de serre.

III.2.15. Chlorofluorocarbures (CFC)

Les chlorofluorocarbures ou CFC sont une sous-classe de gaz fluorés, eux-mêmes faisant partie de la famille des halogénoalcanes. Ce sont des gaz composés dérivés des alcanes, où tous les atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de chlore (Cl) et de fluor (F). Ils font partie des gaz qui contribuent à la dégradation de la couche d'ozone. Les CFC sont des composés chimiques commercialement appelés Fréon. Incolores, inodores, ininflammables, non-corrosifs à l'état gazeux ou liquide, ils ne sont pas intrinsèquement toxiques, mais certains de leurs produits de décomposition peuvent être dangereux. Les deux principaux dérivés des CFC sont les Halons et les HCFC. Les premiers membres de ce groupe ont été utilisés comme réfrigérants dans les années 1930. Ils ont été également utilisés comme gaz propulseur des aérosols, comme matières premières dans la synthèse de composés organiques, comme solvants, comme extincteurs et comme agents d'expansion dans les mousses de matières plastiques. Les CFC sont responsables de la dégradation de l'ozone qui protège la Terre à haute altitude (stratosphère) et absorbent les rayonnements ultraviolets de haute énergie, contribuant

ainsi activement à l'augmentation de l'Effet de serre. En 1987 à Montréal, les principaux pays producteurs de CFC et de Halons décidèrent d'en stopper la production. En Europe, depuis le 1er octobre 2000, les CFC ne peuvent plus être mis sur le marché et doivent être impérativement récupérés et détruits depuis le 1er janvier 2002 (DEEE).

III.2.15.1. Les principales sources

III.2.15.1.1. Les sources anthropiques

Ils sont totalement artificiels (à l'exception du chlorure de méthyle d'origine marine). Les émissions de CFC provenaient de l'utilisation de ces produits dans les biens de consommation courante (aérosols propulseurs, mousses, extincteurs, réfrigérants, etc.).

III.2.15.2. Leur effet sur la santé

Ils sont en général irritants et nocifs par contact cutané et inhalation.

III.2.15.3. Leur effet sur l'environnement

À la suite d'accords internationaux, la production de ces substances, qui participent à l'effet de serre, est désormais très fortement réduite voire interdite pour la plupart, mais leur durée de vie (de 60 à 110 ans environ selon les composés) fait que les quantités présentes dans notre atmosphère vont continuer d'agir encore pendant un certain temps.

Ces composés seraient impliqués dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique et contribueraient à l'effet de serre.

III.2.16. Hydrofluorocarbures (HFC)

Les hydrofluorocarbures (HFC, ou *F-gases* pour les anglophones) sont des halogénoalcanes gazeux de la famille des fluorocarbures (FC). Ces gaz fluorés d'origine synthétique composés d'atomes de carbone, de fluor et d'hydrogène tendent à remplacer à la fois les chlorofluorocarbures (CFC) et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) comme fluides frigorigènes, propulseurs de sprays et pour la fabrication de mousses isolantes. En plus de ne pas directement attaquer la couche d'ozone, les HFC ont une efficacité énergétique bien meilleure que les CFC et des propriétés techniques proches de celles des CFC : ininflammabilité ou inflammabilité modérée dans le cas du HFC-152a, faible toxicité et température de fusion permettant de les utiliser comme fluides frigorigènes. Les HFC peuvent remplacer les CFC dans la majorité de leurs applications, tout en réduisant la quantité de gaz nécessaire. N'attaquant pas

directement la couche d'ozone, ils ont été présentés comme une alternative aux CFC, mais leur contribution au réchauffement climatique est néanmoins importante car leur pouvoir de réchauffement global (PRG) sur cent ans peut être jusqu'à 14 800 fois supérieur à celui du CO₂¹. En tant que gaz à effet de serre, ils relèvent du Protocole de Kyoto, mais son application n'est obligatoire que pour les pays développés (alors que l'usage des HFC augmente surtout dans les pays tropicaux en développement pour les besoins de réfrigération/climatisation). D'autre part, ses ambitions ont été fortement diminuées lors du passage à sa seconde phase en 2012. Mais un accord mondial signé à Kigali le 15 octobre 2016 par les 197 pays signataires du protocole de Montréal de 1987 sur la protection de la couche d'ozone fixe un calendrier pour l'arrêt progressif de l'utilisation de ces gaz. Leur élimination progressive permettrait d'éviter jusqu'à 0,1 °C de réchauffement d'ici à cette date et 0,5 °C d'ici à 2100. Cet accord, plus engageant que l'accord de Paris sur le climat, puisqu'il prévoit des sanctions en cas de non-respect des engagements, devrait conduire à réduire leur consommation de 85 % par rapport aux niveaux de 2011-2013 d'ici à 2047.

III.2.16.1. Les principales sources

III.2.16.1.1. Les sources anthropiques

Industries chimiques (10 %), secteur tertiaire, commercial (31 %), voitures, agroalimentaire, expansion des mousses polyuréthanes (8 %).

III.2.16.2. Leur effet sur la santé

les chlorofluorocarbures n'avaient aucune toxicité pour l'homme, leur remplacement par les hydrochlorofluorocarbures a fait apparaître la possibilité d'intoxications professionnelles. Des circonstances accidentelles peuvent conduire à observer des effets aigus qui, en dehors des cas d'anoxie, sont essentiellement des troubles du rythme cardiaque. Plusieurs cas d'hépatites ont été décrits en milieu professionnel, principalement avec le dichlorotrifluoroéthane. Bien que leur toxicité pour l'homme soit quasiment nulle, les hydrofluorocarbures ont vu à leur tour leurs utilisations sévèrement réglementées par l'Union européenne en 2006 dans le cadre de la limitation des émissions de gaz à effet de serre.

III.2.16.3. Leur effet sur l'environnement

Ces molécules ont en effet pour certaines (les chlorofluorocarbures) un fort pouvoir d'appauvrissement de la couche d'ozone lié à la présence de chlore, et pour d'autres

(hydrochlorofluorocarbures et hydrofluorocarbures) un potentiel de réchauffement climatique par effet de serre.

III.2.17. Hexafluorure de soufre (SF₆)

L'hexafluorure de soufre est un composé chimique de soufre et de fluor, de formule chimique SF₆. C'est un gaz inerte, sans odeur, incolore. Son potentiel de réchauffement global est très élevé, à 23500 fois celui du CO₂ à cent ans. Hexafluorure de soufre (SF₆) Utilisé comme isolant électrique et dans la production de magnésium. Les principales émissions sont notamment dues à son utilisation dans les équipements à haute tension, à la production de magnésium mais aussi à d'autres usages industriels. Ce gaz de synthèse est l'un des responsables du réchauffement climatique.

III.2.17.1. Les principales sources

III.2.17.1.1. Les sources anthropiques

Synthétisés exclusivement par voie chimique le SF₆ est utilisé dans un grand nombre d'applications techniques : agent diélectrique et de coupure dans les équipements électriques, gaz protecteur pour les fonderies de magnésium.

III.2.17.2. Leur effet sur la santé

L'hexafluorure de soufre seul peut provoquer des effets asphyxiants à très fortes concentrations. Ses produits de dégradation sont dangereux.

III.2.17.3. Leur effet sur l'environnement

l'hexafluorure de soufre est un gaz à effet de serre ; son pouvoir de réchauffement est environ 24 000 fois supérieur à celui du dioxyde de carbone et son temps de séjour dans l'atmosphère est de 3200 ans.

III.2.18. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont une sous-famille des hydrocarbures aromatiques, c'est-à-dire des molécules constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène mais dont la structure comprend au moins deux cycles aromatiques condensés. Depuis de nombreuses années, les HAP sont très étudiés car ce sont des composés présents dans tous les

milieux environnementaux et qui montrent une forte toxicité. D'ailleurs, c'est une des raisons qui ont conduit à leur ajout dans la liste des polluants prioritaires par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA US Environmental Protection Agency), dès 1976. Aujourd'hui, ils font également partie des listes de l'OMS (Organisation mondiale de la santé) et de la Communauté européenne. Bien qu'ils ne soient pas cités dans la liste déclaratoire de la convention de Stockholm portant sur les polluants organiques persistants (POP), ils sont répertoriés en tant que tels dans le protocole d'Aarhus. Les HAP semblent par ailleurs jouer un rôle majeur dans le milieu interstellaire.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des produits de la combustion incomplète de matériaux comme le charbon, le pétrole, le gaz, le bois et la viande grillées au charbon de bois. Ces produits sont un polluant atmosphérique commun qui contamine fréquemment les cultures.

III.2.18.1. Les principales sources

III.2.18.1.2. Les sources anthropiques

Combustion résidentielle (40 %), industries (22 %), transports (30 %).

III.2.18.2. Leur effet sur la santé

L'exposition humaine de tous ces HAP est due principalement à l'inhalation d'air pollué (fumée de cigarette, pollution automobile, industrielle, domestique, feux de bois, d'herbes ou chauffage domestique) et à l'ingestion de nourriture et d'eau contaminées par les produits de combustion. Les HAP sont des molécules biologiquement actives qui, une fois accumulées dans les tissus organiques, se prêtent à des réactions de transformation en métabolite. Ces métabolites ainsi formés peuvent avoir un effet plus ou moins marqué en se liant à des molécules telles que les protéines, l'ARN, l'ADN et en provoquant des dysfonctionnements cellulaires.

Ce sont des composés souvent très cancérigènes, d'autant qu'ils sont le plus souvent associés à des fines particules, dites respirables ($D_p < 1 \mu\text{m}$). Le HAP le plus dangereux est le benzo(a)pyrène (BaP), dont la teneur atmosphérique sera bientôt surveillée (valeur prévue de 1 ng.m^3). Les cancers induits par les HAP doivent leurs propriétés cancérigènes à la formation d'époxydiols qui se fixent sur l'ADN.

III.2.18.3. Leur effet sur l'environnement

Les HAP se déposent en particules et ont les mêmes effets que les poussières. Ils peuvent être bio-accumulés par la faune et la flore. Des études ont montré que des HAP peuvent être retrouvés entre autres dans les poissons et les crustacés. Certains HAP, comme le Benzo(a)pyrène, peuvent persister dans l'atmosphère pendant plusieurs années.

III.2.19. Composés organiques chlorés, chlorure de méthyle CH_3Cl , Chlorure de méthyle (CH_2Cl_2), méthylchloroforme (CH_3CCl_3), trichloréthylène, tétrachloréthylène, tétrachlorure de carbone CCl_4 , Chloroforme

Les solvants chlorés (chlorure de méthyle, chlorure de méthylène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, trichloréthylène, perchloréthylène, trichloro-1,1,1 éthane) forment une famille de composés, ayant des propriétés voisines. A part le chlorure de méthyle qui est, à la température ambiante, gazeux, les autres sont liquides. A part le chlorure de méthyle, ils sont, dans les conditions normales d'utilisation, ininflammables. Ce sont des produits qui possèdent un excellent pouvoir solvant, qui dissolvent et sèchent rapidement et qui sont récupérables par distillation. Ils présentent l'inconvénient d'être parfois toxiques ou néfastes pour l'environnement ce qui limite souvent leur utilisation à des applications industrielles.

III.2.19.1. Les principales sources**III.2.19.1.1. Les sources naturelles**

Combustions lentes, mers, algues.

III.2.19.1.2. Les sources anthropiques

Industries du PVC , Solvants (nettoyage, dégraissage...) , Industries pharmaceutiques, solvant , blanchiment du bois, combustions.

III.2.19.2. Leur effet sur la santé

Ils sont en général irritants et nocifs par contact cutané et inhalation.

III.2.19.3. Leur effet sur l'environnement

Ces composés seraient impliqués dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique et contribueraient à l'effet de serre.

III.2.20. Composés organiques soufrés

méthyl mercaptan CH_3SH , sulfure de diméthyle CH_3SCH_3 .

III.2.20.1. Les principales sources

III.2.20.1.1. Les sources naturelles

Sources biologiques, anaérobies

III.2.20.1.2. Les sources anthropiques

Traitements de cadavres d'animaux, fumiers d'animaux, papeteries, pâtes à papier, raffineries de pétrole (CH_3SCH_3).

III.2.20.2. Leur effet sur la santé

- Effets neurologiques et modification du comportement ;
- Perturbation de la circulation sanguine ;
- Problème au cœur ;
- Problèmes aux yeux, problèmes de vision ;
- Problème de reproduction ;
- Dommages sur le système immunitaire ;
- Désordre gastro-intestinal ;
- Problème de fonctionnement du foie et des reins ;
- Défaut de l'ouïe ;
- Perturbation du métabolisme hormonale ;
- Problème dermatologique ;
- Suffocation et embolie pulmonaire.

III.2.20.3. Leur effet sur l'environnement

Le soufre peut se trouver dans l'air sous différentes formes. Il peut provoquer des irritations aux yeux et à la gorge chez les animaux, lorsque ceux-ci inhalent le soufre en phase gazeuse. Le soufre est largement utilisé dans l'industrie et émis dans l'air, du fait du nombre limité de possibilités de destruction de la liaison soufre qui sont utilisées.

Les effets nocifs du soufre sur les animaux sont principalement des dommages au cerveau, du fait d'un mauvais fonctionnement de l'hypothalamus, et des dommages au niveau du système nerveux. Des tests en laboratoire avec des animaux ont montré que le soufre peut provoquer de

sérieux problèmes vasculaires dans les veines du cerveau, du cœur, et des reins. Ces tests ont aussi montré que certaines formes de soufre peuvent provoquer des dommages au fœtus et avoir des effets congénitaux. Les mères peuvent même transmettre le lait aux enfants en donnant le lait. Enfin, le soufre peut endommager le système enzymatique interne des animaux.

III.2.21. Polychlorobiphényles (PCB)

Les polychlorobiphényles (PCB), aussi appelés biphényles polychlorés (BPC), ou encore parfois improprement dits « pyralènes » (du nom commercial d'un produit de Monsanto à base de PCB autrefois très utilisé en Europe dans les transformateurs) forment une famille de 209 composés aromatiques organochlorés dérivés du biphényle (voir **Figure III.2**).

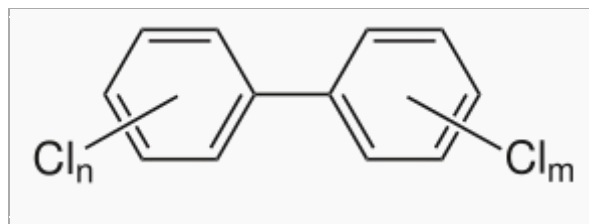


Figure III.2 : Structure chimique des polychlorobiphényles

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des polluants organiques persistants c'est-à-dire des substances qui se désagrègent très peu dans l'environnement et s'accumulent dans différents milieux, et en particulier le sol.

III.2.21.1. Les principales sources

III.2.21.1.1. Les sources anthropiques

Combustion résidentielle (39 %), incinération des déchets (40 %), chimie (15 %).

III.2.21.2. Leur effet sur la santé

Dans l'organisme humain, ces molécules s'accumulent préférentiellement dans le foie et le tissu adipeux. Leur élimination se fait par les selles et le lait maternel. Le temps mis par l'organisme pour éliminer 50 % des dioxines accumulées (demi-vie) est en moyenne de 7 ans. Pour les PCB de type dioxine, cette demi-vie d'élimination varie selon les congénères de 5,5 à 11 ans.

III.2.21.3. Leur effet sur l'environnement

Les PCB représentent l'un des groupes de substances phares en matière de préoccupations relatives à la santé et à l'environnement et plus particulièrement au titre de perturbateur endocrinien, d'imprégnation générale ou d'amplification au sein des chaînes trophiques.

III.2.22. Hexachlorobenzène (HCB)

L'hexachlorobenzène (HCB) est un composé chimique de formule C_6Cl_6 .

Il s'agit d'un composé organique aromatique dérivant formellement du benzène C_6H_6 par substitution des six atomes d'hydrogène par six atomes de chlore (voir **Figure III.3**).

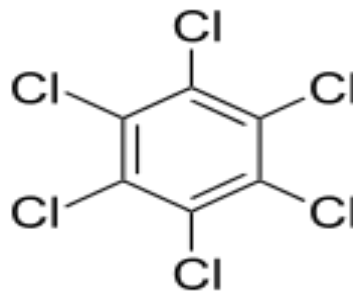


Figure III.3 : Structure chimique de l'hexachlorobenzène

Il a été utilisé comme fongicide avant d'être interdit par la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants. Il s'agit d'un cancérigène probable pour l'homme dont les effets sont avérés chez les animaux ; il fait partie des cancérigènes du groupe 2B du CIRC.

L'hexachlorobenzène est un sous-produit de plusieurs procédés industriels de chloration, souvent associés aux usines de production de chlore et de soude caustique. C'est l'un des composés organiques les plus volatils et il se dissout aussi très bien dans les lipides et, par conséquent, se bioaccumule rapidement. Il peut persister longtemps dans l'environnement. Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé l'hexachlorobenzène comme un carcinogène possible pour les humains, basé sur des preuves obtenues à partir d'expériences effectuées sur des animaux. L'exposition des humains à l'hexachlorobenzène est aussi associée à des effets dermatiques et à de la neurotoxicité. Il se fractionne très lentement et il n'est pas très soluble dans l'eau ; il s'accumule donc sous forme de particules sur le fond des lacs et des cours d'eau et s'incruste fermement dans les sols.

III.2.22.1. Les principales sources

III.2.22.1.2. Les sources anthropiques

Incinération (40 %), combustion résidentielle (39 %), chimie (15 %).

III.2.22.2. Leurs effets sur la santé

Très peu de données sont disponibles sur les effets sur la santé de l'hexachlorobenzène chez l'être humain ou l'animal après exposition par inhalation. Des études animales ont rapporté des effets sur le foie, la peau, le système immunitaire, les reins et le sang d'une exposition orale chronique à l'hexachlorobenzène. Il s'agit d'un cancérogène probable pour l'être humain dont les effets sont avérés chez les animaux et fait partie des cancérogènes du groupe 2B du Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC). Il a été démontré que l'hexachlorobenzène, lorsqu'il est administré par voie orale, induit des tumeurs du foie, de la thyroïde et des reins chez plusieurs espèces animales. L'EPA utilise des modèles mathématiques, basés sur des études animales, pour estimer la probabilité qu'une personne développe un cancer en respirant de l'air contenant une concentration spécifiée d'un produit chimique. L'EPA estime que, si une personne respire en continu de l'air contenant de l'hexachlorobenzène à une moyenne de 0,002 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pendant toute sa vie, cette personne n'a théoriquement pas plus d'une chance sur un million de développer un cancer en conséquence directe de la respiration d'air contenant ce produit chimique. De même, l'EPA estime que respirer de l'air contenant 0,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'HCB entraînerait une augmentation d'au moins un risque sur cent mille de développer un cancer et de l'air contenant 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'HCB entraîneraient une augmentation d'au moins un risque sur dix mille de développer un cancer.

III.2.22.3. Leur effet sur l'environnement

Il se fractionne très lentement et il n'est pas très soluble dans l'eau; il s'accumule donc sous forme de particules sur le fond des lacs et des cours d'eau et s'incruste fermement dans les sols.

III.2.23. Dioxines, furanes

III.2.23.1. Les principales sources

III.2.23.1.2. Les sources anthropiques

Industries manufacturières (12 %), résidentiel combustion du bois (20 %), incinération des déchets (65 %).

III.2.23.2. Leurs effets sur la santé

Des scientifiques ont examiné les effets des dioxines et des furanes sur les animaux de laboratoire. Ils ont également étudié les effets sur la santé des personnes qui ont été exposées aux dioxines en raison d'un accident professionnel, ou de l'exposition à certains herbicides avant l'adoption de processus de fabrication améliorés permettant de réduire ces contaminants. Les études montrent que les dioxines et les furanes peuvent avoir de nombreux effets sur la santé des animaux et des humains. Parmi les effets sur la santé associés à l'exposition humaine aux dioxines, notons :

- maladies de la peau, comme la chloracné ;
- troubles hépatiques ;
- affaiblissement du système immunitaire, de l'appareil endocrinien et des fonctions de reproduction ;
- effets sur le développement du système nerveux et d'autre cas de développement ;
- certains types de cancers.

Il est important de se rappeler qu'avec toute substance chimique, y compris les dioxines, le risque pour la santé dépend de nombreux facteurs, notamment :

- le type d'exposition (aliment, air, eau, etc.) ;
- le degré et la fréquence d'exposition (p. ex., exposition unique à une concentration élevée ou exposition quotidienne à de faibles concentrations) ;
- la vulnérabilité individuelle, notamment l'état de santé global ;
- l'exposition à d'autres substances pouvant avoir des effets sur la santé.

III.2.23.3. Leur effet sur l'environnement

Dans l'air :

Les dioxines sont très peu volatiles et se dispersent principalement dans l'atmosphère en se fixant sur de très fines particules par mécanisme d'adsorption. Bien que n'étant pas la voie majoritaire de contamination, l'air est cependant le premier vecteur des dioxines après leur émission. Les dioxines sont ainsi transportées sur de longues distances avant de retomber à la surface des sols et des milieux aquatiques.

Dans les sols :

Émis dans l'atmosphère, les dioxines se déposent directement sur le sol et sur la partie aérienne des végétaux. Les dix premiers centimètres du sol regrouperaient la majorité des retombées, environ 95%.

Dans l'eau :

Les dioxines contaminent les milieux aquatiques via les retombées atmosphériques, l'érosion des sols, les rejets industriels dans l'eau. Elles s'associent aux particules en suspension et sédimentent.

De par leur propriété hydrophobe, leurs concentrations dans l'eau sont très souvent non détectables.

III.2.24. Hydrocarbures légers

Ce sont des hydrocarbures de C₂ à C₆ (par exemple l'hexane (C₆), le cyclohexane, l'essence).

III.2.24.1. Les principales sources

III.2.24.1.1. Les sources naturelles

Sources biologiques aérobies, gisements naturels de gaz et pétrole.

III.2.24.1.2. Les sources anthropiques

Volatilisation de gaz naturel, Emissions des raffineries, émissions émanant d'essence des véhicules.

III.2.24.2. Leurs effets sur la santé

Les hydrocarbures légers ont une toxicité généralement modérée, avec des effets communs : leur inhalation répétée ou prolongée conduit à des manifestations telles que maux de tête,

vertiges. À fortes concentrations, ils entraînent aussi des troubles du système nerveux et du système digestif.

III.2.24.3. Leur effet sur l'environnement

Les effets des pollutions aux hydrocarbures sur l'environnement marin. Lors de pollutions aux hydrocarbures en milieu marin, les conséquences sur la faune et la flore sont à la fois physiques (engluement, étouffement des habitats) et toxiques (contamination des organismes par processus chimiques)

III.2.25. Pesticides

Le terme pesticides regroupe les substances chimiques destinées à repousser, détruire ou combattre les ravageurs et les espèces indésirables de plantes ou d'animaux causant des dommages aux denrées alimentaires, aux produits agricoles, au bois et aux produits ligneux, ou des aliments pour animaux. Sont également inclus les régulateurs de croissance des plantes, les défoliants, les dessiccants, les agents réduisant le nombre de fruits ou évitant leur chute précoce, et les substances appliquées avant ou après récolte pour empêcher la détérioration des produits pendant leur stockage ou leur transport. Environ 350 produits différents (herbicide, insecticide, fongicide, nématicide, ...) sont connus pour être utilisés dans la Communauté Européenne aujourd'hui. Mal utilisés (en terme de quantités) et en raison de leur faible pouvoir de dégradation, les pesticides peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et/ou contaminer les milieux naturels, c'est la bio-accumulation. Les pesticides organiques sont en général classés en trois grands groupes : Organochloré, Organophosphoré et Carbamate et il y a de multiples familles. Pesticide ou produit phytosanitaire ? Le mot « pesticide » est plus large dans le sens où il englobe des molécules d'usage vétérinaire, des molécules pour la protection des bois ou utilisés dans les peintures. Le mot « produit phytosanitaire » est plutôt utilisé pour la protection des plantes. La France occupe la deuxième place mondiale pour le volume de produits phytosanitaires consommés.

III.2.25.1. Les principales sources

III.2.25.1.1. Les sources anthropiques

Herbicides, insecticides...etc

III.2.25.2. Leurs effets sur la santé

Irritation et picotement des yeux, nausées et vomissements, sensation transitoire de faiblesse, brûlure de la peau, troubles gastriques légers.

III.2.25.3. Leur effet sur l'environnement

Les pesticides les plus volatils, c'est-à-dire les plus enclins à passer à l'état gazeux, peuvent être disséminés par le vent. Ils peuvent alors polluer l'air et le sol, en cas de pluie par exemple, parfois loin du lieu où ils ont été appliqués.

Les eaux de pluie sont aussi susceptibles de charrier des molécules toxiques dans les lacs, les rivières et dans les zones littorales. Les pesticides peuvent nuire à toutes sortes d'êtres vivants, végétaux ou animaux, terrestres ou marins.

III.2.26. Amiante

L'amiante, désigné sous le terme abesto (terminologie dérivée du latin abestos signifiant incombustible), est d'origine naturelle. De structure cristalline et fibrillaire, il est constitué

de silicates hydratés associés à du magnésium (Mg), ou à du fer (Fe), ou à du sodium (Na) formés au cours du métamorphisme des roches et pouvant contenir de petites quantités de minéraux non fibreux comme le quartz, le feldspath, le mica.

III.2.26.1. Les principales sources***III.2.26.1.1. Les sources naturelles***

Les gisements (les minerais), carrières. Des émissions naturelles se produisent, notamment sous l'effet de la décomposition à l'air de roches serpentiniques.

III.2.26.1.1. Les sources anthropiques

La fabrication de nombreux produits industriels et dans la construction des bâtiments,
La production de fibres d'amiante.

III.2.26.2. Leurs effets sur la santé

L'inhalation prolongée des fibres d'amiante en suspension dans l'air peut entraîner des problèmes de santé tels que l'amiantose, les mésothéliomes et le cancer du poumon. Les maladies liées à l'amiante peuvent se développer plusieurs années après l'exposition initiale. L'exposition peut survenir lorsque des matériaux contenant de l'amiante subissent des

dommages et relâchent des fibres dans l'air, que ce soit lorsqu'ils sont utilisés ou lors de la démolition, de la construction ou de l'entretien de structures qui contiennent de l'amiante.

III.2.26.3. Leur effet sur l'environnement

Milieu aquatique :

Les fibres d'amiante troublent l'eau mais sont insolubles dans cet élément.

Air :

La présence d'amiante dans l'atmosphère dépend de la taille des fibres. Celles-ci peuvent être transportées dans l'atmosphère sur des centaines de kilomètres. Sous l'action des intempéries, les poussières grossières se transforment en fibres courtes et minces.

Sols :

Lorsque des fibres d'amiante atteignent le sol, elles s'accumulent à la surface et peuvent à tout moment être emportées par le vent. Les particules de plus de 2 mm ne peuvent être absorbées par les pores du sol. À l'intérieur du sol et des sédiments, l'amiante est considéré comme non dangereux. Les poussières d'amiante dans les déchets ou les décharges doivent être recouvertes de bâches de protection ou humidifiées afin d'éviter qu'elles ne se dispersent dans l'atmosphère. De manière générale, les sols et sédiments sont considérés comme des lieux d'accumulation.

Demi-vie :

La demi-vie des fibres sur les muqueuses se compte en minutes ou en heures, mais après pénétration dans les tissus, elle est d'une ou de plusieurs années.

Chaîne alimentaire :

Les fibres d'amiante migrent dans l'organisme à travers de l'eau potable. La pollution de l'eau tient au fait que des fibres se détachent des conduites en amiante-ciment. L'intensité de la pollution dépend du taux de saturation de l'eau en carbonate de calcium ainsi que des quantités de dépôts d'oxyde de fer dans les canalisations. Il n'est pas encore démontré que l'ingestion de poussière d'amiante ait un effet cancérigène.

III.2.27. Sulfure d'hydrogène (H₂S)

Le sulfure d'hydrogène, ou hydrogène sulfuré, est un composé chimique de formule H₂S, constitué de soufre et d'hydrogène. C'est un gaz inflammable, incolore, à l'odeur nauséabonde

d'œuf pourri, très toxique, faiblement soluble dans l'eau en donnant un acide faible, l'acide sulfhydrique. Il réagit avec les solutions aqueuses basiques et les métaux tels que l'argent ou l'acier, même inoxydable.

III.2.27.1. Les principales sources

III.2.27.1.1. Les sources naturelles

Fermentation anaérobie, volcans, sources chaudes.

III.2.27.1.2. Les sources anthropiques

Raffinage du pétrole, cimenteries, gaz de cokeries, industries du papier

III.2.27.2. Leur effet sur la santé

Inhalation :

Très toxique ; peut causer la mort. Peut causer une grave irritation du nez et de la gorge. Peut causer une accumulation potentiellement mortelle de liquide dans les poumons (œdème pulmonaire). Peut causer de l'excitation, des maux de tête, des étourdissements, des chancellements, un effondrement soudain (renversement), une perte de conscience et la mort. Une exposition sévère à court terme peut causer des répercussions graves à long terme. Peut affecter le système nerveux. Peut causer des lésions pulmonaires. Une seule exposition à une concentration élevée peut causer une maladie de longue durée comme l'asthme. Dans ce cas, de nombreux facteurs comme d'autres produits chimiques ou des températures froides peuvent facilement irriter les voies respiratoires. Les symptômes peuvent comprendre une dyspnée, une oppression à la poitrine et un sifflement. (Syndrome de dysfonction réactive des bronches [RADS]).

Contact avec la peau :

Le contact direct avec le gaz liquéfié peut refroidir ou geler la peau (gelures). Les symptômes de gelures légères comprennent l'engourdissement, le picotement et la démangeaison. Les symptômes de gelures plus sérieuses comprennent une sensation de brûlure et une raideur. La peau peut prendre une coloration blanc ciré ou jaune. Une vésication, la mort de tissus et une infection peuvent se manifester dans les cas graves.

Contact avec les yeux :

Irritant oculaire. Le gaz irrite les yeux. Le contact direct avec le gaz liquéfié peut geler l'œil. Des dommages oculaires permanents ou la cécité peuvent en résulter.

Ingestion :

Ne constitue pas une voie d'exposition pertinente (gaz).

Effets d'une exposition de longue durée (chronique) :

Les études limitées qui sont disponibles ne permettent pas de tirer de conclusions. Peut affecter le système nerveux. Les symptômes peuvent comprendre de l'agitation, une diminution de la capacité de réfléchir, des spasmes musculaires, une perte de mémoire et des changements de personnalité. Peut affecter le système respiratoire.

III.2.27.3. Leur effet sur l'environnement

Le sulfure d'hydrogène n'aurait pas d'effet sur l'environnement aux concentrations habituellement rencontrées dans l'air ambiant, hormis les odeurs.

Il peut avoir un effet corrosif à des concentrations beaucoup plus élevées

III.2.28. Les métaux lourds dans l'atmosphère**III.2.28.1. Cadmium (Cd)****III.2.28.1.1. Les principales sources****III.2.28.1.1.1 Les sources anthropiques**

Incinération des déchets, métallurgie (25 %), matériaux de construction (25 %), résidentiel (5 %).

III.2.28.1.2. Leur effet sur la santé

- Une exposition prolongée au cadmium chez l'Homme peut induire une atteinte rénale, une fragilité osseuse, des effets sur l'appareil respiratoire, des troubles de la reproduction ainsi qu'un risque accru de cancer . Il est aussi suspecté d'entraîner des effets sur le foie, le sang et le système immunitaire.
- L'exposition aiguë à de fortes doses peut provoquer de sévères complications ;
- Effets cancérogènes (Exposition par inhalation , Exposition par voie orale).

III.2.28.1.3. Leur effet sur l'environnement

Dans l'environnement, le cadmium est toxique pour les plantes, les animaux et les micro-organismes. Étant donné qu'il s'agit d'un simple élément chimique, le cadmium est persistant. Il ne peut pas se décomposer en des substances moins toxiques dans l'environnement.

Dans les écosystèmes aquatiques et terrestres, il a tendance à s'accumuler dans les organismes vivants, notamment chez les vertébrés, et plus particulièrement dans des organes tels que le rein et le foie ; il s'accumule également chez les invertébrés, dans les algues et les plantes. Les effets sur les oiseaux et les mammifères touchent essentiellement les reins. Accumulation dans les organismes vivants et perturbation des mécanismes et équilibres biologiques et contamination des sols et des aliments.

III.2.28.2. Chrome (Cr)

III.2.28.2.1. Les principales sources

III.2.28.2.1.1. Les sources anthropiques

Industries manufacturières (64 %), résidentiel tertiaire (26 %), transformation d'énergie (10 %).

III.2.28.2.2. Leur effet sur la santé

Les concentrations élevées de poussières ou de fumées peuvent engendrer des irritations. Des expositions répétées ou prolongées à certains composés du chrome engendrent :

- Par inhalation, une ulcération et une perforation de la cloison nasale, des troubles à court terme de l'attention et de la mémoire, des troubles gastro-intestinaux, une sensibilisation pulmonaire, des fibromes ou des congestions pulmonaires, et des hépatites intenses avec jaunisse ;
- Par contact avec la peau, des perforations, une sensibilisation et des lésions rénales, des dermatites allergiques ;
- Par contact avec les yeux, des conjonctivites et des larmolements.

Le chrome métal est médiocrement absorbé par le transit intestinal, une absorption de composés de chrome en quantité relativement importante peut engendrer des étourdissements, de grandes soifs, des douleurs abdominales, des vomissements, etc. Les ingestions excessives de certains composés du chrome peuvent provoquer des dommages rénaux.

III.2.28.2.3. Leur effet sur l'environnement

Il y a plusieurs types de chrome qui n'ont pas tous les mêmes effets sur les organismes. Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous les formes chrome III et chrome VI lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome(III) sont la fabrication de l'acier, du cuir et des textiles. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome(VI) sont les fabriques de produits chimiques, de cuir et de textile, l'électro-peinture et autre application du chrome (VI) dans l'industrie. Ces applications augmentent principalement les concentrations en chrome de l'eau. Lors de la combustion du charbon, le chrome peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux le chrome peut se retrouver dans le sol. La plupart du chrome de l'air se dépose finalement et finit dans l'eau ou dans le sol. Dans le sol, le chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments et devient immobile, seule une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre. Le chrome (III) est un élément essentiel pour les organismes qui peut interrompre le métabolisme du sucre et provoquer des problèmes au cœur lorsque la dose quotidienne est trop faible. Le chrome (VI) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer des cancers.

Les cultures possèdent un système contrôlant la consommation de chrome. Mais lorsque la quantité de chrome dans le sol augmente, cela peut mener à des concentrations plus élevées dans les cultures. L'acidification des sols influence aussi la consommation de chrome par les cultures. En général, les plantes absorbent uniquement le chrome (III). C'est peut-être le type essentiel de chrome mais lorsque les concentrations dépassent une certaine valeur, des conséquences négatives peuvent toujours se produire.

Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées en chrome, du fait du rejet de produits en métal dans les eaux de surfaces peut endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point de rejet. Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs.

III.2.28.3. Cuivre (Cu)**III.2.28.3.1. Les principales sources****III.2.28.3.1.1. Les sources anthropiques**

Transport ferroviaire (34 %), poids lourds, (16 %), voitures (26 %).

III.2.28.3.2. Leur effet sur la santé

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture

(Utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté.

On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants.

La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol. En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejeté lors de son application dans l'agriculture. La concentration en cuivre de l'air est en général assez faible. L'exposition au cuivre par la respiration est donc négligeable. Mais les personnes vivant près de fonderies et transformant des minerais de cuivre en métal, peuvent être confrontées à cette exposition. Les gens qui vivent dans des maisons ayant encore des tuyauteries en plomb sont exposés à des niveaux de cuivres plus élevés. En effet, le cuivre peut se retrouver dans l'eau potable par la corrosion des tuyaux. L'exposition professionnelle au cuivre arrive souvent.

Dans l'environnement du lieu de travail, une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements

et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort.

On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène. Il y a des articles scientifiques qui montrent un lien entre l'exposition à long terme à des concentrations élevées de cuivre et un déclin de l'intelligence chez les jeunes adolescents. Les recherches sur ce sujet continuent.

III.2.28.3.3. Leur effet sur l'environnement

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation. Ce qui basiquement signifie que de plus en plus de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leur rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé. Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles: poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples : l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates. Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains ; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure. Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que se soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre. Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont

toujours utilisés. Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative l'activité des micro-organismes et des vers de terre. La décomposition de la matière organique est sérieusement ralenti de ce fait. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations.

III.2.28.4. Mercure (Hg)

III.2.28.4.1. Les principales sources

III.2.28.4.1.1. Les sources anthropiques

Production d'électricité (36 %), chimie (16 %), traitement des déchets (16 %), matériaux de construction (8,2 %), transformation d'énergie (10 %).

III.2.28.4.2. Leur effet sur la santé

Le mercure est un composé que l'on peut trouver naturellement dans la nature, on peut le trouver sous forme métallique, sous forme de sels ou dans des composés organiques. Le mercure métallique est utilisé dans beaucoup de produits ménagers, tels que les baromètres, les thermomètres, ampoules des lampes fluorescentes. Le mercure de ces appareils est piégé et ne pose en général pas de problèmes de santé. Cependant lorsqu'un thermomètre se casse on est exposé pendant une courte période à un niveau relativement haut de mercure, et ce par inhalation car il se vaporise. Ceci peut provoquer certains problèmes tels que des dommages au cerveau, aux nerfs et aux reins, une irritation des poumons, des yeux, une éruption cutanée, des vomissements et des diarrhées. Le mercure n'est pas naturellement présent dans les aliments, mais le mercure peut se retrouver dans les aliments, étant donné qu'il peut se diffuser dans la chaîne alimentaire grâce à des organismes plus petits qui sont mangés par l'homme, par exemple les poissons. En général les concentrations en mercure dans les poissons dépassent largement les concentrations de l'eau dans laquelle ils vivent. Les produits d'élevage de bétail peuvent aussi contenir des quantités importantes de mercure. Le mercure n'est pas communément trouvé dans les produits des plantes, mais il peut pénétrer dans le corps par l'intermédiaire de légumes ou d'autres cultures, quand on utilise des produits contenant du mercure dans l'agriculture. Le mercure a un certain nombre d'effets sur l'homme, voici les principaux :

- Perturbation du système nerveux ;
- Fonctions cérébrales endommagées ;

- ADN et chromosomes endommagés ;
- Réactions allergiques, éruption cutanée, fatigue et maux de tête ;
- Influence négative sur la reproduction, telle que sperme endommagé, fausse couche
l'endommagement des fonctions cérébrales peut avoir pour conséquence une dégradation des facultés d'apprentissage, des changements de personnalités, des tremblements, une modification de la vision, la surdité, une incoordination des muscles et des pertes de mémoires.

III.2.28.4.3. Leur effet sur l'environnement

Le mercure est un métal présent naturellement dans l'environnement. Il pénètre dans l'environnement lors de la rupture naturelle des minéraux dans les roches et le sol exposé au vent et à l'eau. La dispersion de mercure provenant de sources naturelles est resté à peu près la même au cours des ans. Pourtant la concentration en mercure dans l'environnement ne cesse d'augmenter, ceci est à attribuer à l'activité humaine. La plupart du mercure rejeté par les activités humaines est rejeté dans l'air, lors de la combustion de combustibles fossiles, de l'exploitation minière, la fonderie, et la combustion des déchets solides. Certaines activités rejettent du mercure directement dans le sol ou dans l'eau, par exemple l'application de fertilisants agricoles et les rejets d'eaux usées industrielles. Tout le mercure rejeté dans l'environnement finit finalement dans les sols ou les eaux de surface. Le mercure du sol peut s'accumuler dans les champignons. Les eaux de surface acides peuvent contenir une quantité significative de mercure. Lorsque le pH est entre 5 et 7 les concentrations en mercure de l'eau augmentent car on mobilise le mercure du sol. Une fois que le mercure a atteint les eaux de surface ou les sols, les micro-organismes peuvent le transformer en méthyl de mercure, une substance qui peut être absorbée rapidement par la plupart des organismes et dont on sait qu'elle cause des dommages aux nerfs. Les poissons sont des organismes qui absorbent des quantités importantes de méthyle de mercure des eaux de surfaces tous les jours. Par conséquent le méthyl de mercure peut s'accumuler dans les poissons et les chaînes alimentaires auxquelles ils appartiennent. Les effets du mercure sur les animaux sont des problèmes aux reins, une perturbation de l'estomac, des problèmes aux intestins, des échecs de reproductions ou une altération de l'ADN.T (ou ADN de transfert).

III.2.28.5. Nickel (Ni)**III.2.28.5.1. Les principales sources****III.2.28.5.1.1. Les sources anthropiques**

Raffinage pétrole (27 %), production d'électricité (23 %), chimie (8,7 %), agroalimentaire (8,2 %), métallurgie (7,9 %).

III.2.28.5.2. Leur effet sur la santé

Le nickel est un composé qui est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles. L'homme utilise le nickel pour différentes applications, la plus commune est l'utilisation du nickel comme composants de l'acier ou d'autres produits métalliques. On peut le trouver dans des produits à base de métaux comme les bijoux. Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel. Le chocolat et les graisses sont connus pour en contenir des quantités importantes. Notre consommation de nickel augmente lorsqu'on mange de grandes quantités de légumes provenant de sols contaminés. En effet, on sait que les plantes assimilent le nickel. Les fumeurs ont des poumons qui voient passer plus de nickel que les non fumeurs. Enfin, on peut trouver le nickel dans les détergents. L'homme peut être exposé au nickel en respirant, en buvant de l'eau, en consommant des aliments ou en fumant des cigarettes. Le contact de la peau avec des sols ou de l'eau contaminés par du nickel peut être une forme d'exposition au nickel. En petites quantités, le nickel est essentiel mais, quand l'absorption est trop importante il peut présenter un risque pour la santé. L'absorption de quantités trop importantes de Nickel peut avoir les conséquences suivantes :

- Plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate ;
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz ;
- Embolies pulmonaires ;
- Echec respiratoire ;
- Echec de naissance ;
- Asthme et bronchite chronique ;
- Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux) ;
- Problèmes cardiaques.
-

III.2.28.5.3. Leur effet sur l'environnement

Le nickel est relâché dans l'air par les centrales et les incinérateurs de déchets. Ensuite, il se dépose sur les sols ou retombe après réaction avec l'eau de pluie. Il faut en général un certain temps pour éliminer le nickel de l'air. Le nickel peut aussi finir dans les eaux de surfaces quand il est présent dans les eaux usées. La part la plus importante du nickel relâché dans l'environnement est adsorbée par les sédiments et les particules du sol et devient par conséquent immobile. Cependant, dans les sols acides, le nickel devient plus mobile et il peut rejoindre les eaux souterraines. Il n'y a pas beaucoup d'informations disponibles sur les effets du nickel sur les organismes autres qu'humains. On sait que de hautes concentrations en nickel dans des sols sablonneux peuvent endommager les plantes et, de hautes concentrations en nickel dans les eaux de surface peuvent diminuer le taux de croissance des algues. Les micro-organismes peuvent aussi souffrir d'une diminution de croissance due à la présence de nickel mais, en général, après un certain temps, il développe une résistance au nickel. Pour les animaux, le nickel est un aliment essentiel en petite quantité, mais il peut être dangereux lorsqu'on dépasse les quantités maximales tolérées. Il peut provoquer alors différents types de cancer à différents endroits du corps, et ce principalement chez les animaux vivant près des raffineries.

III.2.28.6. Plomb (Pb)**III.2.28.6.1. Les principales sources****IV.2.28.6.1.1. Les sources anthropiques**

Métallurgie (39 %), matériaux de construction (22 %), résidentiel (14 %), transport aérien (13 %), transformation d'énergie (7,6 %).

III.2.28.6.2. Leur effet sur la santé

Le plomb est un métal mou qui a eu beaucoup d'application au fil des ans. Il a été largement utilisé depuis 500 av-JC dans les produits en métaux, les câbles, les tuyaux mais aussi dans les peintures et les pesticides. Le plomb est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) ou par l'air (15%). Les aliments tels que les fruits, les végétaux, les viandes, les graines, les produits de la mer, les boissons sans alcool et le vin peuvent contenir des quantités significatives de plomb. La fumée de cigarette contient aussi des quantités des petites quantités de plomb. Le plomb peut pénétrer dans l'eau (potable) lors de la corrosion des tuyaux? Ce phénomène est

plus susceptible de se dérouler lorsque l'eau est légèrement acide. C'est pourquoi les systèmes municipaux de traitement de l'eau doivent maintenant effectuer un ajustement du pH de l'eau pour les eaux destinées à la consommation. Pour ce que l'on en sait le plomb n'effectue aucune fonction essentielle dans le corps humain, il a seulement des effets nocifs. Le plomb peut avoir plusieurs effets indésirables, tels que :

- Perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie ;
 - Augmentation de la pression artérielle ;
 - Problèmes aux reins ;
 - Fausses couches ;
 - Perturbation du système nerveux ;
 - Dommages au cerveau ;
 - Déclin de la fertilité des hommes (problèmes au niveau du sperme) ;
 - Capacités d'apprentissage des enfants des enfants diminuées ;
 - Perturbation du comportement des enfants: agressivité, comportement impulsif, hyperactivité
- Le plomb peut entrer dans le fœtus par l'intermédiaire du placenta de la mère et de ce fait causer des problèmes sérieux sur le systèmes nerveux et le cerveau de l'enfant à naître.

III.2.28.6.3. Leur effet sur l'environnement

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaires des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué par les production de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb. De ce fait la pollution au plomb est un problème

mondial.

Il n'y a pas seulement l'essence au plomb qui augmente les concentrations dans l'environnement, d'autres activités telles que la combustion de combustibles, des procédés industriels et la combustion des déchets solides, y contribuent aussi. Le plomb peut se retrouver dans l'eau et les sols lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau et lors de l'usure des peintures au plomb. Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme.

Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol. Ils souffrent des conséquences d'un empoisonnement au plomb. Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions du phytoplancton peuvent être perturbées lorsque le plomb est présent. Le phytoplancton est une source importante d'oxygène dans les mers et beaucoup d'animaux marins plus gros s'en nourrissent. C'est pourquoi on commence à se demander si la pollution au plomb peut influencer les équilibres mondiaux. Les fonctions du sol sont perturbées par l'intervention du plomb, spécialement près des autoroutes et des terres agricoles, où des concentrations extrêmes peuvent être présentes. Les organismes du sol souffrent alors aussi de l'empoisonnement au plomb. Le plomb est un produit chimique particulièrement dangereux car il peut s'accumuler dans des organismes individuels, mais aussi dans la chaîne alimentaire tout entière.

III.2.28.7. Zinc (Zn)

III.2.28.7.1. Les principales sources

III.2.28.7.1.1. Les sources anthropiques

Industries manufacturières (71 %), résidentiel, tertiaire (23 %), transformation d'énergie (6 %).

III.2.28.7.2. Leur effet sur la santé

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques. Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir

des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances. Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peut endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires. sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposé par le sang ou la consommation de lait.

III.2.28.7.3. Leur effet sur l'environnement

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier. La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui basiquement signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement. L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquence est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenyer l'acidité de l'eau. Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc. D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est polluées par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines. Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer. Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chance de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré ça les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés. Enfin le zinc peut

interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait.

III.2.28.8. Selenium (Se)

III.2.28.8.1. Les principales sources

III.2.28.8.1.1. Les sources anthropiques

Industries manufacturières (84 %), résidentiel, tertiaire (11 %), transfert d'énergie (5 %).

III.2.28.8.2. Leur effet sur la santé

L'homme peut être exposé au sélénium de différentes façons: par la nourriture, par l'eau ou par contact avec un sol ou une eau contenant de fortes concentrations. Le sélénium est très répandu naturellement dans l'environnement. L'exposition au sélénium se fait principalement par la nourriture car le sélénium est naturellement présent dans les graines, les céréales et les viandes. L'homme a besoin d'absorber quotidiennement une certaine quantité de sélénium, pour se maintenir en bonne santé. La nourriture contient en général des quantités suffisamment pour éviter les maladies provoquées par des carences en sélénium. Il arrive que l'absorption de sélénium par la nourriture soit plus élevée que d'habitude car, dans le passé, beaucoup de fertilisants riches en sélénium ont été utilisés sur les terres agricoles. Les personnes qui vivent près des lieux de déchets dangereux peuvent être confrontées à une exposition plus élevée. Le sélénium de ce type de lieu et des terres agricoles finit dans les eaux souterraines ou les eaux de surface lors de l'irrigation. De ce fait, il arrive parfois que le sélénium se retrouve dans les eaux potables locales et par conséquent l'exposition au sélénium par l'eau est temporairement plus élevée. Les personnes qui travaillent dans l'industrie du métal, de la peinture... sont aussi confrontées à une exposition plus importante, principalement en respirant. Le sélénium est principalement relâché dans l'air lors de la combustion de charbon et de pétrole. Les personnes qui mangent beaucoup de graines poussant près des sites industriels peuvent être soumises à de plus importantes expositions au sélénium. L'exposition au sélénium par l'eau peut augmenter lorsque le sélénium provenant de broyeurs de déchets dangereux finit dans les puits d'eau.

L'exposition au sélénium par l'air n'arrive en général que sur le lieu de travail. Elle peut provoquer des vertiges, de la fatigue et des irritations des membranes des muqueuses. Quand

l'exposition est très élevée des problèmes aux poumons et aux bronches peuvent se produire. La consommation de sélénium dans la nourriture est suffisamment élevée pour subvenir au besoin de l'homme, les carences sont rares. Lorsque c'est le cas on peut souffrir de problèmes au cœur et aux muscles. La gravité de ces problèmes dépend des concentrations en sélénium dans la nourriture et de la fréquence à laquelle elle est consommée. Les effets peuvent aller de cheveux fragiles et des ongles déformés à des irritations, un échauffement, une inflammation de la peau et de sévères douleurs. Le sélénium peut provoquer des irritations et des brûlures des yeux. L'empoisonnement au sélénium peut devenir tellement important dans certains cas, qu'il peut même causer la mort.

III.2.28.8.3. Leur effet sur l'environnement

Le sélénium est présent naturellement dans l'environnement. Il est dispersé à la fois par des procédés naturels et les activités humaines. Le sélénium peut être présent sous différentes formes. Des niveaux faibles de sélénium peuvent finir dans le sol et dans l'eau lors de l'usure des roches. Il est ensuite absorbé par les plantes ou il finit dans l'air où il est adsorbé par des fines particules de poussières. Le sélénium est plus susceptible de pénétrer dans l'air lors de la combustion de charbon ou de pétrole, sous forme de dioxyde de sélénium. Ce composé est transformé en acide de sélénium dans l'eau. Les composés du sélénium dans l'air sont en général assez vite décomposés en sélénium et en eau et, ainsi, ne sont pas dangereux pour la santé des organismes.

Les niveaux de sélénium dans les sols et dans l'eau augmentent à cause des dépôts de sélénium provenant de l'air et des déchets de certains sites. Quand le sélénium du sol ne réagit pas avec l'oxygène, il reste plutôt stable. Le sélénium, stable et ne se dissolvant pas dans l'eau, n'est pas un danger pour les organismes. L'oxygène et l'acidité du sol augmente la proportion de forme instable du sélénium. Ces deux facteurs: niveau d'oxygène dans le sol et acidité dans le sol sont favorisés par les activités humaines telles que l'industrie et l'agriculture. Quand le sélénium est moins stable, les risques d'exposition à ses composés sont augmentés de façon importante. Les températures du sol, l'humidité, la concentration en sélénium soluble dans l'eau, la saison de l'année, les matières organiques présentes et l'activité microbienne déterminent la vitesse de migration du sélénium dans le sol. Autrement dit ces facteurs déterminent sa stabilité. L'agriculture n'augmente pas seulement la présence de sélénium dans le sol, mais aussi les concentrations en sélénium dans les eaux de surface car le sélénium est transporté dans les eaux d'irrigation.

Le comportement du sélénium dans l'environnement dépend fortement de ses interactions avec les autres composés et des conditions environnementales, à ce moment là et dans ce lieu. On a prouvé que le sélénium peut s'accumuler dans les tissus des organismes et peut ensuite passer dans la chaîne alimentaire. Cette biomagnification (ou bio amplification: Rétenion d'une substance dans les tissus à des teneurs de plus en plus élevées au fur et à mesure que l'on s'élève dans la hiérarchie des organismes d'une chaîne alimentaire) du sélénium commence en général quand les animaux mangent beaucoup de plantes ayant absorbées de grandes quantités de sélénium. Du fait des ruissellements de l'eau d'irrigation, les concentrations en sélénium ont tendance à être très élevées dans les organismes aquatiques dans beaucoup de régions. Quand les animaux absorbent ou accumulent des concentrations extrêmement hautes en sélénium, cela peut entraîner des problèmes de reproduction ou des problèmes à la naissance.

Exercices

Exercice 1 :

La chaleur fournie par la combustion du fioul lourd résiduel. Le pouvoir calorifique d'un tel combustible sera de 44 MJ.kg^{-1} .

Une quantité de 2 GJ de chaleur sera produite en brûlant.

- 1) Calculer la masse brûlée.
- 2) Calculer le pourcentage de soufre 'X' dans le fioul.

Exercice 2 :

Une teneur en soufre supérieur de 20 % donne 1,32 % de soufre.

- 1) Calculer en tonne la quantité de dioxyde de soufre (SO_2) libéré en une journée.

Données : Puissance = 550 MW , Pouvoir calorifique = 44 MJ.kg^{-1} , Efficacité = 42 %.

Exercice 3 :

Le fioul utilisé pour produire de la vapeur pour la production d'électricité à 650 MW en utilisant une turbine fonctionnant sur un cycle de Rankine de 46 % d'efficacité.

- 1) Donner le schéma du cycle de Rankine.

2) Calculer la quantité de dioxyde de soufre (SO_2) provenant d'une journée de fonctionnement de la turbine en tonne.

Exercice 4 :

Imaginez que la puissance soit augmentée à 100 MW à 33 % d'efficacité avec du charbon de 0,5 % de soufre. Le charbon est remplacé par un biocarburant 0,05 % de soufre, le même rendement étant atteint.

Nous attribuons des valeurs de pouvoirs calorifiques de 30 et 15 MJ.kg^{-1} respectivement au charbon et à la biomasse.

- 1) Calculer le taux de libération de SO_2 par le charbon.
- 2) Calculer en tonne la quantité de dioxyde de soufre libéré par le charbon par un an.
- 3) Calculer le taux de libération de SO_2 par la biomasse.
- 4) Calculer en tonne la quantité de dioxyde de soufre libéré par le biocarburant.

Exercice 5 :

Au Royaume-Unis, il existe actuellement 27 millions de véhicules dans la catégorie « voitures et marchandises légères » et 5 millions de « véhicules lourds » (camions, bus et autocars). Les miles parcourus annuellement par le véhicule au Royaume-Unis ont été estimés à environ 250 milliard. Le rejet total de PM_{10} au Royaume-Unis était de 150 kilotonnes, dont 32 kilotonnes provenaient du transport routier.

- 1) Calculer l'émission moyenne de PM_{10} .
- 2) Calculer l'émission de PM_{10} par véhicule et par un an.
- 3) Calculer l'émission de PM_{10} par véhicule léger et par un an.

Exercice 6 :

Nous arrivons auparavant à un chiffre de rejet de PM_{10} par les moteurs des véhicules de l'ordre de 1 kg par an. Sur la base d'un kilométrage de 1200 mile par un an avec un véhicule occupé par 3 personnes.

- 1) Calculer les PM_{10} dégagées par passager km parcouru (en mg par passager km).

Exercice 7 :

Le monde raffine 80 millions de barils de pétrole par jour (4000 millions de tonnes par an) .

Le rejet annuel COV du raffinerie de l'ordre 1,6 millions de tonne.

- 1) Calculer la proportion du COV entrant dans l'atmosphère.
- 2) Calculer l'augmentation du COV atmosphérique par une année (en ppb) .

Exercice 8 :

Le rejet annuel de COV de la raffinerie au Royaume-Unis de l'ordre 40 kilotonne.

Capacité totale de raffinage du Royaume-Unis = 1,7 million de barils par jour soit :

Données : $d_{\text{pétrole}} = 0,9$

- 1) Calculer la masse annuelle du pétrole brut continu dans les barils en tonne par année.
- 2) Calculer la proportion de l'inventaire des hydrocarbures perdus sous forme de COV.

Exercice 9 :

200 Mt de monoxyde de carbone (CO) dans le monde provenant des véhicules par an. La masse de l'atmosphère $5,148 \times 10^{18}$ kg.

- 1) Calculer en ppm l'augmentation du CO atmosphérique sur an.

Exercice 10 :

Considérer toutes les voitures particulières du monde comme un rejet unique avec une concentration de 0,3 % de monoxyde de carbone. En général, un gaz qui est un composant mineur du mélange gazeux libéré est dilué d'un facteur de l'ordre 10^3 lors de sa dispersion dans l'atmosphère.

- 1) Calculer en ppm la concentration de CO.
- 2) Calculer en ppm la concentration de CO dans l'atmosphère due aux voitures.

Exercice 11 :

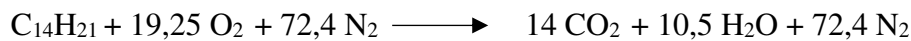
I. Imaginez qu'une turbine à gaz utilisant du diesel comme carburant soit utilisée pour produire de l'électricité. initialement, le niveau de monoxyde de carbone dans les fumées chaudes est de 0,05 %. En ajustant les conditions de combustion, celle-ci est réduite à 0,02 %.

100 MW de puissance électrique à 30 % d'efficacité nécessite 333 MW de chaleur.

1) Calculer la quantité de diesel que cela permettrait d'économiser en un an de fonctionnement de la turbine (en kg/an).

Données : pouvoir calorifique 44 MJ/kg.

II. Un diesel avec un indice de cétane de 50 correspondrait en termes de performances à un mélange de 50 % de n-cétane $C_{16}H_{34}$ et 50 % d'alpha-méthyl naphthalène $C_{11}H_{10}$. Il est élémentaire de montrer qu'un tel mélange aurait une composition élémentaire 85 % carbone 15 % hydrogène. Cela correspond à un composé hydrocarbure hypothétique de formule $C_{14}H_{21}$ en masse 0,189 kg. Celui-ci brûlera à l'air selon :



Si (comme d'habitude) la combustion avait un excès d'air d'environ 20 %, par kg d'hydrocarbure brûlé, les gaz de post-combustion seraient :

74 mole CO_2 , 56 mole vapeur d' H_2O , 460 mole de N_2 , 20 mole O_2 , Nombre de moles total égal 610 mol à partir de 1 kg d'hydrocarbure.

Soit X % en CO des fumées, et soit X suffisamment petit pour que les pourcentages des autres constituants des fumées n'en soient pas significativement modifiés.

1) Donner l'expression de la quantité de CO par 1 kg de combustible brûlé (en mole).

2) Donner l'expression de la quantité de CO par an en (mol.kg/an).

3) Calculer la quantité de CO :

a) Cas $X_{CO} = 0,02$ %.

b) Cas $X_{CO} = 0,05$ %.

4) Calculer la différence de la quantité de CO par ans entre les deux pourcentages.

Exercice 12 :

Le rejet annuel de plomb dans l'atmosphère aux États-Unis est de 1300 tonnes. On pense que des rejets de cet ordre sont suffisants pour être nocifs, en particulier pour les enfants.

1) Calculer en ppt , pptm , pptv la concentration de Pb.

Données : $M_{\text{Pb}} = 207 \text{ g/mol}$.

Exercice 13 :

Un individu qui fume 20 cigarettes par jour va ainsi inhaler environ un microgramme de cadmium dont la moitié sera retenue par l'organisme, le reste étant exhalé dans l'atmosphère où il est dangereux pour les fumeurs passifs. Ceci est examiné dans le calcul dans la zone ombrée ci-dessous. Cadmium absorbé par jour par un fumeur vingt jours égal $0,5 \mu\text{g}$. Un adulte inhale environ 10 m^3 d'air par jour, donc pour un niveau de fond de $0,5 \text{ ng/m}^3$ le cadmium inhalé de l'atmosphère en une journée par un non-fumeur.

1) Calculer la masse de cadmium inhalé dans l'atmosphère.

2) Calculer le facteur de risque accru dû au tabagisme.

Exercice 14 :

Le chlore élémentaire est présent dans l'air à raison de 2,5 parties par billion. L'essentiel du chlore dans l'atmosphère provient des embruns marins.

1) Donner la réaction de chlore dans l'atmosphère.

2) Calculer la concentration massique de chlore.

Exercice 15 :

en 2005, la quantité de dioxyde de carbone rejetée dans l'atmosphère par les procédés de combustion était de 28192,74 millions de tonnes.

1) Calculer en ppm la teneur en dioxyde de carbone de l'atmosphère.

Chapitre IV :

Chimie atmosphérique et troposphérique

IV.1. Introduction

Ce chapitre représente la chimie atmosphérique et troposphérique.

IV.2. Chimie atmosphérique

L'objet de la chimie de l'atmosphère réside dans les aspects chimiques de tous les processus qui déterminent la composition chimique de l'atmosphère terrestre (voir **Figure IV.1**).

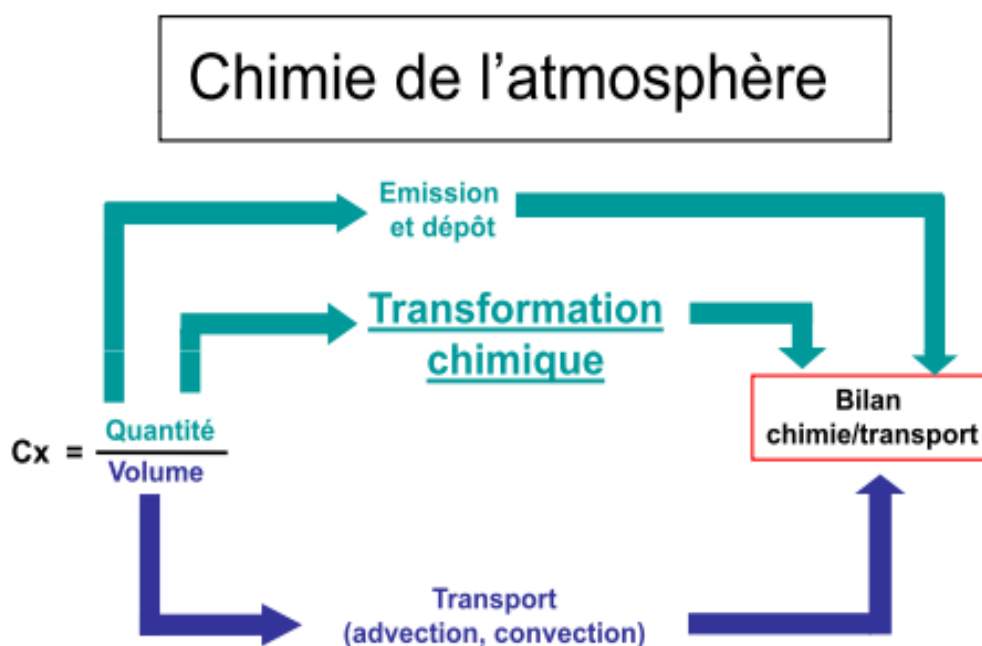


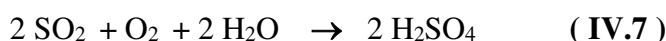
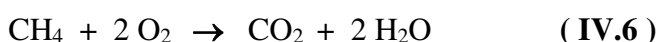
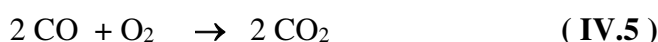
Figure V.1 : Schéma de chimie de l'atmosphère

IV.3. Les principes généraux de chimie atmosphérique

Les transformations physico chimiques jouent un rôle essentiel sur la composition de l'atmosphère en constituants traces. La grande majorité des espèces émises dans l'atmosphère est en effet éliminée par réactions chimiques. Ces processus contrôlent donc le temps de vie de ces espèces dans le réservoir atmosphérique. De plus, ces transformations chimiques sont à l'origine de certains polluants qui ne sont pas, ou peu, émis dans l'atmosphère. C'est par exemple le cas de l'ozone (O_3) ou des acides nitrique (HNO_3) et sulfurique (H_2SO_4). L'atmosphère est un milieu oxydant et ces transformations conduisent donc, pour l'essentiel, à une oxydation progressive des éléments :



De point de vue des bilans, l'oxydant mis en jeu est l'oxygène moléculaire (combustion) :



Du point de vue des mécanismes réactionnelles, l'oxydation atmosphérique suit des chemins complexes, passant par de nombreuses étapes, notamment de catalyse, et impliquant une multitude d'espèces.

En phase gazeuse, les principaux acteurs des transformations chimiques sont des espèces radicalaires (espèces possédant un électron non apparié dans leur couche de valence). En raison de cet électron « célibataire », les radicaux possèdent un potentiel chimique (une énergie libre G) élevé et sont considérablement plus réactifs que les espèces non radicalaires (pour lesquelles tous les électrons sont appariés).

IV.4. Eléments de cinétique et photochimie

IV.4.1. Réactions en chaînes – processus radicalaires

Identification des espèces radicalaires : si la somme des électrons de chaque atome constituant une molécule donnée est impaire, alors la molécule est un radical. Exemple :

OH : $1+8 = 9$ électrons (\Rightarrow radical)

OH^- : $1+8+1 = 10$ électrons (\Rightarrow non radical)

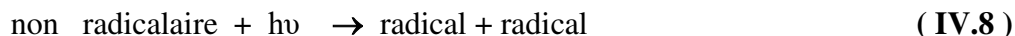
NO : $7+8 = 15$ électrons (\Rightarrow radical)

HNO_3 : $1+7+3 \times 8 = 32$ électrons (\Rightarrow non radical)

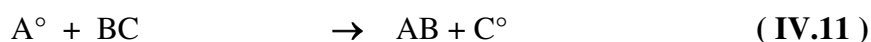
SO_4^{2-} : $16 + 4 \times 8 + 2 = 50$ électrons (\Rightarrow non radical)

IV.4.1.1. Initiation : la formation d'espèces radicalaires

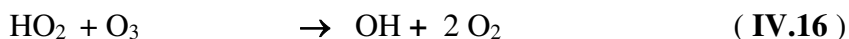
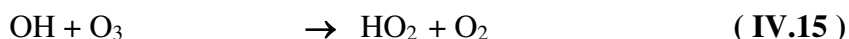
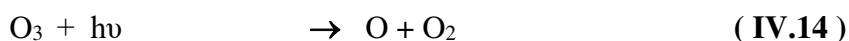
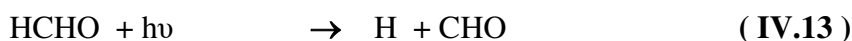
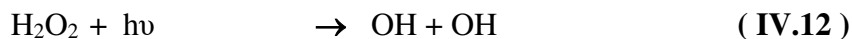
L'énergie libre des espèces radicalaire étant élevée, leur formation nécessite une source externe d'énergie. Dans l'atmosphère, cette source est le rayonnement solaire :

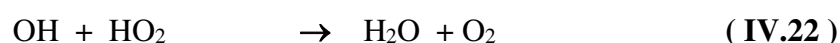
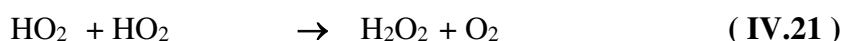
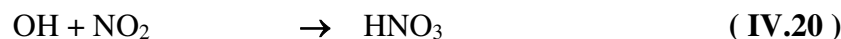
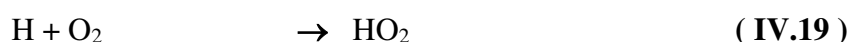
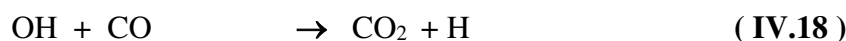
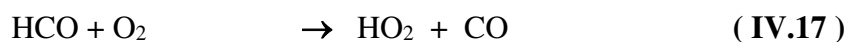
**IV.4.1.2. Propagation : réactions en chaînes**

Transformation des espèces stables par réaction avec les espèces radicalaires selon un mécanisme en chaîne :

**IV.4.1.3. Terminaison : arrêt des chaînes radicalaires**

L'arrêt des chaînes radicalaires implique la réaction de deux radicaux afin de produire des espèces non radicalaires :

**Exemple :**



IV.4.2. Réactions élémentaires et réaction globales

IV.4.2.1. Réaction élémentaire

→ Réaction qui ne peut pas être décomposée en deux (ou plusieurs) réactions plus « simples ».

→ Les réactions élémentaires n'impliquent généralement qu'un nombre très limité de réactifs (typiquement 1 ou 2 , parfois 3 , jamais plus).

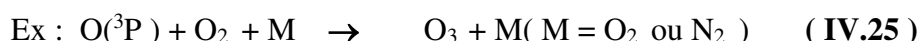
- Réactions à 1 réactif : réactions unimoléculaires



- Réactions à 2 réactifs : réactions bimoléculaires



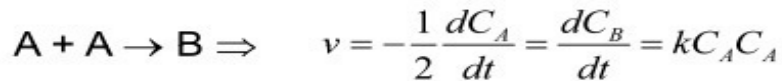
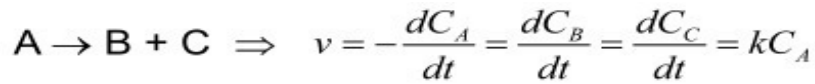
- Réactions à 3 réactifs : réactions tr moléculaires : Dans la troposphère, la troisième espèce est généralement O_2 ou N_2 qui joue le rôle d'un tiers corps pour absorber l'excédent d'énergie de la réaction :



IV.4.2.1.1. Critère d'identification d'une réaction élémentaire

La vitesse de production / consommation des espèces doit être directement proportionnelle à la concentration des réactifs (N.B. : c'est une condition nécessaire mais pas suffisante).

Exemple :



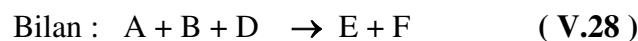
La constante de proportionnalité k est appelée constante cinétique de la transformation. K est une fonction de T (loi d'Arrhenius) :

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

où E_a est l'énergie d'activation.

IV.4.2.2. Réaction globale

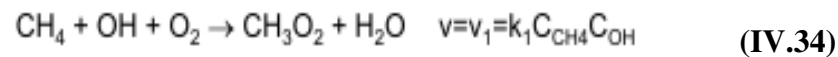
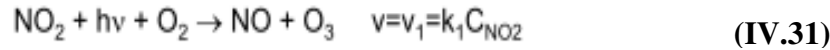
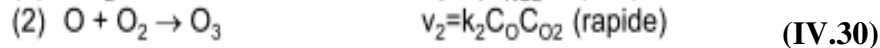
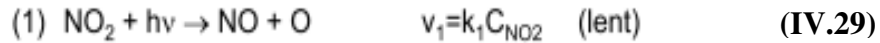
→ Réaction résultant du bilan de plusieurs réactions élémentaires.



→ Dans une réaction globale, la vitesse de réaction n'est généralement pas proportionnelle à la concentration des réactifs.

→ Si, dans une réaction globale, l'une des réactions élémentaires est lente devant toutes les autres, elle impose sa vitesse au mécanisme global.

Exemple :



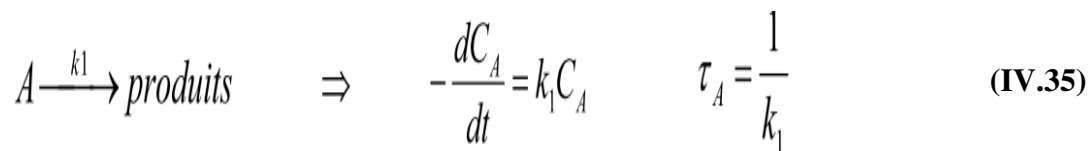
IV.4.3. Temps de vie

Le temps de vie (τ) d'une espèce par rapport à un processus de consommation donne est défini selon (voir le cours sur les modèles de boîte).

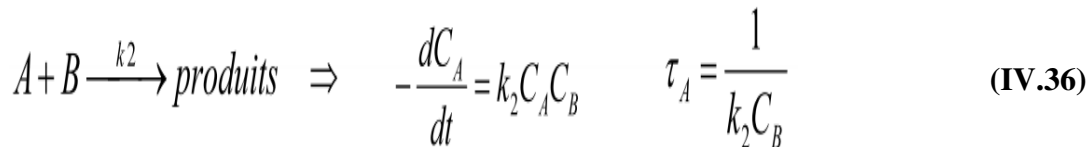
$$\tau_A = \frac{C_A}{(-dC_A/dt)_{\text{perte}}}$$

Pour une réaction chimique :

Ordre global 1 :



Ordre global 2 :



Remarques :

$$\Rightarrow \text{d'après la définition de } \tau_A : \frac{dC_A}{C_A} = -\frac{dt}{\tau_A} \text{ soit } \frac{C_A^t}{C_A^{t=0}} = \exp(-t/\tau_A)$$

$$\text{donc pour } t = \tau_A \Rightarrow C_A^{t=\tau} = \frac{C_A^{t=0}}{e} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \tau_A \text{ est le temps nécessaire pour que la concentration} \\ \text{initiale de A soit divisée par } e \text{ (dans un système sans} \\ \text{réapprovisionnement de A)} \end{array} \right.$$

→ Pour les réactions bi- ou tri-moléculaires, on suppose que les autres réactifs sont maintenus à une concentration constante.

IV.4.4. Temps de demi-vie

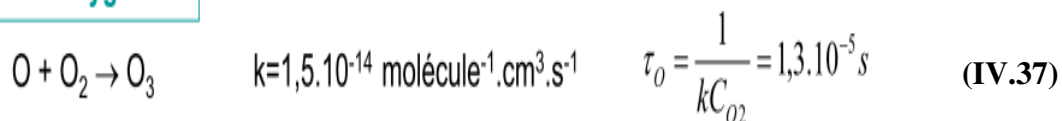
Le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) est le temps requis pour que la concentration initiale du réactif soit divisée par 2.

Pour une réaction d'ordre 1.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

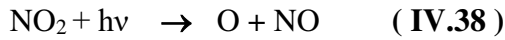
Exemples de temps de vie :

Atome d'oxygène O



Remarque :

Il apparaît que l'addition de O_2 sur O est très rapide (quasi immédiate). La production de O_3 est ainsi limitée par les sources d'atomes O . Dans la troposphère, la source de O est la réaction



La consommation des atomes O étant très rapide, la vitesse de consommation de O est équivalente à sa vitesse de production (état quasi stationnaire), soit :

$$\begin{array}{l} (1) \text{ NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O} \\ (2) \text{ O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 \quad (\text{V.40}) \end{array} \quad \underbrace{k_2 C_O C_{O_2}}_{\text{vitesse de consommation}} \approx \underbrace{k_1 C_{NO_2}}_{\text{vitesse de production}} \Rightarrow C_O = \frac{k_1 C_{NO_2}}{k_2 C_{O_2}} \quad (\text{IV.39})$$

$$\text{soit pour } k_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ et } x_{NO_2} = 10 \text{ ppb} \Rightarrow C_O = 2,7 \cdot 10^3 \text{ molécules.cm}^{-3}$$

Les composés organiques

Temps de vie estimés de quelques composés organiques dans la troposphère.

Concentration moyenne en oxydant :

- C_{OH} : moyenne sur 12 h de $2 \cdot 10^6 \text{ molec.cm}^{-3}$ (0,08 ppt) ;
- C_{O_3} : moyenne sur 24 h de $7 \cdot 10^{11} \text{ molec.cm}^{-3}$ (30 ppb) ;
- C_{NO_3} : moyenne sur 12 h de $5 \cdot 10^8 \text{ molec.cm}^{-3}$ (2 ppt).

Tableau IV.1 représente le temps de vie des oxydants (OH, O_3 , NO_3).

Tableau IV.1 : Le temps de vie, du à la réaction avec les oxydants (OH, O₃, NO₃)

	Temps de vie, dû à la réaction avec		
	OH	O ₃	NO ₃
n-butane	4,7 j		2,8 ans
Propène	5,3 h	1,6 j	4,9 j
Benzène	9,4 j		
Toluène	1,9 j		1,9 ans
Formaldéhyde	1,2 j		80 j
Acétaldéhyde	8,8 h		17 j
Acétone	53 j		
Isoprène	1,4 h	1,3 j	50 min
α-pinène	2,6 h	4,6 h	5 min

IV.4.5. Variabilité des échelles spatiales et temporelles

Quelle est l'échelle spatiale couverte par une masse d'air durant le temps de vie d'un composé donné ? Apporter une réponse à cette question est essentiel pour (i) apprécier l'espace géographique perturbé par une source de pollution donnée, (ii) comprendre les processus contrôlant la variabilité spatiale et temporelle des espèces atmosphériques (voir le cours sur les modèles de boîte et le transport atmosphérique) (voir **Figure IV.2**).

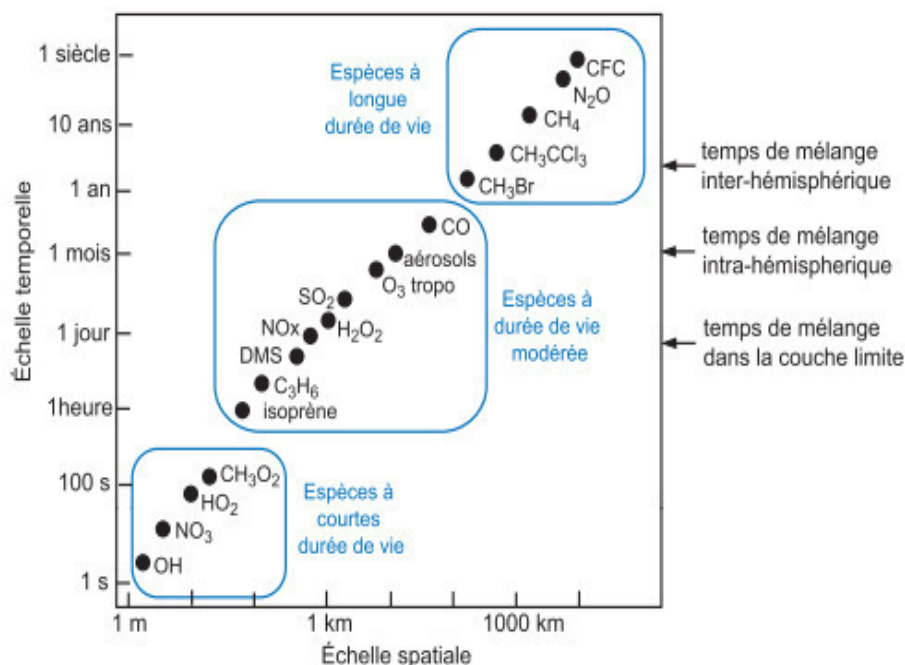
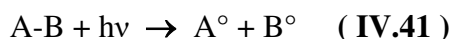


Figure IV.2 : Variabilité des échelles spatiales et temporelles

IV.5. Photolyse

Les réactions photochimiques, induites par le rayonnement solaire, jouent un rôle central en chimie troposphérique : elles représentent la principale source de radicaux dans la troposphère et permettent ainsi d'initier les transformations en phase gazeuse.

IV.5.1. Principal général



La photolyse d'une molécule n'est possible que si l'énergie du photon absorbé E_{photon} est supérieure ou égale à l'énergie de liaison E_{liaison} rompue.

IV.5.2. Energie des photons

Soit un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ .

L'énergie associée à un photon de ce rayonnement est :

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad \text{avec} \quad \begin{cases} h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \\ c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} \end{cases}$$

Pour les transformations chimiques, les énergies sont exprimées en grandeur molaire. L'énergie d'une mole de photon est donc (voir **Tableau IV.2**) :

$$E = N_a hc/\lambda \approx 0.12/\lambda \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

Tableau IV.2 : Energie du rayonnement UV/visible

Energie du rayonnement UV/visible						
	Visible		UV proche			UV lointain
λ (nm)	700	420	400	290	200	50
E (kJ.mol ⁻¹)	170	280	300	410	600	2400

Les rayonnements de λ plus grands que le rayonnement visible présentent peu d'intérêt en photochimie, ce rayonnement n'étant pas suffisamment énergétique pour amener les molécules dans un état électronique excité.

Energie de liaison

$$\text{H-CH}_3 : E = 435 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{H-OH} : E = 492 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{O-NO} : E = 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{HO-NO} : E = 208 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exemple :

L'énergie de la liaison entre l'atome O et l'atome N de la molécule NO_2 est $E_{\text{O-NO}} = 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

La photodissociation :



N'est donc possible que pour $\lambda < 400 \text{ nm}$.

IV.5.3. Mécanisme des réactions photochimiques

L'absorption d'un photon par une molécule amène celle-ci dans un état électronique excité, plus propice à une transformation chimique que l'état fondamental. La première étape d'un processus photochimique peut donc être représentée selon :



AB° : Etat électronique excité

$h\nu$: photon (l'énergie) absorbé lors de la transition électronique.

Une fois excitée, la molécule peut évoluer selon différents processus physiques et chimiques, entre autres :

- Dissociation : $AB^\circ \rightarrow A^\circ + B^\circ$ (IV.44)
- Réaction directe : $AB^\circ + C \rightarrow \text{produits}$ (IV.45)
- Fluorescence : $AB^\circ \rightarrow AB + h\nu$ (IV.46)
- Désactivation (collision) : $AB^\circ + M \rightarrow AB^\circ + e^-$ (IV.47)

On définit le rendement quantique primaire ϕ_i (molécule.photon⁻¹) du processus/ selon :

$$\phi_i = \frac{\text{nombre de } AB^* \text{ évoluant selon le processus } i}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Une molécule excitée doit nécessairement évoluer selon l'un des processus (luminescence , quenching , ionisation, dissociation ,) et en conséquence :

$$\sum \phi_i = 1$$

IV.5.4. Absorption – sections efficaces

Soit un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité $I(\lambda)$.

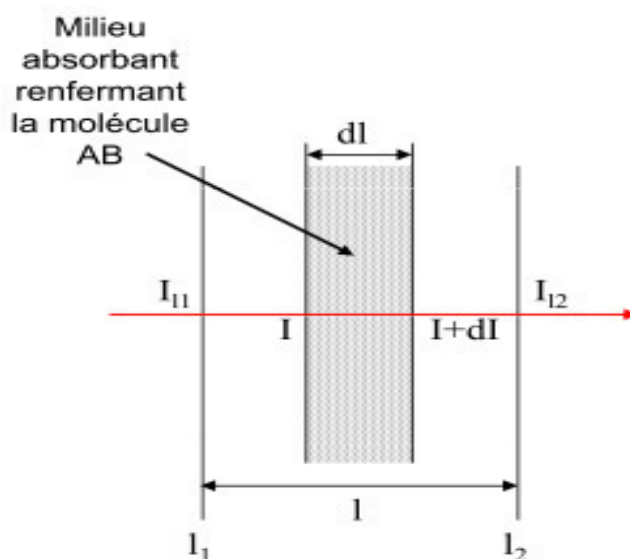


Figure IV.3 : Absorption – sections efficaces

Lorsque ce rayonnement traverse un milieu absorbant, la diminution d'intensité dI par une unité de longueur dl traversée est donnée par la loi de Beer-Lambert :

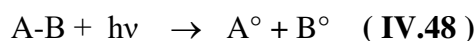
$$\frac{dI(\lambda)}{dl} = -\sigma(\lambda)I(\lambda)C_{AB}$$

Où C_{AB} est la concentration de l'espèce absorbante et $\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'absorption de AB à la longueur d'onde λ considérée. Le produit $\sigma \times C$ a la dimension de l'inverse d'une longueur. En phase gazeuse, les concentrations sont généralement exprimées en molécules.cm⁻³ et, en conséquence, σ est donné en cm².molécule⁻¹.

En photochimie, il est pratique de formuler l'intensité du rayonnement en flux de photon (plutôt qu'en W.m⁻²) ; $I(\lambda)$ est alors exprimé en photon.cm⁻².s⁻¹ (les concentrations étant alors données par cm³ d'air).

IV.5.5. Fréquence de photolyse

Une réaction de photolyse peut être représentée comme un processus unimoléculaire :



$$v = \frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_{AB}}{dt} = kC_{AB}$$

k a la dimension d'un temps⁻¹ et est qualifiée de « fréquence de photolyse ». En chimie atmosphérique, la constante de photolyse k est habituellement notée J . Elle intègre de nombreux facteurs, notamment l'intensité I du rayonnement solaire, l'efficacité d'absorption σ du rayonnement par la molécule AB et le rendement quantique primaire ϕ de dissociation. J est donc fonction du composé considéré et varie dans le temps et l'espace.

IV.5.5.1. Estimation des fréquences de photolyse pour un rayonnement monochromatique

Le nombre de molécules effectuant une transition $AB \rightarrow AB^\circ$ est égal au nombre de photons absorbés. Soit $I(\lambda)$ l'intensité du rayonnement incident exprimé en flux de photons (photons.cm².s⁻¹). Le nombre de photons P_a absorbés par unité de temps et de volume est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$P_a = \frac{dI}{dt} = I\sigma C_{AB} = \frac{dC_{AB^*}}{dt}$$

Seule une fraction ϕ des molécules excitées conduit à la photodissociation. La vitesse de la transformation $AB + h\nu \rightarrow A + B$ est donc :

$$v = \frac{dC_A}{dt} = \phi \frac{dC_{AB^*}}{dt} = I\sigma\phi C_{AB} = JC_{AB}$$

Par identification :

$$J = I\sigma\phi$$

IV.5.5.2. Estimation des fréquences de photolyse pour un rayonnement polychromatique

$I(\lambda)$: le flux de photons dans le domaine de longueurs d'onde allant de λ à $\lambda+d\lambda$

(photons.cm².s⁻¹.nm⁻¹ si $d\lambda$ est exprimée en nm).

\Rightarrow Nombre de photons absorbés entre λ et $\lambda+d\lambda$ (par unité de temps et de volume)

$$I(\lambda) \times d\lambda \times \sigma(\lambda) \times [AB] \quad \Rightarrow \text{(photon.cm}^{-3}\text{.s}^{-1}\text{)}$$

↙ photon.cm⁻².s⁻¹.nm⁻¹
↘ nm
↘ cm².molécule⁻¹
↘ molécule.cm⁻³

\Rightarrow Nombre de dissociations entre λ et $\lambda+d\lambda$

$$\underbrace{I(\lambda) \times \sigma(\lambda) \times \phi(\lambda)}_{\text{constante de vitesse (s}^{-1}\text{)}} \times d\lambda \times [AB] \quad \Rightarrow \text{(molécule.cm}^{-3}\text{.s}^{-1}\text{)}$$

\Rightarrow Soit sur l'ensemble du spectre

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda)\sigma(\lambda)\phi(\lambda)d\lambda$$

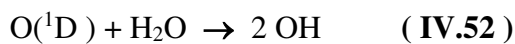
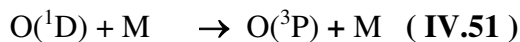
IV.6. Photolyse de quelques espèces clés

Ozone

(cf. spectres planches suivantes)



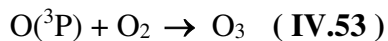
Suivi de



M représente un tiers corps (N₂ et O₂)

⇒ La photolyse de l'ozone est la principale source de radicaux OH dans la troposphère libre. Cette production dépend notablement de l'humidité du milieu considéré.

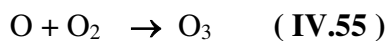
⇒ La réaction (IV.51) n'a pas d'incidence sur la chimie de la troposphère. O(³P) réagit rapidement avec O₂ pour reformer O₃ initialement photolysé :

**NO₂**

(cf. spectres planches suivantes)



Suivi de la réaction très rapide :

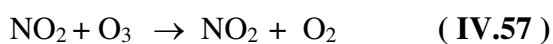


Soit l'équation bilan :

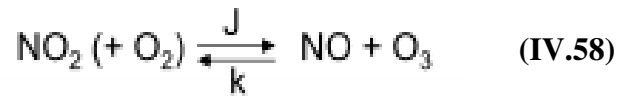


Remarque :

La réaction de NO avec O₃ conduit à la formation de NO₂



Les réactions (IV.56) et (IV.57) sont suffisamment rapides pour que, en situation diurne, les concentrations de NO, NO₂ et O₃ soient proches de l'état d'équilibre.



$$K = \frac{[\text{NO}][\text{O}_3]}{[\text{NO}_2]} = \frac{J}{k}$$

Section efficace d'absorption σ , rendement quantique ϕ de photodissociation pour la photolyse de O₃ et NO₂ et intensité du flux solaire / représentatif d'un angle zénithal (angle que fait le soleil avec la verticale) de 40° (voir **Figure IV.4**).

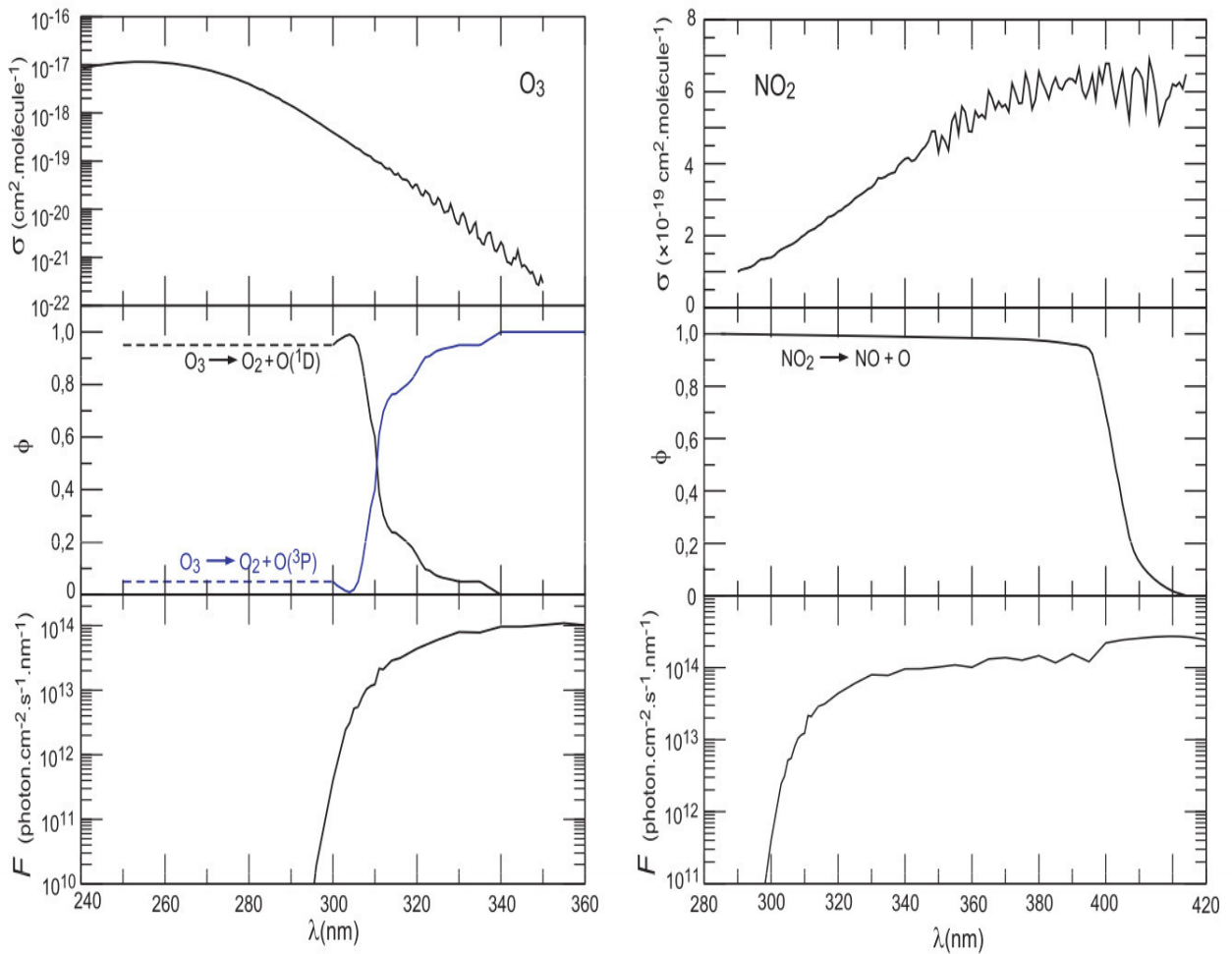


Figure IV.4 : Section efficace d'absorption σ , rendement quantique ϕ de photodissociation pour la photolyse de O_3 et NO_2 et intensité du flux solaire / représentatif d'un angle zénithal (angle que fait le soleil avec la verticale) de 40°

Tableau IV.2 représente les fréquences de photolyse **au niveau du sol et pour des conditions continentales (s^{-1}) de ciel clair.**

Tableau IV.2 : les fréquences de photolyse au niveau du sol et pour des conditions continentales (s⁻¹) de ciel clair

Réaction	Angle zénithal				
	0	20	40	60	78
NO ₂ → NO + O(³ P) (IV.59)	8,2.10 ⁻³	7,8.10 ⁻³	6,5.10 ⁻³	4,2.10 ⁻³	1,3.10 ⁻³
O ₃ → O ₂ + O(¹ D) (IV.60)	3.10 ⁻⁵	2,6.10 ⁻⁵	1,4.10 ⁻⁵	3,8.10 ⁻⁶	2,7.10 ⁻⁷
NO ₃ → NO + O ₂ (IV.61)	1,3.10 ⁻²	1,3.10 ⁻²	1,2.10 ⁻²	9.10 ⁻³	4.10 ⁻³
NO ₃ → NO ₂ + O(³ P) (IV.62)	2,5.10 ⁻²	2,4.10 ⁻²	2,2.10 ⁻²	1,7.10 ⁻²	7,4.10 ⁻³
HNO ₂ → OH + NO (IV.63)	1,8.10 ⁻³	1,7.10 ⁻³	1,4.10 ⁻³	9.10 ⁻⁴	2,8.10 ⁻⁴
HNO ₃ → OH + NO ₂ (IV.64)	6,3.10 ⁻⁷	5,7.10 ⁻⁷	3,9.10 ⁻⁷	1,7.10 ⁻⁷	3,1.10 ⁻⁸
H ₂ O ₂ → 2 OH (IV.65)	7,4.10 ⁻⁶	6,9.10 ⁻⁶	5,2.10 ⁻⁶	2,7.10 ⁻⁶	6,9.10 ⁻⁷
HCHO → H + HCO (IV.66)	3.10 ⁻⁵	2,7.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁵	2,3.10 ⁻⁶
HCHO → H ₂ + CO (IV.67)	4,3.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	3,2.10 ⁻⁵	1,8.10 ⁻⁵	5,1.10 ⁻⁶
CH ₃ COOH → CH ₃ O + OH (IV.68)	5,4.10 ⁻⁶	5.10 ⁻⁶	3,8.10 ⁻⁶	2,1.10 ⁻⁶	5,4.10 ⁻⁷
CH ₃ CHO → CH ₃ + CHO (IV.69)	6,1.10 ⁻⁶	5,5.10 ⁻⁶	3,7.10 ⁻⁶	1,5.10 ⁻⁶	2,4.10 ⁻⁷
CH ₃ COCH ₃ → CH ₃ + CH ₃ CO (IV.70)	1,1.10 ⁻⁶	9,8.10 ⁻⁷	6,9.10 ⁻⁷	3,1.10 ⁻⁷	5,9.10 ⁻⁸

IV.7. Ozone stratosphérique

La chimie de la stratosphère est essentiellement liée à la présence de l'ozone dans cette haute couche de l'atmosphère et aux réactions auxquelles ce gaz participe. L'ozone adsorbe dans l'ultraviolet en dessous de 290 nm, permettant la filtration des radiations nuisibles aux systèmes biologiques et à l'homme. De nombreux gaz à l'état de traces provenant de la troposphère interviennent dans le bilan de l'ozone stratosphère. Ces gaz sont nécessairement non ou très peu réactifs afin de pouvoir monter jusque dans la stratosphère, après s'être infiltrés lentement à travers la tropopause. Parmi ces gaz, les plus « nocifs » sont les chlorofluorocarbones (CFC) d'origine anthropique qui, bien qu'en très faibles concentrations, participent de façon importante à la destruction de la couche d'ozone. D'autres gaz participent aussi au cycle de l'ozone mais la perte d'ozone est alors naturellement compensée par les flux d'énergie en provenance de l'univers.

IV.7.1. Distribution vertical de l'ozone

L'ozone est un gaz présent naturellement dans l'atmosphère (voir **Figure IV.5**).

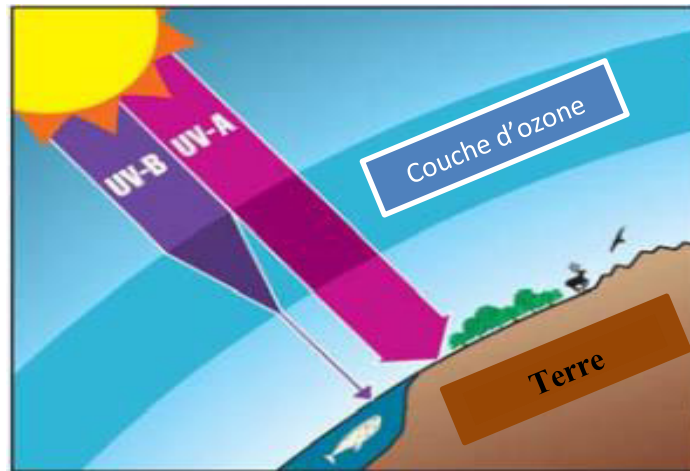


Figure IV.5 : Protection UV par la couche d'ozone

Approximativement 10 % de l'ozone se situe dans la troposphère, 90 % dans la stratosphère (voir Figure IV.6).

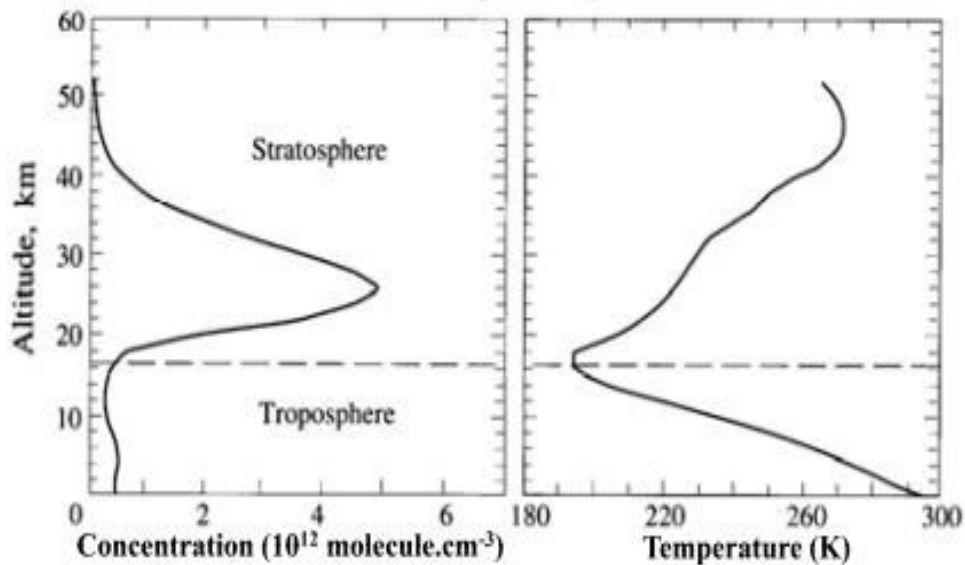


Figure IV.6 : Concentration d'ozone mesurée (printemps 1985) au-dessus du Brésil

La zone présentant une concentration d'ozone élevée (autour de 20-30 km) est appelée la « couche d'ozone ».

Tableau IV.3 représente la classification du rayonnement UV et leurs effets biologiques.

Tableau IV.3 : Classification du rayonnement UV

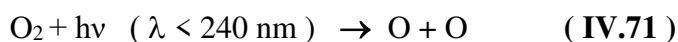
Domaine (nm)	Effets biologiques
UV-A : 320-400	Assez peu nocifs, ne provoquent pas de « bruleur ».
UV-B : 290-320 Ces rayonnements sont absorbés par l'O ₃	Nocifs, à l'origine des « coups de soleil », de cancers (voir réaction IV.74).
UV-C : 200-290	Extrêmement nocifs, Ces rayonnements sont totalement absorbés par les molécules d'O ₂ présents dans la couche d'ozone (voir réaction IV.71).

Au voisinage du sol, la présence d'ozone en concentration élevée est nocive pour la santé humaine (notamment par irritation des voies aériennes supérieures). L'ozone a également des effets phyto-toxiques, altérant les principaux processus physiologiques des plantes et susceptibles de réduire significativement la productivité des cultures agricoles.

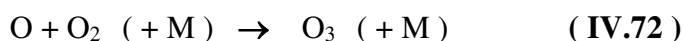
Dans la stratosphère, la couche d'ozone joue un rôle central dans l'absorption des UV-B et UV-C, ces derniers étant particulièrement nocifs (effets mutagènes).

IV.7.2. Formation d'ozone stratosphérique – le cycle de Chapman

Chapman (en 1930) a proposé que la couche d'ozone résulte de la photodissociation de O₂ :



Les atomes O s'additionnent rapidement à l'oxygène moléculaire pour former O₃ :



Où M représente un tiers corps (N₂ ou O₂) (voir Figure IV.7).

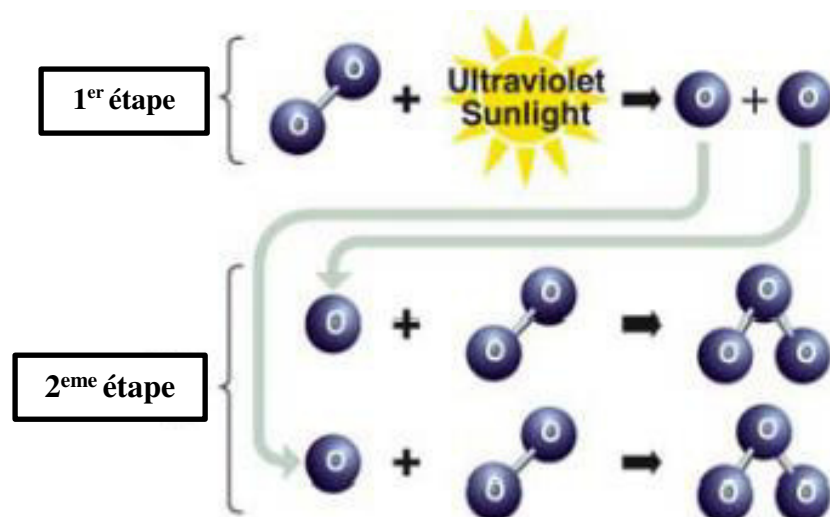
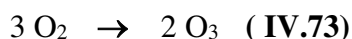


Figure IV.7 : Production d'ozone stratosphérique

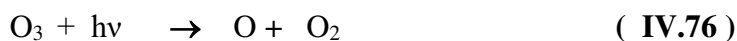
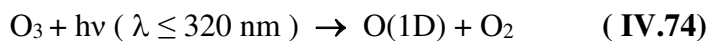
Réaction globale :

Lumière du soleil

200-290 nm (UV-C)



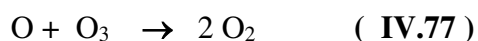
L'ozone ne s'accumule pas mais est également rapidement photo dissocié :



Remarque :

La réaction (IV.77) ne constitue pas une perte de O₃, l'atome O réagissant de nouveau avec O₂ pour régénérer O₃ selon (IV.72).

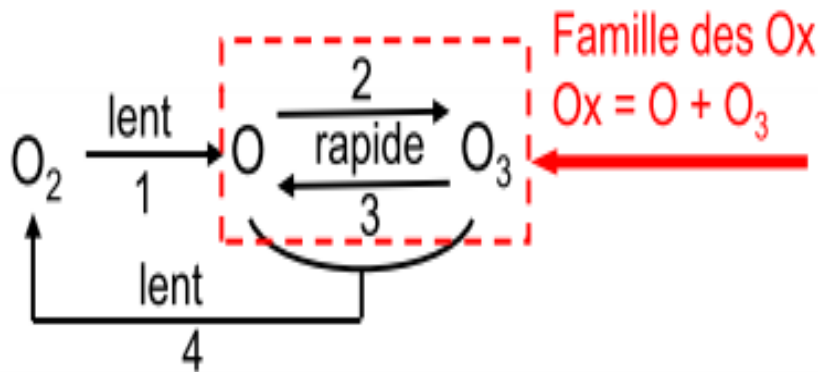
La perte d'ozone est associée à la réaction de O avec O₃ selon :



Les réactions (IV.72) + (IV.76) , et (IV.71) + (IV.72) + (IV.77) forment des cycles de bilan massique nul, mais libérant de l'énergie sous forme de chaleur. Ces transferts de chaleur sont à l'origine du gradient de température positif observé dans la stratosphère.

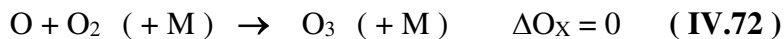
IV.7.3. Interprétation chimique du cycle de Chapman

Représentation schématique des réactions (IV.71) - (IV.77) du cycle de Chapman.

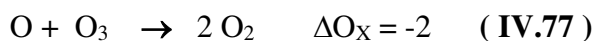


Les vitesses v des réactions (IV.72) et (IV.76) sont grandes devant celles des réactions (IV.71) et (IV.77). Afin d'examiner le rôle des réactions du cycle de Chapman, il est pratique de définir une famille chimique, notée Ox , telle que : $Ox = O_3 + O$

Les réactions (IV.71) et (IV.76) sont sans influence sur le bilan des Ox :



Les réactions (IV.71) et (IV.77) sont les sources et les puits des Ox :



(IV.72) et (IV.76) contrôlent le rapport C_O / C_{O_3} . En effet, le temps de vie des atomes O étant bref (de l'ordre de la seconde dans la stratosphère), cette espèce est à l'état stationnaire :

$$\frac{dC_O}{dt} = \underbrace{2J_1 C_{O_2}}_{2v_1} + \underbrace{J_3 C_{O_3}}_{v_3} - \underbrace{k_2 C_O C_{O_2} C_{air}}_{v_2} - \underbrace{k_4 C_O C_{O_3}}_{v_4} \approx 0$$

V_1 et V_4 étant négligeables devant V_2 et V_3 :

$$\frac{C_0}{C_{O_3}} = \frac{J_3}{k_2 C_{O_2} C_{air}} = \frac{J_3}{k_2 x_{O_2} C_{air}^2} \ll 1$$

C_{O_3} est ainsi la principale composante des O_x ($C_{O_x} \approx C_{O_3}$).

(IV.71) et (IV.77) peuvent donc être assimilées à la production et à la consommation de 2 molécules de O_3 (voir **Figure IV.8**).

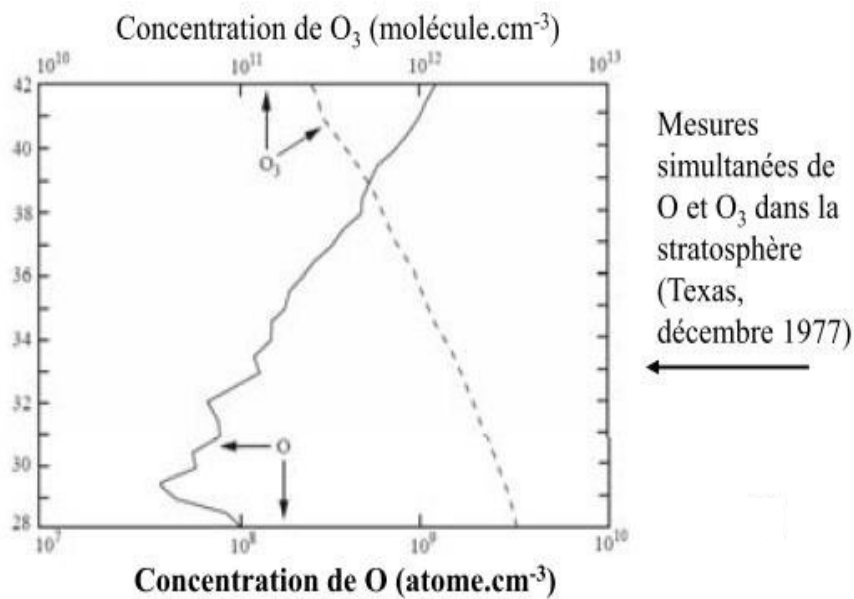


Figure IV.8 : Mesures simultanées de O et O₃ dans la stratosphère

IV.7.4. Interprétation qualitative du profil vertical de O₃

L'équation d'évolution chimique des O_x est donnée par (IV.71) et (IV.77) :

$$\frac{dC_{O_x}}{dt} = 2J_1 C_{O_2} - 2k_4 C_0 C_{O_3}$$

Le temps de vie des O_x dans la troposphère est donné par :

$$\tau_{O_3} \approx \tau_{O_x} = \frac{C_{O_x}}{-(dC_{O_x}/dt)_{\text{perte}}} = \frac{C_{O_x}}{2k_4 C_0 C_{O_3}} \approx \frac{1}{2k_4 C_0}$$

L'application numérique conduit à un temps de vie de l'ordre de quelques heures dans la haute stratosphère à ~ 1 an dans la basse stratosphère (ce temps est du même ordre de grandeur que le temps du transport stratosphère → troposphère). En admettant que les O_x sont proches d'un état stationnaire, on obtient : $2J_1 C_{O_2} \approx 2k_4 C_0 C_{O_3}$

Soit, après substitution :

$$C_{O_3} = \left(\frac{J_1 k_2}{J_3 k_4} C_{\text{air}} C_{O_2}^2 \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{J_1 k_2}{J_3 k_4} C_{\text{air}}^3 x_{O_2}^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

Le calcul de $C_{O_3}(z)$ à l'altitude z n'est pas direct ,car la valeur de $J_1(z)$ dépend elle-même de la quantité d'ozone au-dessus de z . La solution de l'équation peut être obtenue par calcul numérique ; elle est reportée sur la **Figure IV.9**.

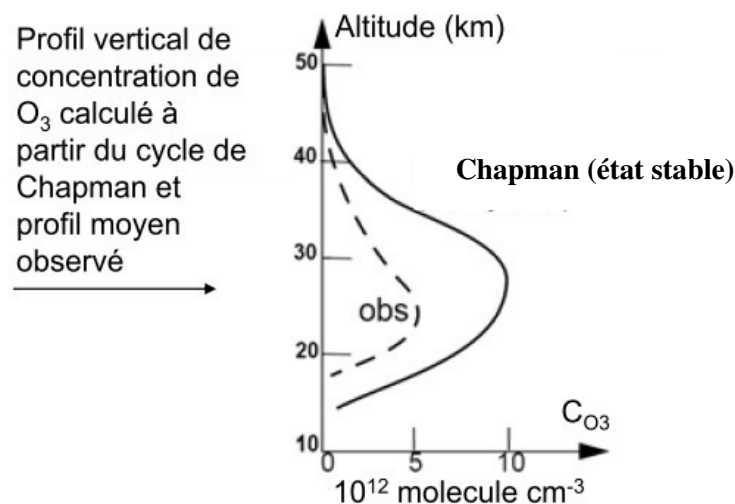


Figure IV.9 : Mesures simultanées de O et O_3 dans la stratosphère

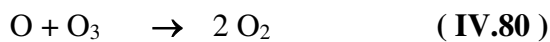
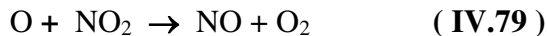
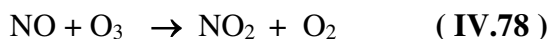
Le cycle de Chapman permet d'expliquer qualitativement le profil vertical de O_3 , en particulier un maximum autour de 20-30 km.

⇒ Dans la haute stratosphère, C_{O_3} diminue avec C_{O_2} (voir profil vertical de pression), donc avec l'altitude.

⇒ Dans la basse stratosphère, la valeur de J_1 est très faible, en raison de l'absorption du rayonnement UV-C par O_3 des couches supérieures.

IV.7.5. Cycle catalytique des oxydes d'azote

Les concentrations d'ozone calculées à l'aide du cycle de Chapman sont surestimées d'un facteur 2 en regard des concentrations observées (cf. **Figure IV.9** précédente). D'autres réactions, conduisant à l'élimination de O_3 , doivent donc être considérées. Vers la fin des années 60, des études ont été réalisées afin d'évaluer l'impact de l'aviation supersonique sur la couche d'ozone. Ces études ont montré que les NO_x ($NO + NO_2$), émis lors de la combustion, catalyse la destruction de l'ozone selon :



Le bilan (**IV.80**) est identique à la réaction (**IV.77**). L'étape lente du cycle catalytique est la réaction (**IV.79**). La vitesse de consommation d'ozone associée aux cycles catalytiques des NO_x est donc :

$$-\frac{dC_{O_3}}{dt} \approx -\frac{dC_{Ox}}{dt} = 2k_6 C_O C_{NO_2}$$

Le facteur 2 tient au fait que chaque cycle consomme 2 molécules des Ox (donc 2 molécules d'ozone) (voir **Figure IV.10**).

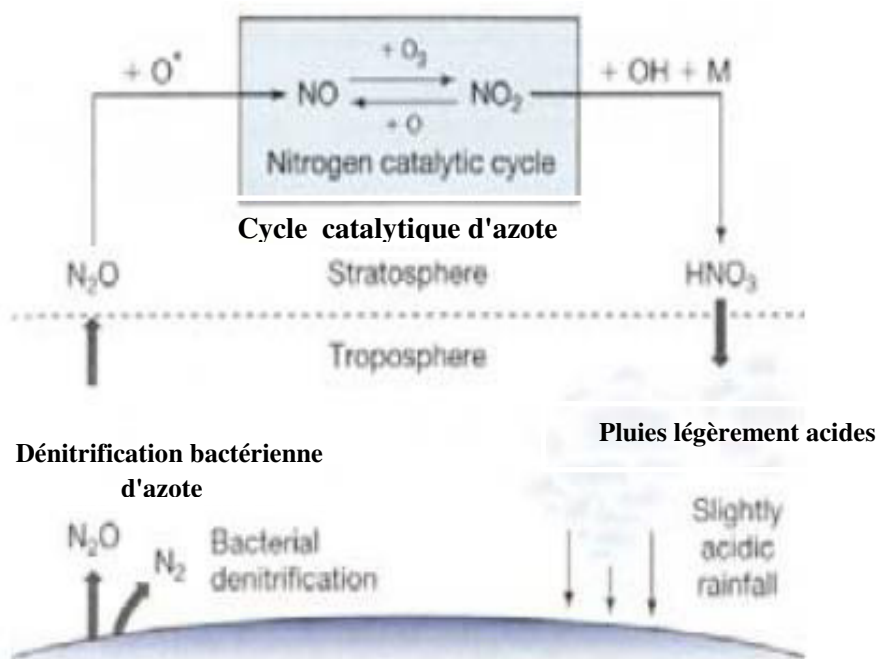
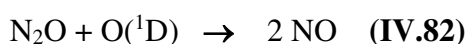


Figure IV.10 : Cycle catalytique des oxydes d'azote

La réaction de terminaison du cycle catalytique est liée à la formation d'acide nitrique (HNO₃) :



Les échanges strato/tropo permettent le transport de HNO₃ vers la troposphère, où il est rapidement éliminé par les précipitations. Au début des années 70, il a été montré que N₂O constitue la source majeure de NO_x dans la stratosphère selon :



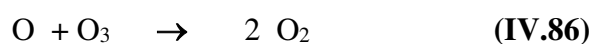
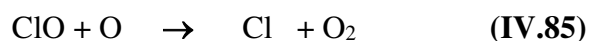
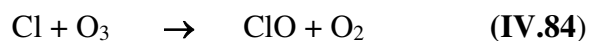
N₂O est un gaz inerte dans la troposphère (il peut donc pénétrer dans la stratosphère). N₂O est émis par les processus de nitrification/dénitrification de la biosphère (sols et océans).

IV.7.6. Cycle catalytique du chlore

Les CFC (chlorofluorocarbures, également appelés fréons) peuvent également induire des cycles catalytiques consommant O₃, les CFC n'ont pas de sources naturelles et sont totalement d'origine industrielle. Ces composés sont inertes dans la troposphère. Ils peuvent donc être transportés vers la stratosphère, où leur photolyse libère des atomes de chlore. Par exemple :



Les atomes de chlore amorcent un mécanisme catalytique ($\text{ClO}_x = \text{Cl} + \text{ClO}$) de consommation d'ozone :



L'étude cinétique déterminante du processus est la réaction (**IV.85**), et la vitesse de consommation est donc donnée par :

$$-\frac{dC_{\text{O}_3}}{dt} \approx -\frac{dC_{\text{O}_x}}{dt} = 2k_{10}C_{\text{O}}C_{\text{ClO}}$$

La conversion des ClO_x sous des formes non-radicalaires termine le cycle catalytique. La principale terminaison est la transformation (voir **Figure IV.11**) :



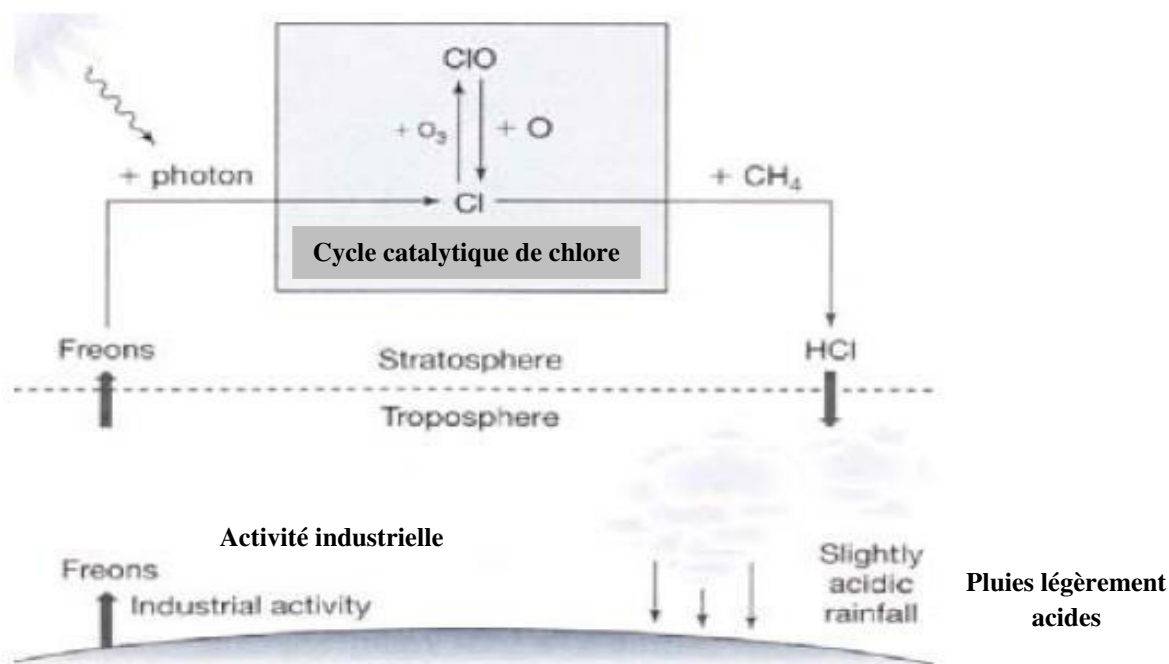


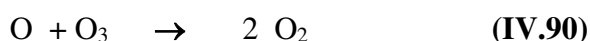
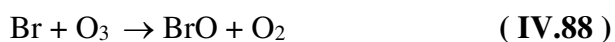
Figure IV.11 : Cycle catalytique du chlore

IV.7.7. Autres cycles catalytiques

Les ClOx et les NOx ne sont pas les seuls composés susceptibles d'affecter la couche d'ozone. Le brome et les radicaux OH induisent également des cycles de consommation O₃.

Le brome

Les cycles impliquant le brome sont analogues à ceux du chlore.

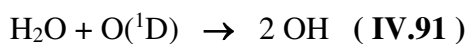


La source de brome atmosphérique est en partie naturelle (émission de CH₃Br par la biosphère océanique) mais possède également une composante anthropique majeure. Celle-ci résulte de

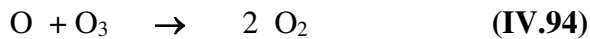
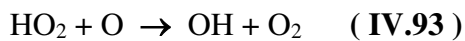
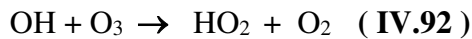
l'émission de halons (CF_2ClBr , CF_3Br). Les halons (contrairement à CH_3Br) sont inertes dans la troposphère et sont transporté dans la stratosphère.

Les radicaux OH

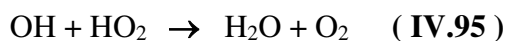
La stratosphère contient de la vapeur d'eau en faible quantité (de l'ordre de quelques ppm). La vapeur d'eau réagit avec les atomes d'oxygène excités $\text{O}(^1\text{D})$ selon :



Le radical OH amorce un cycle catalytique ($\text{HOx} = \text{OH} + \text{HO}_2$) :



La terminaison du cycle se fait par consommation des HOx selon :



Le cycle des HOx est essentiellement naturel. Il est le principal agent de consommation de O_3 dans la basse stratosphère.

IV.7.8. Le trou d'ozone

Des sévères réductions de la couche d'ozone au-dessus de l'antarctique sont enregistrées depuis le début des années 80. Cette réduction présente un caractère saisonnier marqué ; elle n'apparaît qu'au printemps polaire (septembre-novembre) et constitue ce qui est communément appelé le trou d'ozone.

La réduction est minérale au moins d'octobre ; elle est alors quasi-totale sur une large plage d'altitudes de la stratosphère (voir **Figure IV.12** et **Figure IV.13**).

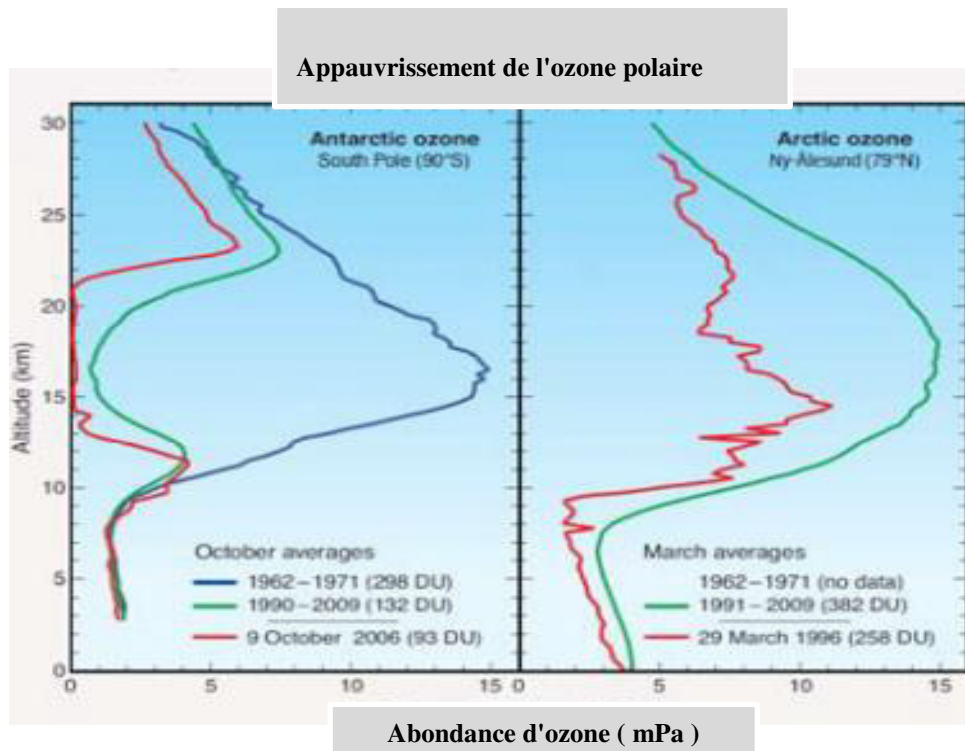


Figure IV.12 : Profil moyen vertical de O₃ au printemps polaire antarctique et arctique

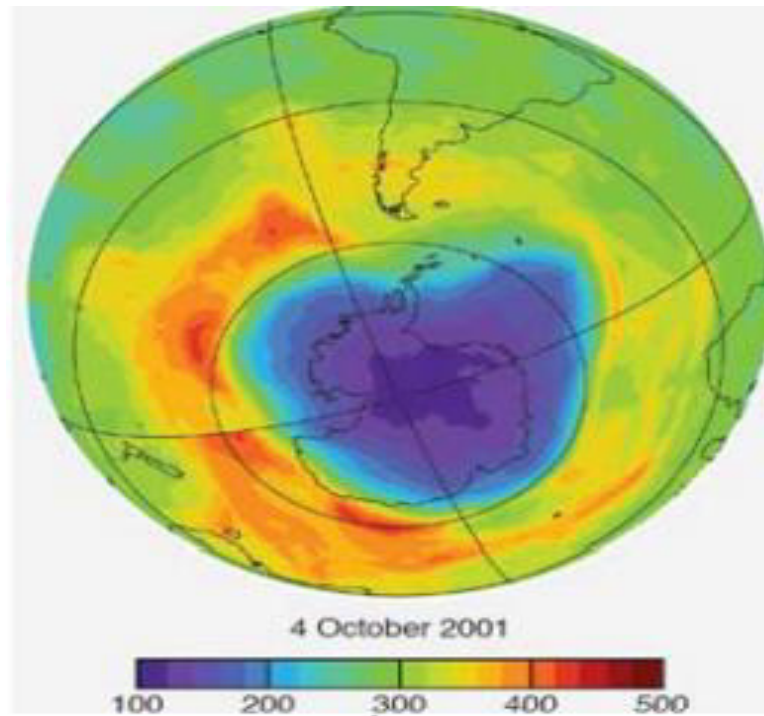


Figure IV.13 : Image satellite de la colonne de O_3 (en Unité Dobson DU) au dessus de l'antarctique au printemps polaire. 1 DU correspond à une colonne d'épaisseur 0,01 mm , mesurée aux conditions normales de T et P (soit $2,7 \times 10^{16}$ molécules.cm⁻²)

Remarque :

Le trou d'ozone est spécifique à la stratosphère au-dessus de l'antarctique. Une réduction de la couche d'ozone est également observée au-dessus de l'arctique certaines années au début du printemps (mars) , sans toutefois atteindre l'amplitude du trou d'ozone antarctique (voir **Figure IV.14**).

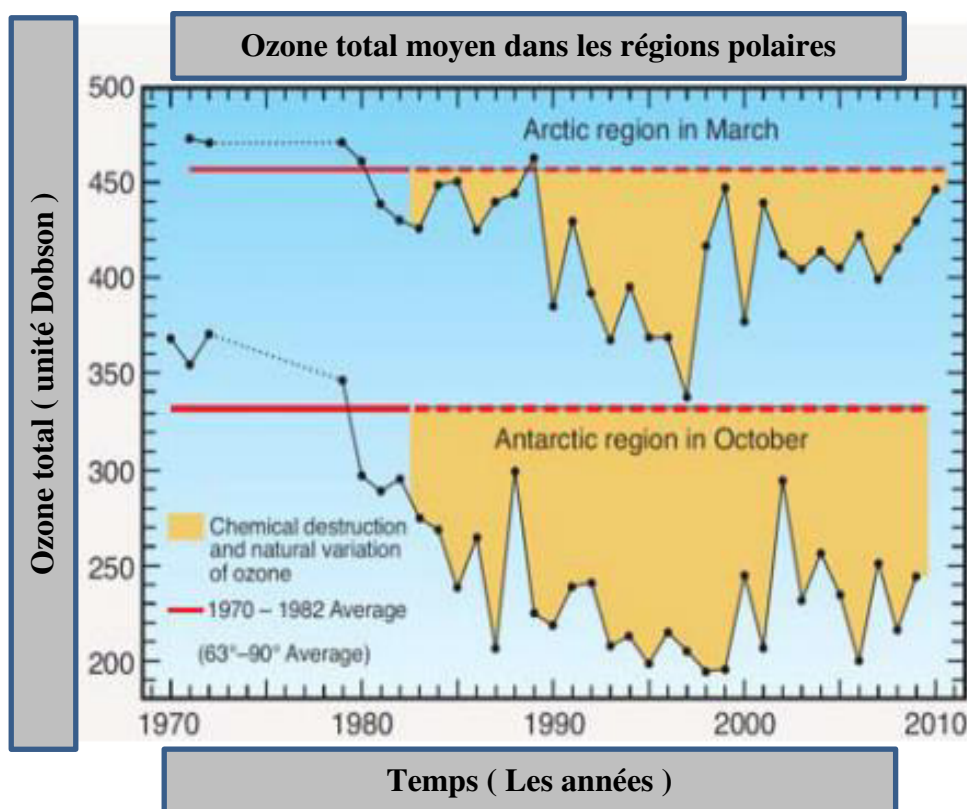


Figure IV.14 : Colonne d'ozone moyenne polaire mesurée par des instruments embarqués sur des satellites pour le mois d'octobre (antarctique) et mars (arctique). La ligne rouge correspond à la valeur moyenne observée pour la période 1970-1982. La variabilité interannuelle de l'intensité de la réduction est influencée par la variation naturelle des conditions météo d'une année sur l'autre. Cette influence des conditions météo est particulièrement marquée pour l'arctique

La découverte du trou d'ozone au milieu des années 80 fut une profonde surprise pour la communauté scientifique : les mécanismes contrôlant les concentrations étaient alors jugés raisonnablement compris. Les mécanismes catalytiques de destruction de O_3 présentés précédemment ne permettent pas d'expliquer la réduction de O_3 observée au-dessus de l'antarctique : la concentration des atomes O est très faible en raison du faible éclaircissement au début du printemps polaire, les réactions (IV.85) et (IV.89) sont ainsi inopérantes.

IV.7.9. Mécanismes impliqués lors de la formation « trou d’ozone »

Plusieurs missions aéroportées, menées vers la fin des années 80, ont montré que la réduction de O_3 est associée à des concentrations exceptionnellement élevées de ClO (voir Figure IV.15).

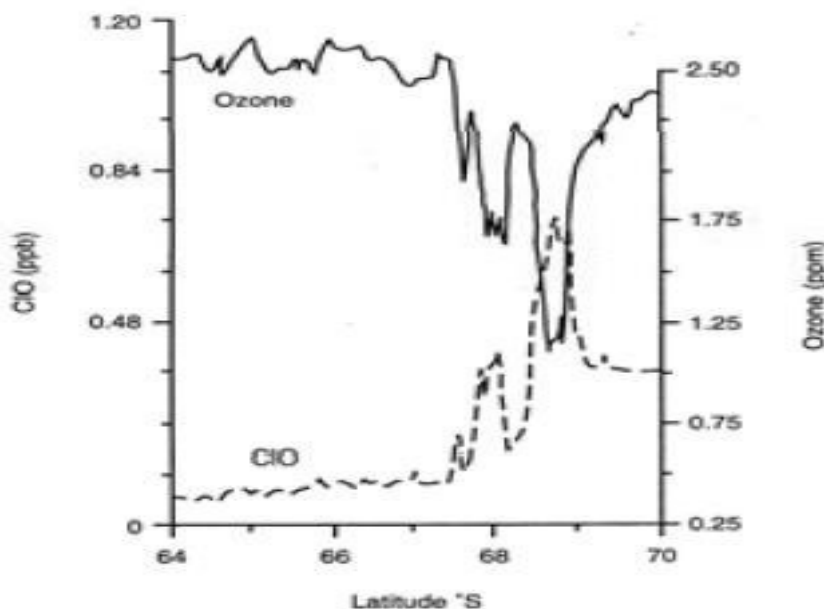
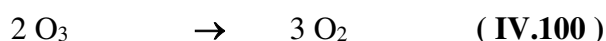


Figure IV.15 : les concentrations mesurées (O_3 et ClO) en fonction de latitude

Concentration mesurée le 23 août 1987 à l'intérieur du vortex polaire.

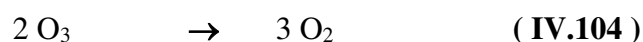
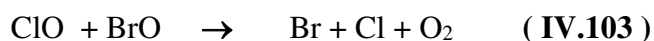
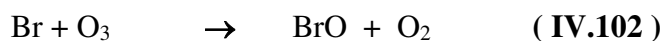
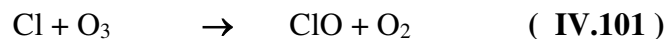
Les études menées au laboratoire ont ensuite montré l'existence de cycles catalytiques à partir de ClO.



La vitesse limitante du cycle catalytique est la réaction (IV.96). La vitesse de consommation de O_3 dépend donc de C_{ClO}^2 , elle est indépendante de C_{O} (contrairement aux cycles catalytiques

(IV.84) + (IV.85) des ClOx). Ce cycle catalytique contribue pour 70 % à la consommation de O₃.

Un autre cycle, impliquant les atomes de brome, contribue également significativement (30 %) à la réduction de O₃ :



L'introduction de ces cycles catalytiques permet d'expliquer la formation du trou d'ozone à partir des teneurs observées en ClO. La source de ClO dans la stratosphère antarctique est discutée plus loin.

IV.7.10. Rôle de la chimie hétérogène dans la formation du trou d'ozone

Les cycles catalytiques des NO_x et des ClO_x sont couplés par l'intermédiaire de la réaction de terminaison :



La réaction (V.105) s'ajoute aux réactions de terminaison les réactions (IV.81) et (IV.87) pour le cycle des ClO_x et des NO_x. ClONO₂ est une espèce relativement inerte et constitue avec HCl (Voir réaction (IV.87)) un réservoir de Cl dans la stratosphère (voir **Figure IV.16**).

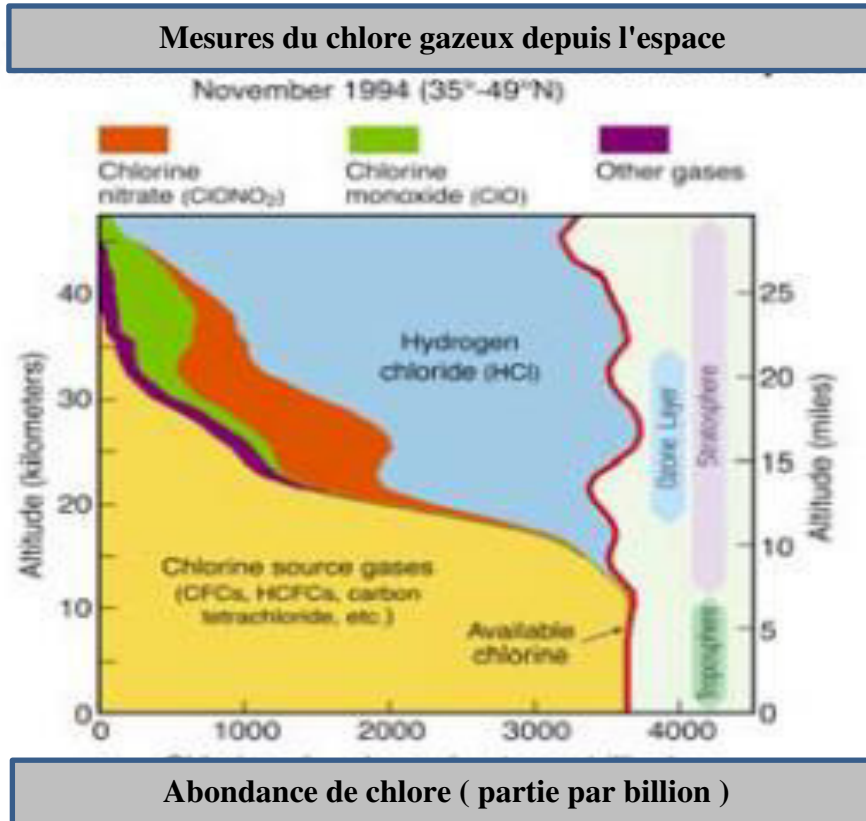
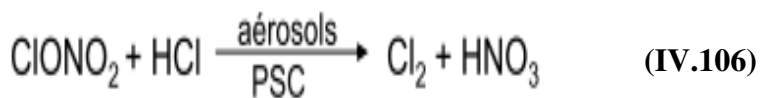


Figure IV.16 : Distribution des espèces chlorées dans l'atmosphère

À très basse température, les espèces « réservoirs » sont très rapidement converties en chlore actif par réaction hétérogène à la surface des aérosols.



La stratosphère est très sèche ($X_{\text{H}_2\text{O}} = 2\text{-}5 \text{ ppm}$) ; l'eau ne condense pour former des nuages glacés que pour $T < 190 \text{ K}$. Ces températures ne sont jamais atteintes, à l'exception des situations hivernales antarctiques (PSC = Polar Stratospheric Clouds) en français (Nuage

stratosphérique polaire). En fait, la formation de PSC est observée à partir de $T = 197 \text{ K}$, en raison de la formation d'une phase solide renfermant H_2O et HNO_3 ($\text{NAT} = \text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) (voir **Figure IV.17**).



Figure IV.17 : Nuage stratosphérique polaire (PSC) photographié en Suède, 70° N en janvier 2000.

Les particules nuageuses sont suffisamment grandes et nombreuses pour être observées à l'œil nu, lorsque le soleil est bas sur l'horizon. Les PSC permettent la formation de ClO .

IV.7.11. Chronologie du trou d'ozone

La circulation dans la stratosphère hivernale peut être assimilée à un gigantesque tourbillon, appelé le vortex polaire. Ce vortex limite le transport méridional et l'atmosphère antarctique est efficacement isolée des latitudes moyennes. Le vortex s'installe au début de l'hiver (mai) et n'est rompu qu'au début du printemps (octobre) (voir **Figure IV.18** et **Figure IV.19**)

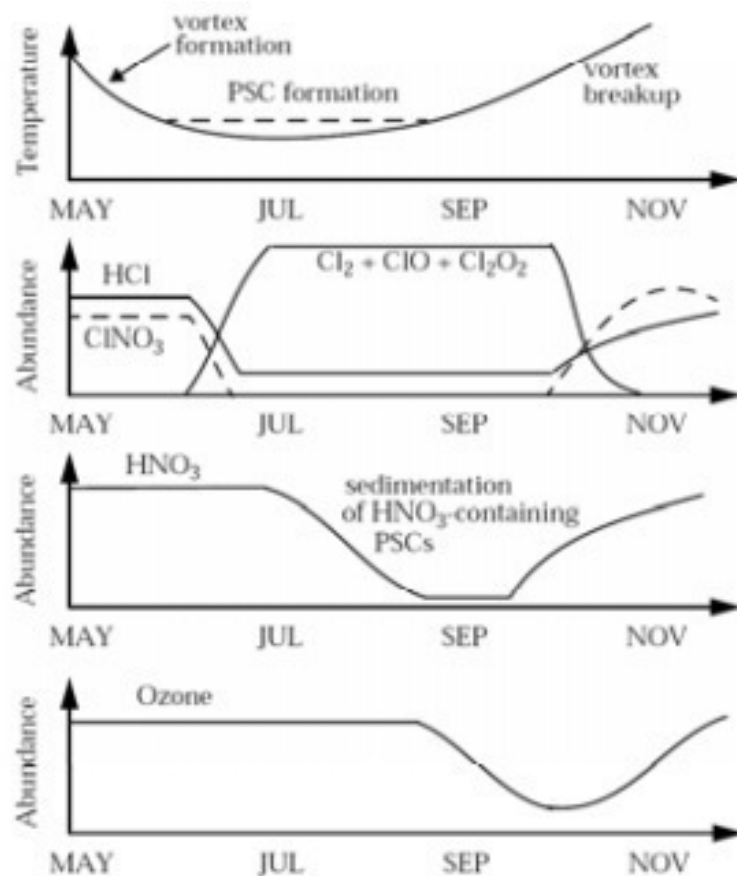


Figure IV.18 : Chronologie du trou d'ozone antarctique

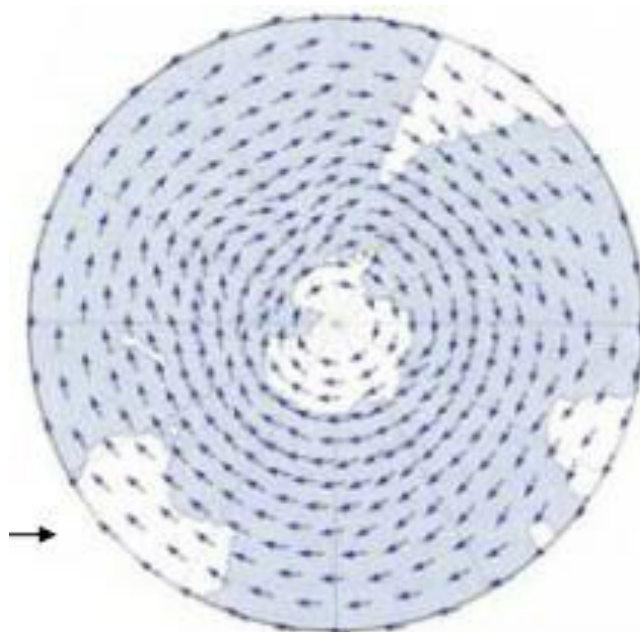


Figure IV.19 : Représentation schématique du vortex polaire antarctique

En juin, T est suffisamment faible pour permettre la formation de PSC. La réaction (**IV.106**) et (**IV.107**) convertit HCl et ClONO₂ en ClO. La destruction de O₃ reste toutefois limitée durant la période hivernale car ClOOCl (produit par réaction (**IV.96**) ne se photodissocie pas facilement. La réduction de O₃ débute en septembre, lorsque le rayonnement est suffisant pour rapidement photodissocier ClOOCl (**IV.97**).

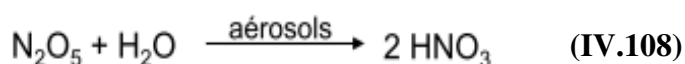
Remarque :

Les PSC jouent un rôle central dans la formation du trou d’ozone , en éliminant HNO₃ (donc les NO_x) du milieu via la sédimentation des particules. La consommation de ClO par réaction (**IV.105**) ne s’opère plus efficacement et O₃ est rapidement éliminé.

Les concentrations « normales » de O₃ ne sont trouvées qu’au mois de novembre, lorsque le Vortex est rompu.

IV.7.12. Evolution de O₃ aux basses et moyennes latitudes

Les observations depuis le sol ou par satellite montrent que la colonne totale d’ozone a diminué de 3 % et 6 % respectivement aux latitudes moyennes de l’hémisphère nord et sud durant ces deux dernières décennies. L’augmentation des teneurs en brome et en chlore de la stratosphère n’explique qu’une partie de la diminution observée de O₃. L’origine de cette diminution de O₃ demeure donc en partie non identifiée. Une hypothèse fréquemment avancée est l’existence de transformations hétérogènes à la surface d’aérosols liquide d’acide sulfurique (aérosols omniprésents dans la stratosphère), notamment la transformation (voir **Figure IV.20**) :



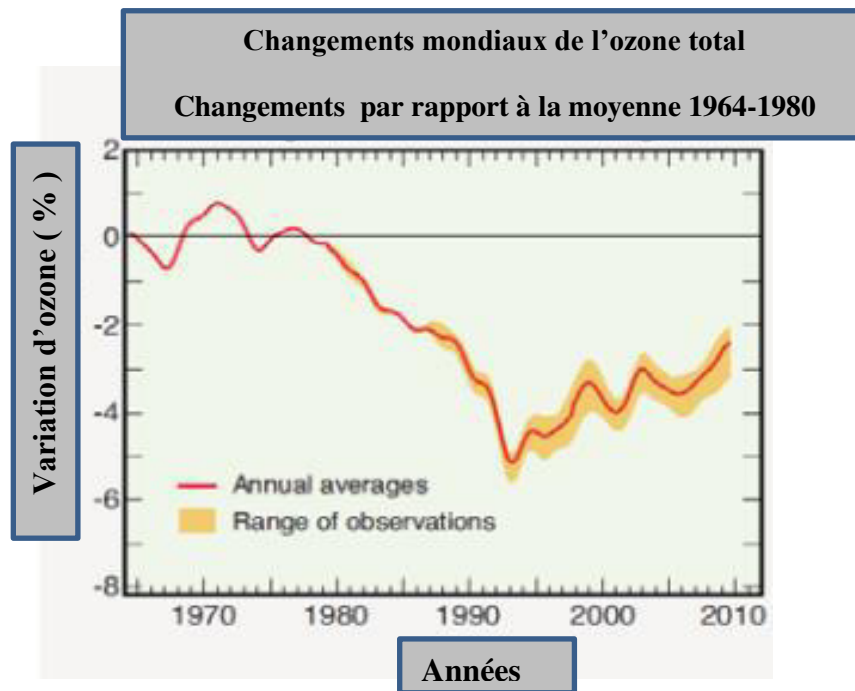


Figure IV.20 : Evolution relative de la colonne totale d'ozone au fonction des années entre 1964 et 1980

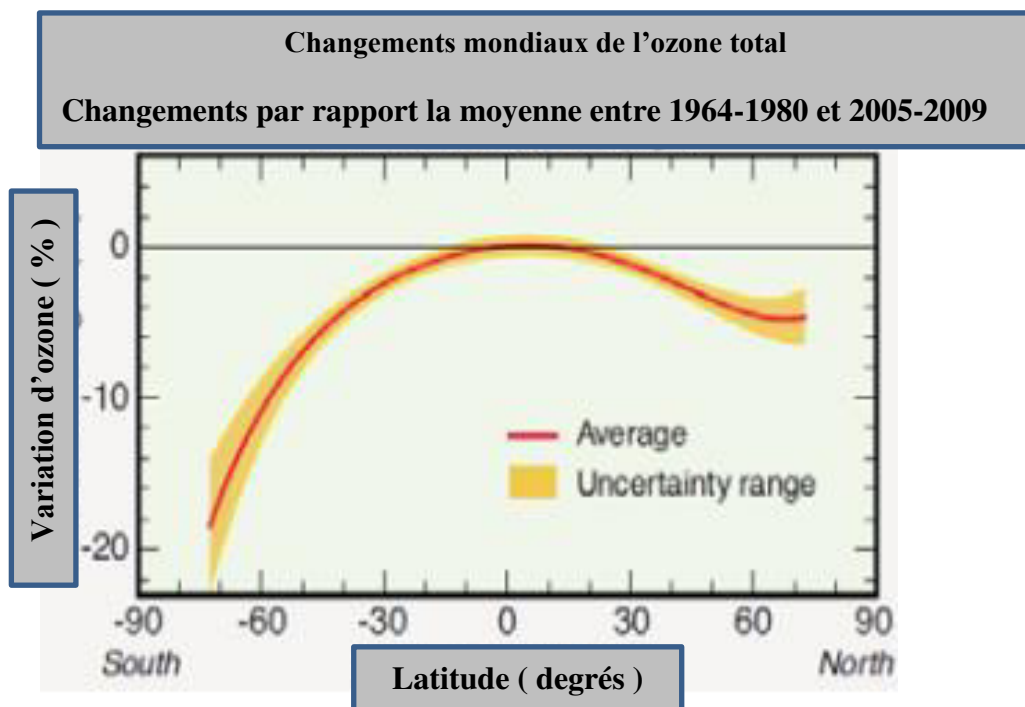


Figure IV.21 : Variations d'ozone en fonction de latitude entre 1964 et 2000

La réduction est maximale après l'éruption volcanique du Pinatubo (en 1991).

IV.7.13. Le contrôle des émissions de fréons et halons

La plupart des nations a signé des traités visant à progressivement limiter les émissions des gaz susceptibles de contribuer à la consommation de O_3 dans l'atmosphère (fréons et halons). Le premier protocole a été signé à Montréal en 1987. Ce protocole a ensuite été amendé à plusieurs reprises (voir **Figure IV.22** et **Figure IV.23**).

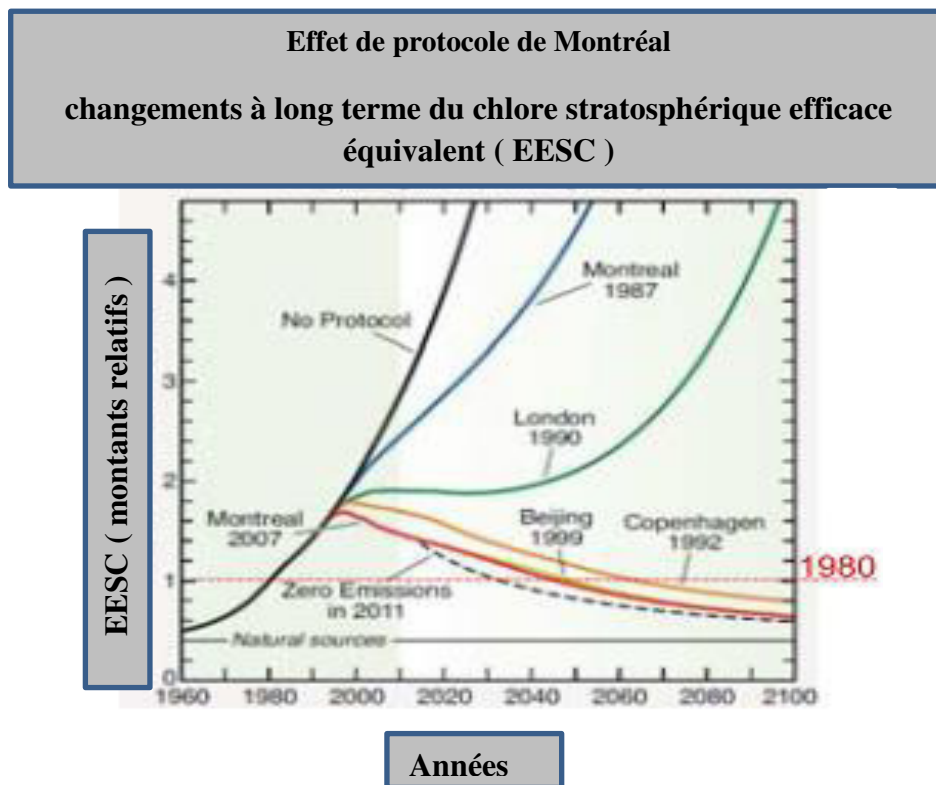


Figure IV.22 : Projection des teneurs en chlore de la stratosphère en fonction des traités ratifiés

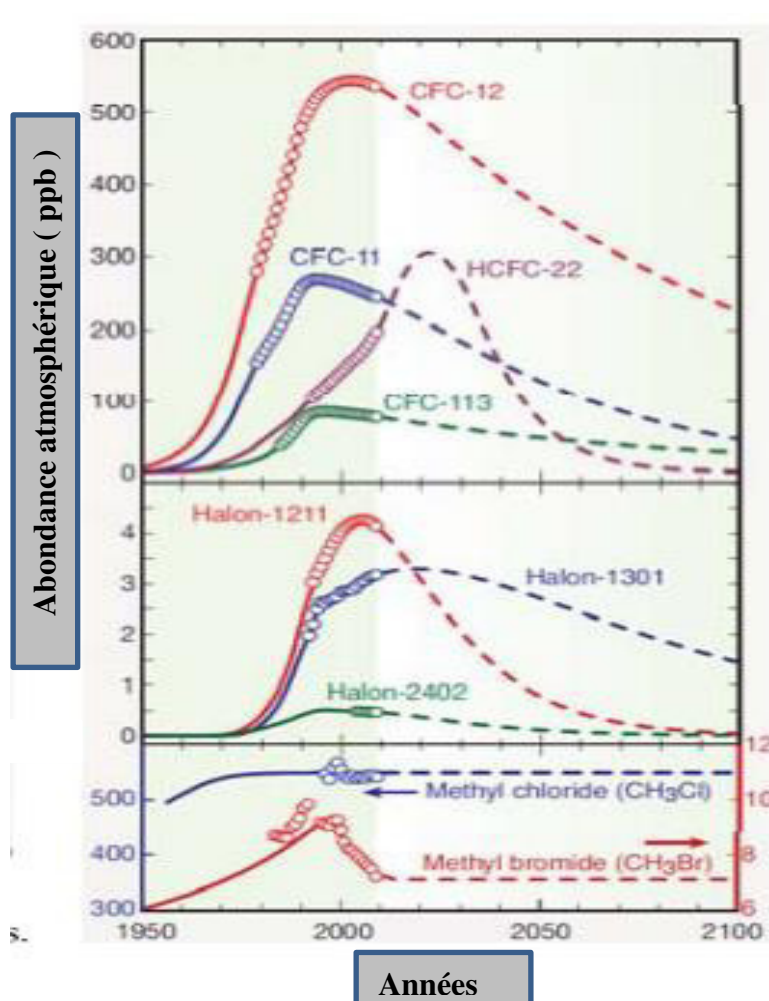


Figure IV.23 : Observations et projections des concentrations de quelques gaz chlorés et bromés

IV.7.13.1. Utilisation de substitut

La stratégie consiste à substituer aux CFC des espèces possédant un temps de résidence court dans l'atmosphère. L'espèce est alors principalement dégradé dans la troposphère, limitant les impacts stratosphériques. Les HCFC ont ainsi été proposés comme substituts aux CFC. La présence de la liaison C-H confère au HCFC une réactivité supérieure à celle de leur homologue non hydrogéné (donc un temps de résidence plus court). Les HCFC sont ainsi principalement dégradés dans la troposphère, par réaction avec le radical OH. Par exemple :



La couche d'ozone devrait retrouver son niveau « naturel » au milieu du 21^{ème} siècle, si les différents accords sont respectés (voir **Figure IV.24**).

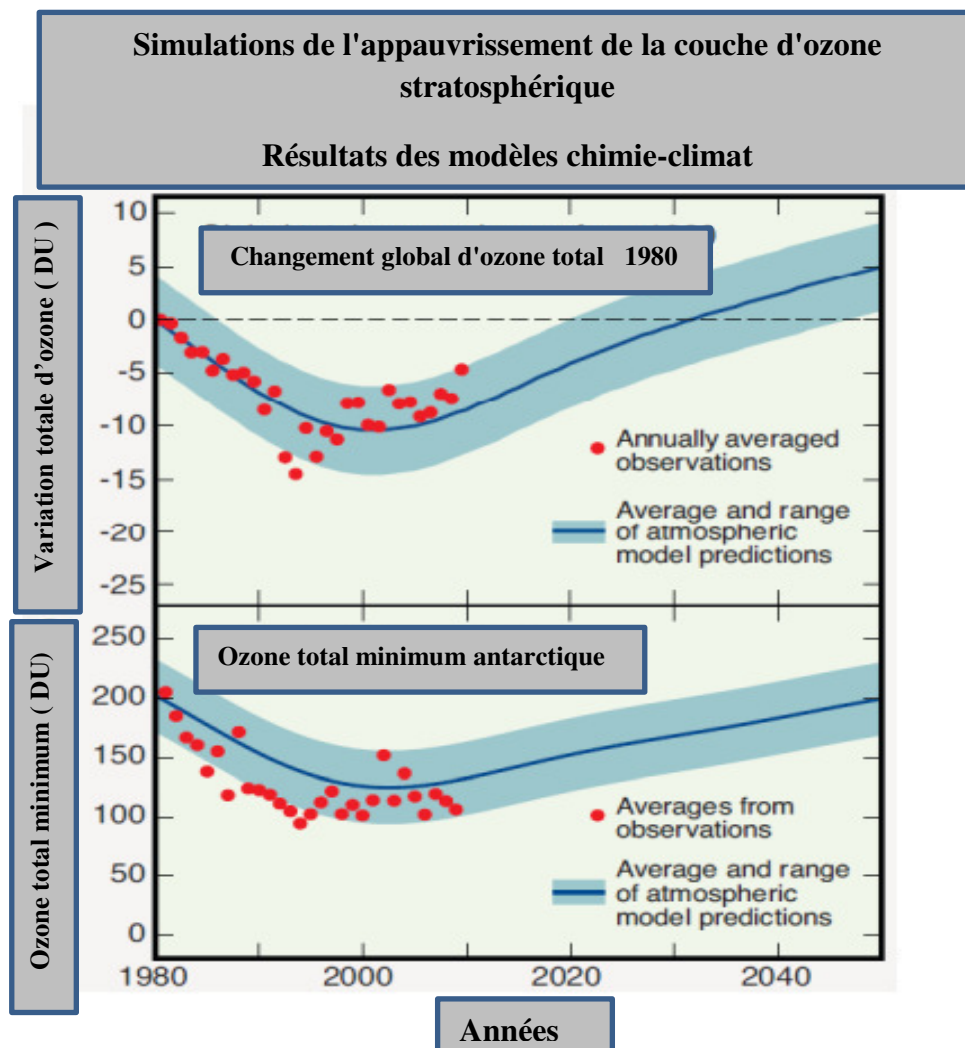


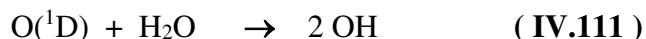
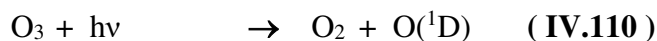
Figure IV.24 : Evolution de la couche d'ozone globale (en haut) et de la colonne hivernale minimum au-dessus de l'antarctique (en bas)

IV.8. Chimie de la troposphère

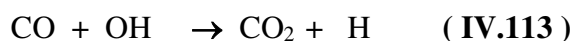
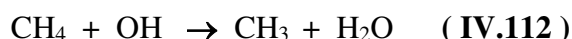
IV.8.1. Le radical OH

Les oxydants les plus abondants dans l'atmosphère sont O_2 et O_3 . Toutefois, les énergies de liaison de ces oxydants sont élevées ; ils sont donc peu réactifs. À quelques exceptions près, l'oxydation par O_2 et O_3 d'espèces non radicalaire peut être ignorée.

Le radical OH a été identifié dans les années 50 comme un oxydant fort de la stratosphère. OH réagit rapidement avec la plupart des espèces réduites, en particulier les composés portant des atomes H (conversion $\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). L'origine de OH dans la stratosphère est liée aux réactions :



Avant les années 70, il était supposé que la production de $\text{O}(^1\text{D})$ (donc de OH) était négligeable dans la troposphère, du fait de l'absorption quasi-totale du rayonnement UV par l'ozone stratosphérique. Il était alors supposé que l'oxydation des espèces émises en surface (par exemple CO et CH_4) nécessite un transport préalable vers la stratosphère, où peuvent se produire les réactions :



La découverte majeure des années 70 : les réactions (**IV.110**)-(**IV.111**) produisent des quantités suivantes des OH pour permettre l'oxydation de CO et CH_4 dans la troposphère. La concentration en OH estimée à l'aide de modèles prenant en compte le taux de pénétration UV dans la gamme 290-320 est $\sim 10^6$ molécules. cm^{-3} . Cet ordre de grandeur a depuis été confirmé par l'observation. Cette concentration est suffisante pour permettre l'oxydation de la plupart des espèces dans la troposphère. Le radical OH joue ainsi le rôle de « détergents » de l'atmosphère.

Le temps de vie de OH est bref ($\tau \approx 0,01$ s). Les concentrations de OH présentent donc une forte variabilité spatiale et temporelle. La concentration moyenne (annuelle, saisonnière et journalière) de OH dans la troposphère est estimée à $1 \cdot 10^6$ molécules. cm^{-3} . Cette concentration se fonde sur l'observation de gaz à longue durée de vie (donc bien mélangés dans l'atmosphère) pour lesquels les sources et les puits sont parfaitement connus (e.g. CH_3CCl_3).

IV.8.2. Le cycle photochimique NO, NO₂, O₃

(IV.114)	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O} \quad (\text{lent})$	
(IV.115)	$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 \quad (\text{rapide})$	(IV.117)
(IV.116)	$\text{NO}_2 + h\nu (+\text{O}_2) \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$ $J_{\text{NO}_2} = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ (angle zénithal de } 30^\circ)$ <p>Temps de vie de NO₂ par rapport à la réaction (1) : $\tau_{\text{NO}_2} = 1/J_{\text{NO}_2} = 140 \text{ s}$</p>	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $k = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (T=298 K)}$ <p>Temps de vie de NO par rapport à la réaction (2) (en supposant [O₃]=40 ppb): $\tau_{\text{NO}} = 1/k[\text{O}_3] = 60 \text{ s}$</p>

(IV.118)	<p>Etablissement, <u>en situation diurne</u>, d'un équilibre dynamique entre NO, NO₂ et O₃ :</p> $\text{NO}_2 (+\text{O}_2) \xrightleftharpoons[k]{J} \text{NO} + \text{O}_3 \quad K_{eq} = \frac{[\text{NO}][\text{O}_3]}{[\text{NO}_2]} = \frac{J}{k}$
----------	--

Exemple : calcul de [O₃]_{eq} pour [NO₂]₀ = N₀

(IV.119)	$\text{NO}_2 (+\text{O}_2) \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_3$	$K_{eq} = \frac{x^2}{N_0 - x} = 4 \cdot 10^{11}$
Etat initial	N ₀ 0 0	
Equilibre	N ₀ -x x x	soit pour N ₀ =2,5.10 ¹² molécules.cm ⁻³ (100 ppb) => x = 8.10 ¹¹ molécules.cm ⁻³ (30 ppb)

Remarque 1 :

- [O₃] observée est souvent bien supérieure à quelques dizaines de ppb ;
- [O₃] n'est pas seulement gouvernée par les réactions (IV.116) et (IV.117) ;
- Suppose l'existence d'un mécanisme chimique supplémentaire qui « déplace » l'équilibre (chimie des composés carbonés).

Remarque 2 :

À proximité de zones à fortes émissions de NO_x (zone urbaine, industrielle, routes à fort trafic,...), on observe généralement une forte diminution de la concentration d'ozone. Ceci tient à ce que les émissions de NO_x se font généralement sous la forme de NO. L'équilibre se

déplace donc dans le sens d'une consommation du NO alors en excès, donc dans le sens d'une diminution de la concentration d'ozone (voir **Figure IV.25** et **Figure IV.26**).

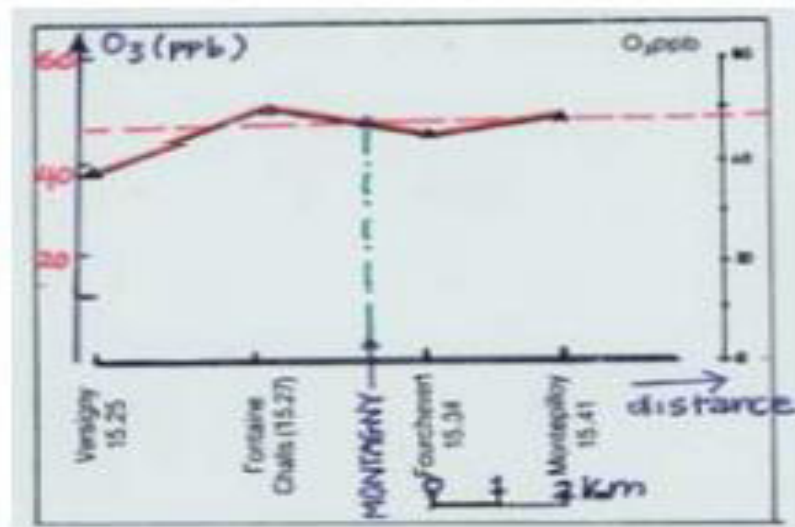


Figure V.26 : Concentration d'ozone dans la région de Montagny le 17 mai 1984

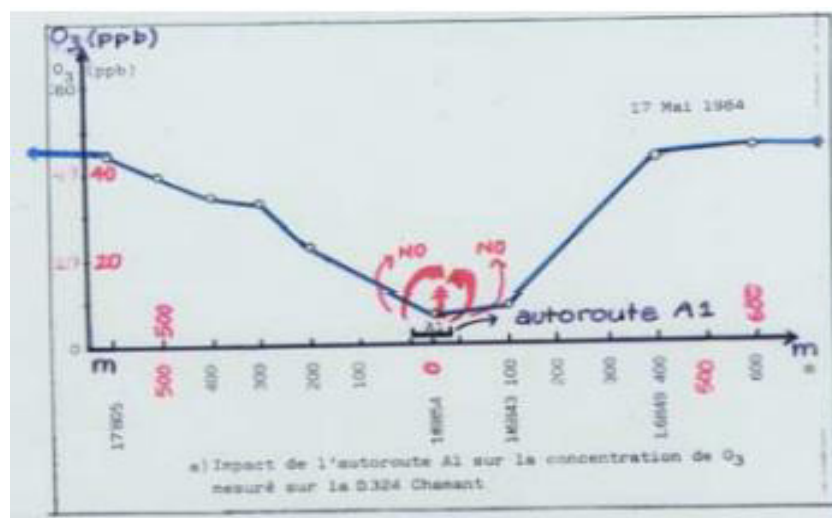


Figure V.27 : Impact de l'autoroute A1 sur la concentration de O₃ mesuré sur la D324 Chamant

IV.8.3. Le bilan des NO_xTableau IV.2 : Estimation des sources de NO_x à l'échelle globale (en TgN/an). D'après 2001

Estimation des sources de NO _x à l'échelle globale (en TgN/an)	
Combustion de fuel fossile	33 TgN/an
Aviation	0,7 TgN/an
Combustion de biomasse	7,7 TgN/an
Emission des sols	5,6 TgN/an
Eclairs	5 TgN/an
Transport depuis de la stratosphère	< 0,5 TgN/an

Les activités anthropiques sont des sources majeures de NO_x sont principalement émis sous la forme de NO, mais sont rapidement convertis en NO₂ par réaction avec O₃.

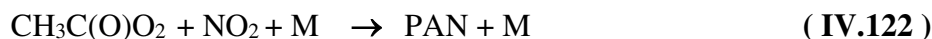
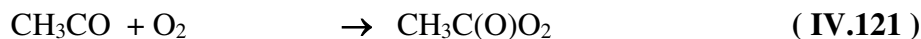
Le puit principal des NO_x est l'oxydation en HNO₃, par réaction avec OH :



HNO₃ est rapidement éliminé de l'atmosphère par les précipitations et par dépôt sec. Le temps de vie des NO_x est de l'ordre de la journée. Les émissions de NO_x ont donc un impact principalement aux échelles locales et régionales.

Remarque :

Il existe un mécanisme chimique permettant un transport efficace des NO_x sur de longues distances, via la formation d'une espèce « réservoir » : le PAN (CH₃C(O)OONO₂) est produit dans la troposphère aux voisinages des sources intenses de NO_x, durant l'oxydation des organiques :



Le puit principal du PAN est sa décomposition thermique selon :

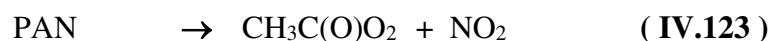


Tableau IV.3 : Le temps de vie du PAN est fonction de T

Température	25 °C	0 °C	- 20 °C
Temps de vie	1/2 heure	1 jour	2 mois

Le PAN peut ainsi être transporté sur de longues distances dans la moyenne et haute troposphérique, puis être décomposé loin des sources pour restituer les NO_x (voir **Figure IV.27** et **Figure IV.28**) :

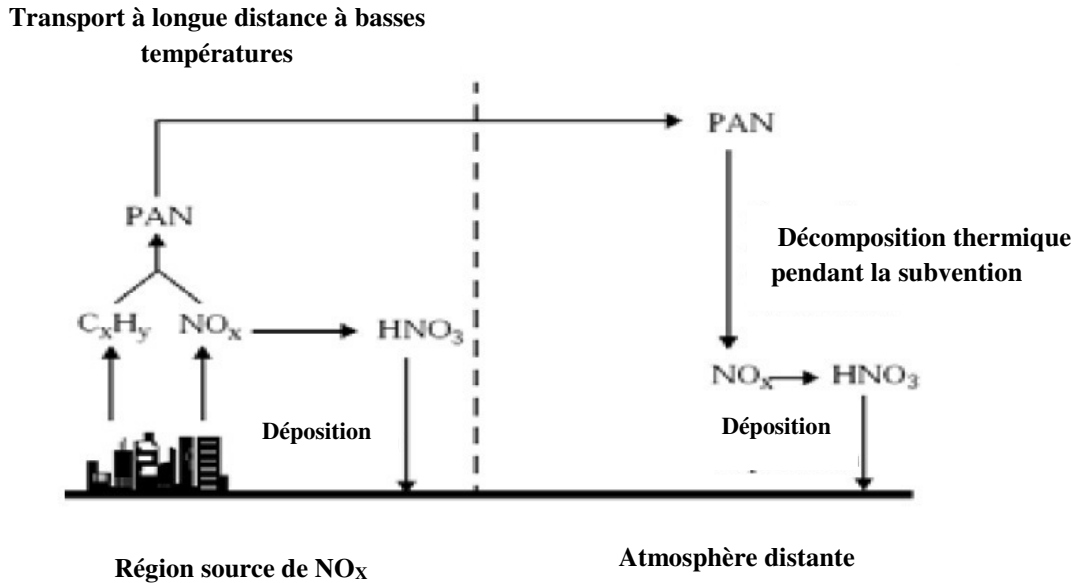


Figure IV.27 : Le PAN peut ainsi être transporté sur de longues distances dans la moyenne et haute troposphérique, puis être décomposé loin des sources pour restituer les NO_x

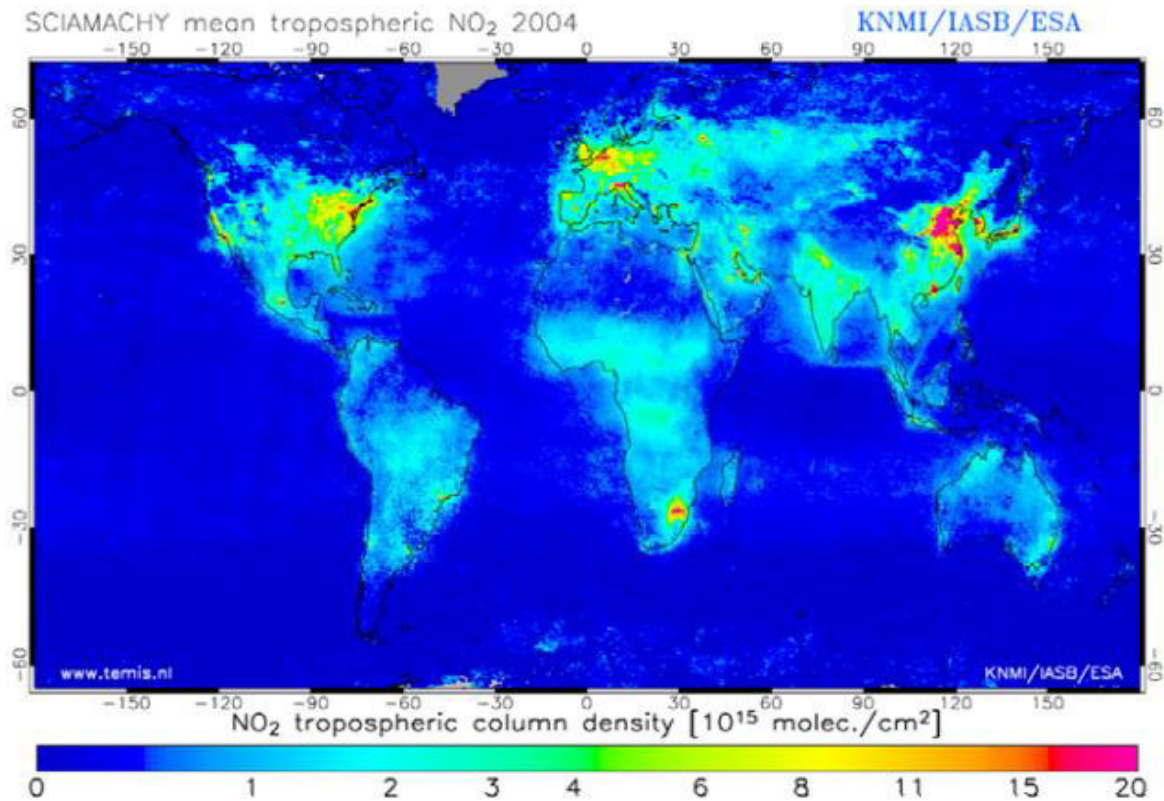
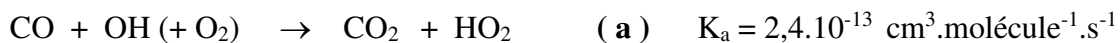
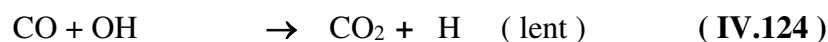


Figure IV.28 : Colonne de NO₂ moyenne mesuré en 2004 par l'instrument Sciamachy embarqué sur satellite. Les sources urbaines et industrielles sont clairement identifiables

IV.8.4. Oxydation du CO en CO₂

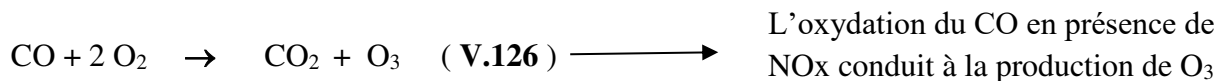
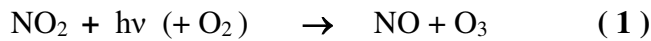
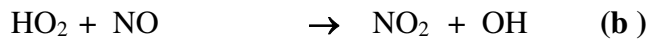
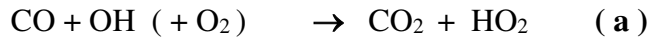
CO est « inerte » vis-à-vis de O₂, O₃, NO₃. Son seul puits notable est la réaction avec OH :



En prenant $[\text{OH}] \sim 10^6 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3} \Rightarrow \tau_{\text{CO}} \approx 2 \text{ mois}$

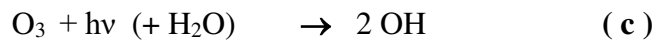
IV.8.4.1. Oxydation en milieu « riche » en NO_x

Equation bilan



Remarque :

- Pour les conditions moyennes de la troposphère, la principale réaction d'initiation est liée à la photolyse de O₃ (voir **Figure IV.29** et **Figure IV.30**) :



- Pour les milieux riches en NO_x , la principale réaction de terminaison est :

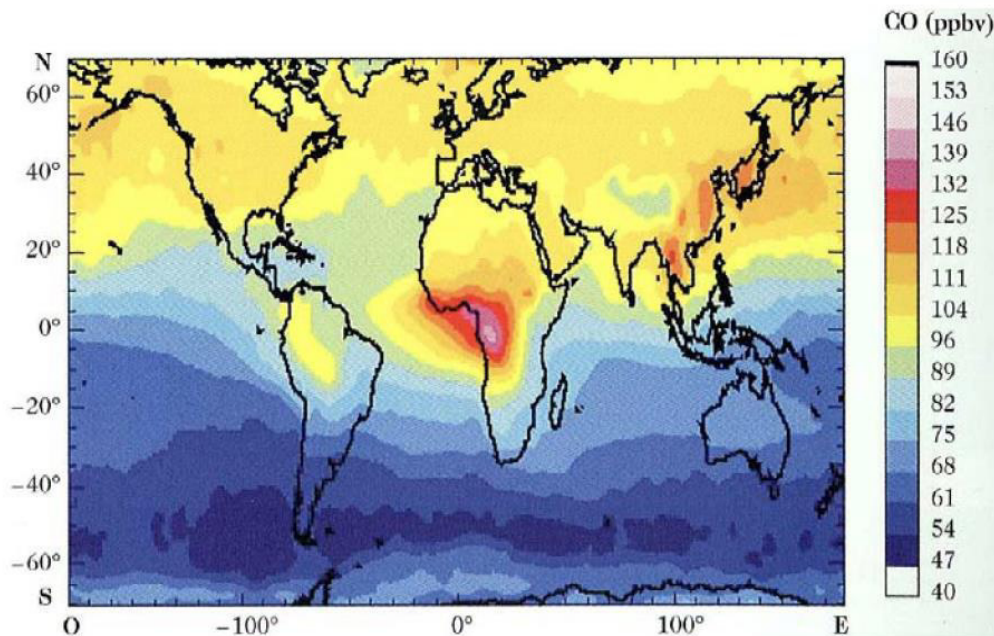


Figure IV.29 : Distribution moyenne de CO à 700 mbar et pour l'année 2004 (mesures effectuées par le radiomètre MOPITT, embarqué sur le satellite TERRA)

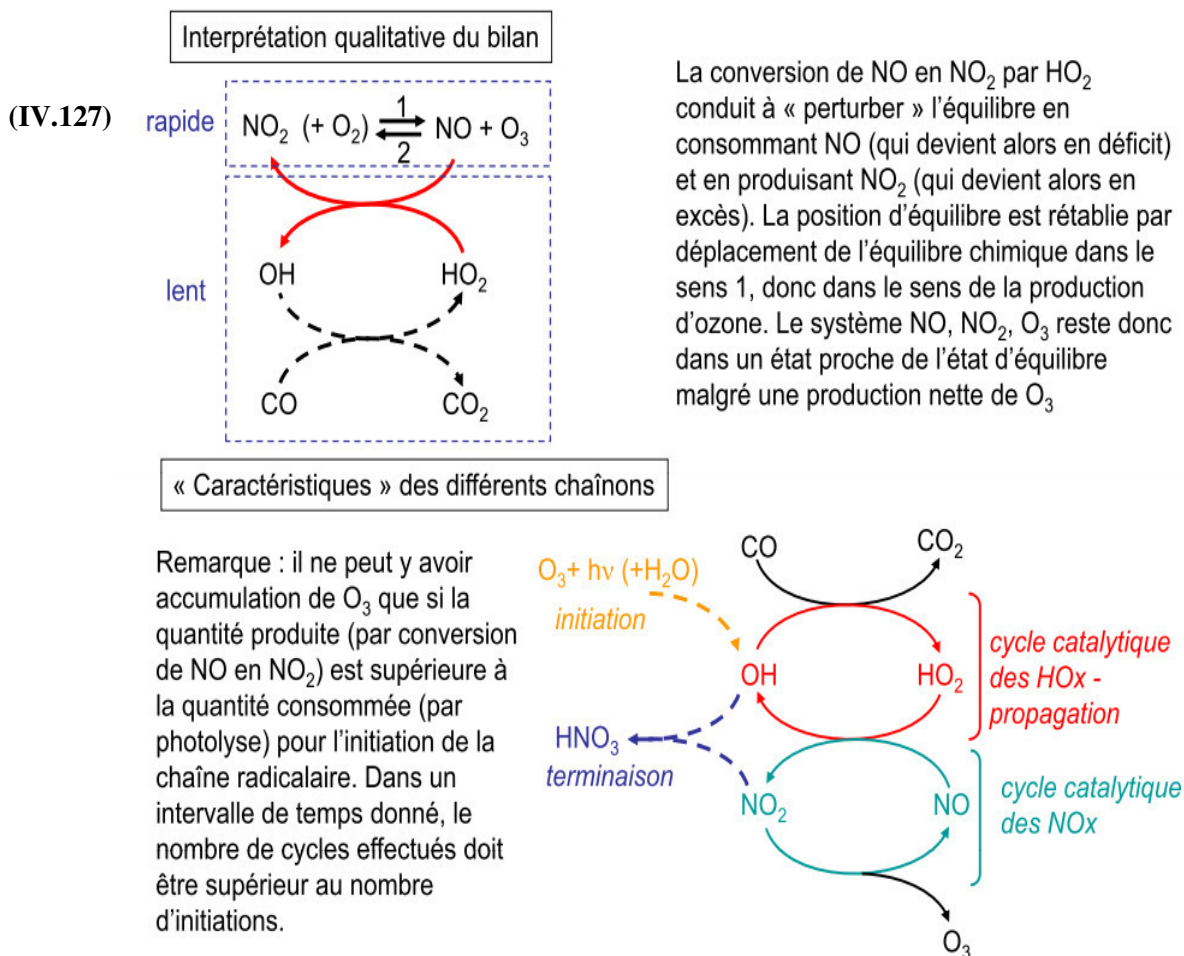


Figure IV.30 : Interprétation qualitative du bilan et caractéristiques des différents chaînons

Longueur de chaîne

$$L_c = \frac{\text{nombre de cycles effectués}}{\text{nombre de terminaisons}} = \frac{\text{nombre de cycles effectués}}{\text{nombre d'initiations}}$$

Remarque :

L'égalité entre nombre d'initiations et de terminaisons tient au fait que les espèces radicalaires (OH , HO_2) sont très réactives et se trouvent en état quasi-stationnaire. La vitesse des réactions de terminaison est donc « égale » à la vitesse des réactions d'initiation.

$$L_c = \frac{k_b[HO_2][NO]}{k_d[NO_2][OH]}$$

En appliquant l'hypothèse de quasi-stationnarité sur OH :

$$\frac{d[OH]}{dt} = 2J[O_3] - k_d[OH][NO_2] + k_b[HO_2][NO] - k_a[OH][CO] \approx 0$$

D'après la remarque précédente (initiation \approx terminaison) : $2J[O_3] \approx k_d[OH][NO_2]$

soit : $k_b[HO_2][NO] \approx k_a[OH][CO]$

soit finalement : $L_c = \frac{k_a[CO]}{k_d[NO_2]}$

Application numérique

$[CO] = 1 \text{ ppb} ; [NO_2] = 0,1 \text{ ppb} ; K_a = 1,4 \cdot 10^{-13} ; K_d = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$\Rightarrow L_c \approx 20$

IV.8.4.2. Oxydation en milieu pauvre en NOx

(voir **Figure IV.31**).

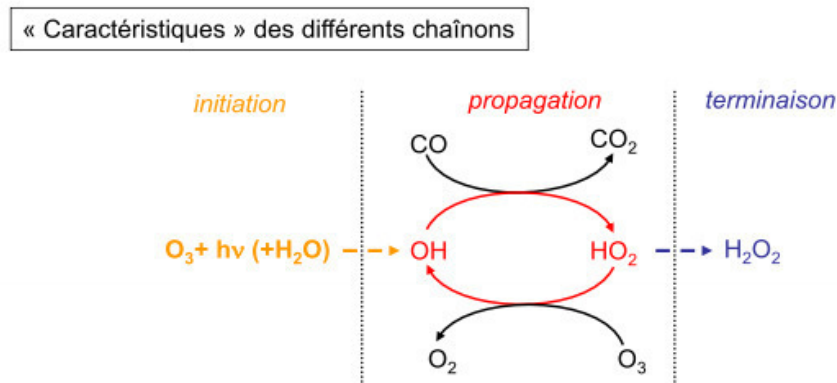
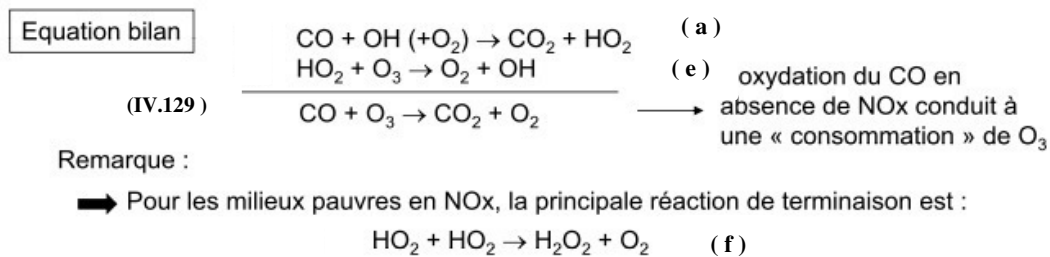
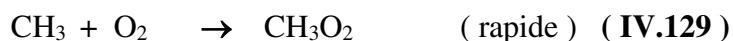
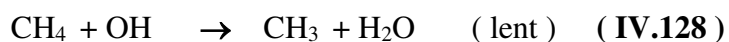


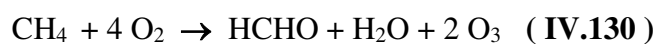
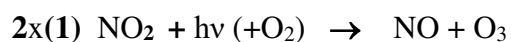
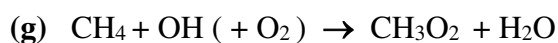
Figure IV.31 : Oxydation en milieu pauvre en NOx

IV.8.5. Chimie du méthane

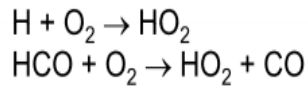
CH₄ : principal hydrocarbure dans la chimie de la troposphère libre



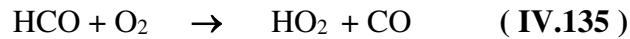
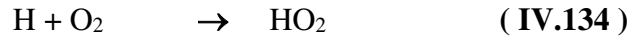
En prenant $[\text{OH}] \approx 10^6 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3} \Rightarrow \tau_{\text{CH}_4} = 5\text{-}6 \text{ ans}$

IV.8.5.1. Oxydation en milieu riche en NO_x

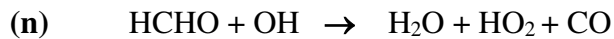
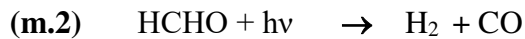
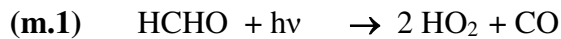
H et HCO réagissent rapidement avec O₂ selon :



H et HCO réagissent rapidement avec O₂ selon :



Soit les réactions globales :



- Pour des conditions de fort ensoleillement,

$$J_m = 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \text{ et } (\text{m.1}) = 40 \% // (\text{m.2}) = 60 \%$$

$$\tau_{\text{HCHO}} = 1/J_m \approx 3 \text{ heures}$$

- $K_n = 9,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\tau_{\text{HCHO}} = 1/K_n [\text{OH}] \approx 3 \text{ heures}$$

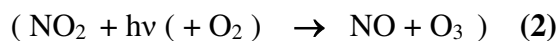
IV.8.6. Transition entre production et consommation de O₃

Cette transition est essentiellement pilotée par la concentration en NO.

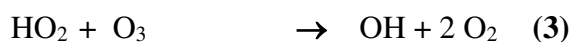
IV.8.6.1. Estimation de la concentration seuil en NO

Production nette de O₃ si : vitesse de formation > vitesse de consommation

- **Réaction de formation :**



- **Réaction de consommation :**



Soit une production nette si : $v_1 > v_2 \Rightarrow \frac{k_1[\text{NO}]}{k_2[\text{O}_3]} > 1$

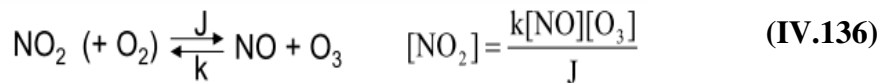
Avec $K_1 = 8,3 \cdot 10^{-12}$ et $K_3 = 2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ on obtient donc :

$$[\text{NO}] > 2,4 \cdot 10^{-4} [\text{O}_3]$$

Soit pour $[\text{O}_3] \approx 40 \text{ ppb}$:

$$[\text{NO}] > 10 \text{ ppt}$$

V.8.6.2. Expression en terme de NO_x



Pour $[\text{NO}] = 10 \text{ ppt}$ et $[\text{O}_3] = 40 \text{ ppb} \Rightarrow [\text{NO}_2] = 25 \text{ ppt}$

Soit finalement : $[\text{NO}_x] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2] \approx 30\text{-}40 \text{ ppt}$

Remarque :

- Le calcul précédent n'a de sens que si les réactions (1) et (3) sont respectivement les principales réactions de formation et de consommation de O₃.

Exemple de réactions supplémentaires :

- Formation : $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$
- Consommation : $\text{O}_3 + h\nu (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2 \text{OH}$
- $[\text{NO}_x] \approx$ quelques dizaines de ppt correspond à la concentration seuil généralement observée. Ce niveau de concentration est celui typiquement rencontré dans la troposphère libre (voir **Figure IV.33** et **Figure IV.34**).

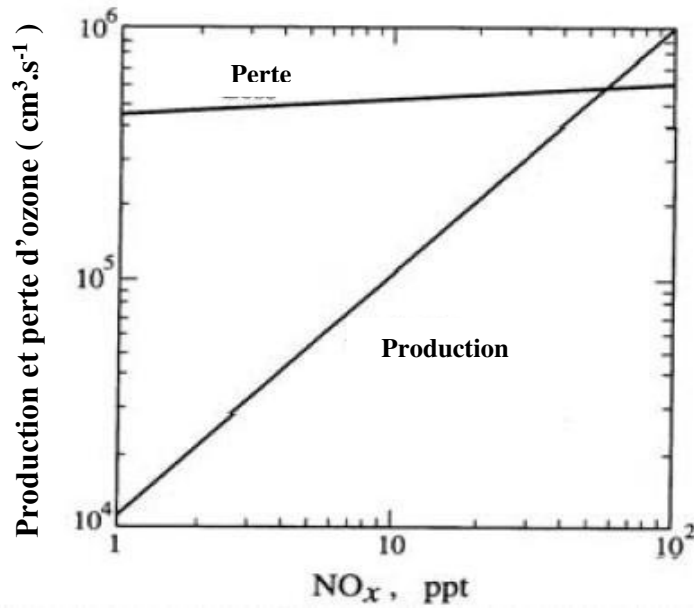


Figure IV.33 : Calcul des taux moyens de production et de perte d'O₃ sur 24 heures pour la troposphérique libre au-dessus d'Hawaï pendant le MLOPEX en fonction du rapport de mélange des NO_x (Lieu et al., 1992)

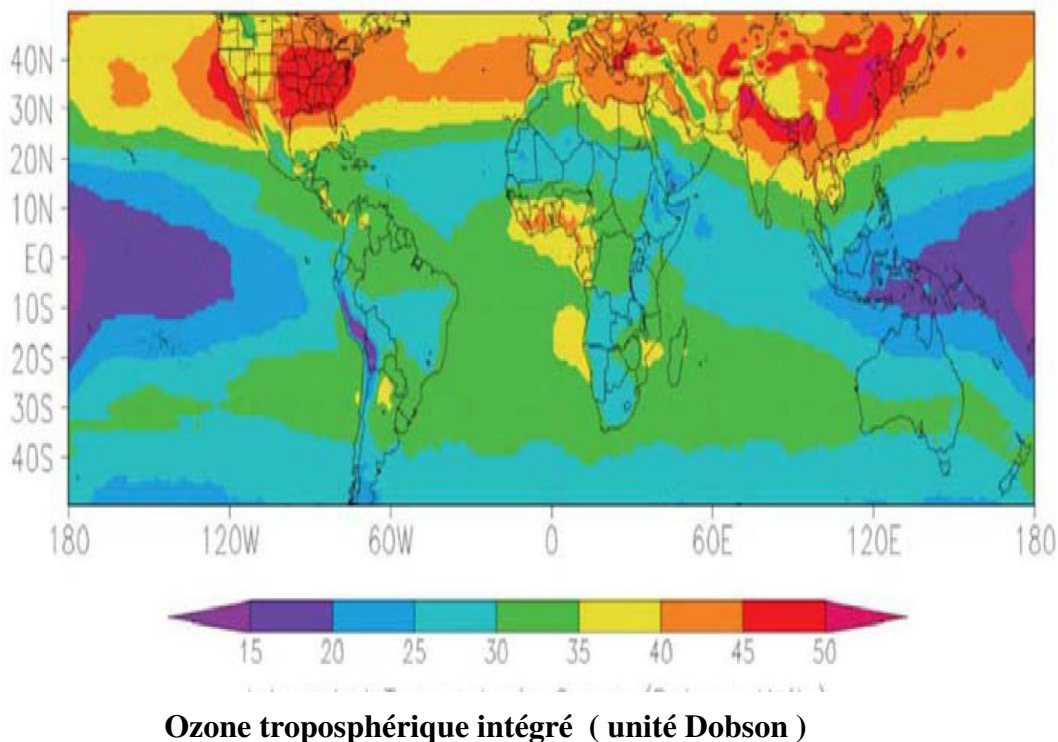


Figure IV.34 : Colonne troposphérique moyenne en O₃ pour les mois de jui, juillet et août (observations satellitales)

IV.8.7. Le bilan global de l'ozone

Le temps de vie de l'ozone dans la troposphère est typiquement de l'ordre de quelques semaines à quelques mois. Ce temps caractéristique est du même ordre de grandeur que celui requis pour mélanger les espèces dans la troposphère au sein de chaque hémisphère (de 1 à 2 mois). À l'échelle hémisphérique, l'ozone est donc dans un état stationnaire dynamique : sa production doit être du même ordre de grandeur que sa consommation (voir **Tableau V.4**).

Tableau IV.4 : Bilan global de l'ozone (Tg.an⁻¹) pour la troposphère actuelle et préindustrielle (d'après Crutzen ; 1995 et Warneck, 2000)

	Troposphère actuelle			Troposphère préindustrielle		
	HN	HS	Global	HN	HS	Global
Sources						
Apport stratosphérique	335	145	480	335	145	480
HO ₂ + NO	1970	1150	3120	770	620	1390
CH ₃ O ₂ + NO	480	335	815	195	195	390
Total	2785	1630	4415	1300	960	2260
Puits						
Dépôt	1055	770	1825	575	480	1055
O ₃ + hν → 2 OH	865	480	1345	335	240	575
(HO ₂ , OH) + O ₃	865	380	1245	390	240	630
Total	2785	1630	4415	1300	960	2260

Les observations montrent que les concentrations d'ozone troposphériques ont augmenté au cours du XX^{ème} siècle. Cet accroissement résulte essentiellement des émissions massives d'azote (NO_x) associées aux processus de combustion (biomasse et combustible fossile) d'oxyde (voir **Figure IV.5**).

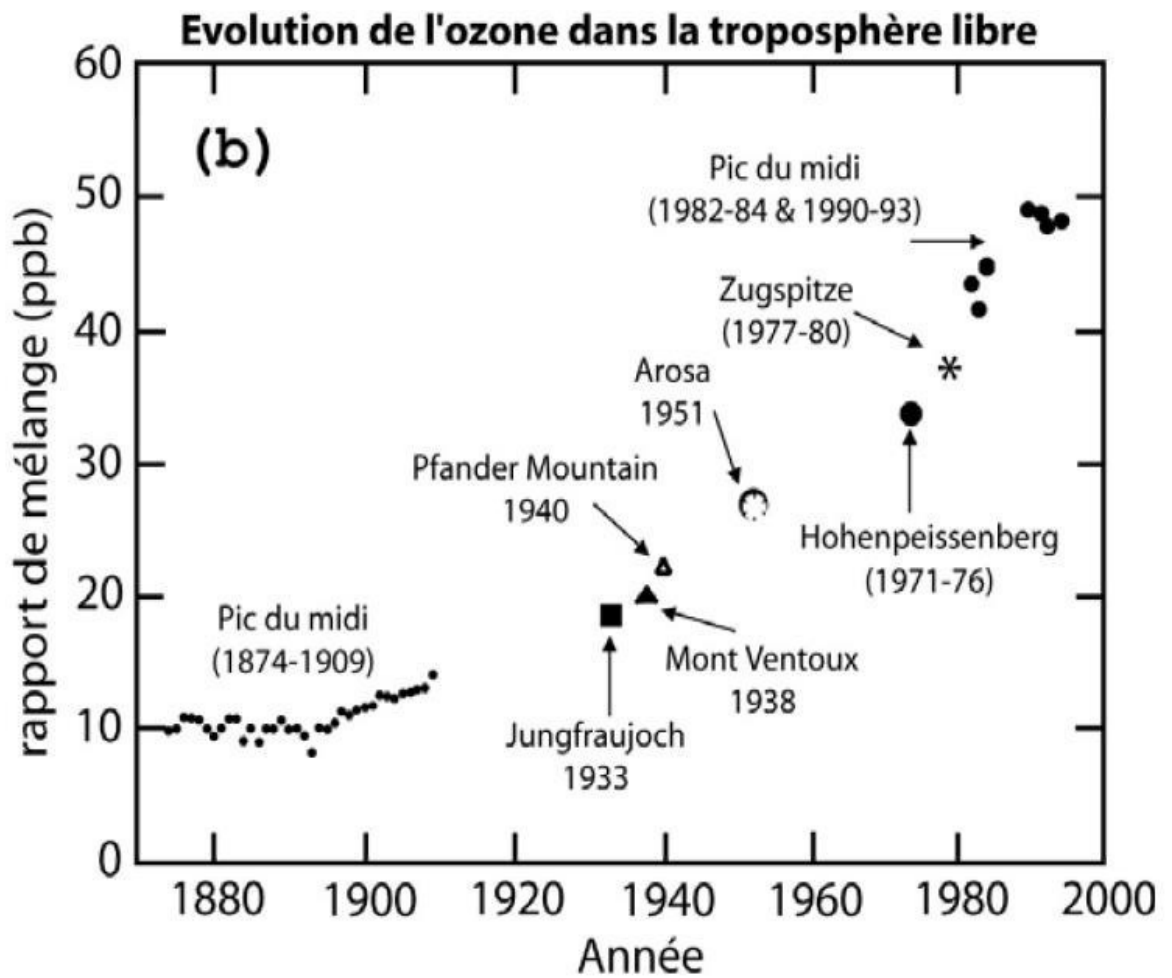


Figure IV.5 : Evolution de l'ozone troposphère libre en fonction du temps en années

Exercices**Le radical hydroxyle OH****Exercice 1 :**

Le radical hydroxyde réagit rapidement avec NO_2 (avec une constante $k = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et avec les composés organiques (avec une constante de l'ordre de $k = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). La concentration de NO_2 et de composés organiques en milieu urbain est typiquement de l'ordre de 20 ppb et 100 ppb, respectivement. Calculer le temps de vie de OH en milieu urbain.

Réponse : $\tau_{\text{OH}} = 0,08 \text{ s}$

Exercice 2 :

Calculer les temps de demi-vie du méthane CH_4 et du monoxyde de carbone CO sachant que leurs constantes de vitesse avec le radical OH° sont respectivement :

$$k(\text{CH}_4) = 7,7 \times 10^{-15} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k(\text{CO}) = 2,7 \times 10^{-13} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

et que la concentration en radicaux OH° dans l'atmosphère est de $10^7 \text{ radicaux} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Réponse :

L'expression de τ est $\tau = 1 / [k \times (\text{OH}^\circ)]$

Pour le méthane, $\tau(\text{CH}_4) = 1 / [10^7 \times 7,7 \times 10^{-15}] = 10^8 / 7,7 = 1,3 \times 10^7 \text{ secondes}$ soit

5 mois .

Pour CO, $\tau(\text{CO}) = 1 / [10^7 \times 2,7 \times 10^{-13}] = 10^6 / 2,7 = 3,7 \cdot 10^5 \text{ secondes}$ soit **4,3 jours.**

Ceci signifie que les concentrations initiales de méthane et d'oxyde de carbone sont divisées par 2,7 après 5 mois et après 4,3 jours. Cela sous-entend que la concentration des radicaux OH° reste constante pendant toute cette période et que les conditions météo n'ont pas varié.

Chapitre V :

Les aérosols atmosphériques

V.1. Introduction

Les aérosols participent aussi à la pollution mais leur rôle est moins bien élucidé. On sait qu'ils jouent un rôle majeur sur le climat par un effet direct sur le bilan radiatif et un effet indirect en agissant sur la formation des nuages. Par ailleurs, ils contiennent souvent des composés très cancérigènes comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), composés chimiques produits de façon générale par toutes les sources de combustion, comme par exemple, les véhicules diesel. Les aérosols peuvent donc avoir un effet néfaste sur la santé. Les aérosols sont aussi le siège de réactions chimiques ou photochimiques modifiant le bilan des photoxydants dont l'ozone troposphériques. Mais de nombreuses études sont encore nécessaires avant de connaître complètement les mécanismes impliquant les aérosols. L'attention qu'on leur porte maintenant est amplement justifiée.

V.2. Nature de l'aérosol

Il existe deux types d'aérosols mélangés dans l'atmosphère dans toutes les atmosphères terrestres :

- L'aérosol d'origine naturelle ;
- L'aérosol de pollution.

La part de chacun des deux types d'aérosol dépend de l'éloignement des centres d'activités humaine et industrielle d'une part et de l'éloignement des zones désertiques et marines de l'autre. En zone marine, polaire ou désertiques, l'aérosol est très majoritairement naturel. En revanche, en zone urbaine, l'aérosol de pollution est toujours mélangé avec l'aérosol naturel car ce dernier peut être transporté à longue distance.

V.2.1. Aérosol naturel

Il est essentiellement d'origine terrigène (ou crustale) et marine.

V.2.1.1. L'aérosol terrigène (de terre) ou **crustal** (de croûte terrestre) est arraché du sol sous l'action du vent, puis il est dispersé dans l'atmosphère. Il est principalement constitué d'oxydes métalliques et d'aluminosilicates, pour les composés minéraux, et de débris de plantes ou d'humus pour la composante organique.

V.2.1.2. L'aérosol marin

Est produit par le " *spray* " océanique. Sous l'action des vents et dans les vagues déferlantes, l'aérosol marin est produit lors de la formation des gouttelettes d'eau chargées de sels marins. Celles-ci, par évaporation, conduisent à la formation de cristaux solides. L'aérosol marin est constitué bien sûr d'ions chlorure et de sodium, mais aussi de grandes quantités de nitrates et de sulfates. Il contient une faible part organique.

V.2.1.3. L'aérosol volcanique

Est la dernière composante de l'aérosol naturel. Les particules sont projetées dans l'atmosphère, non pas de façon continue comme dans les deux cas précédents, mais par bouffées. Il est constitué de nombreux métaux et de dioxyde de soufre gazeux qui se transforme en sulfates particuliers. Il est peu présent dans la troposphère car la force des volcans projettent les aérosols directement dans la stratosphère.

V.2.2. Aérosol de pollution

Il existe deux types de particules émises par les activités humaines : les particules détritiques et les particules formées par la conversion des gaz.

V.2.2.1. Aérosol de conversion

Il est produit par la condensation des vapeurs polluantes émises par les véhicules et les industries lorsque la pression de vapeur du composé excède le point de saturation. Il est formé par un processus appelé " **conversion gaz / particule** ". La combustion de la biomasse conduit aussi à ce type de particules mais il s'agit alors de particules naturelles ou de particules de pollution suivant qu'il s'agit de feux spontanés ou de feux provoqués par l'homme ; la distinction entre les deux étant évidemment difficile à établir. L'aérosol de conversion est constitué principalement de matière organique et de sulfates formés par la conversion du SO₂ gazeux en particules solides. Ces derniers sont appelés « *non sea sulfates* » par opposition aux sulfates marins « *sea sulfates* ». L'aérosol de conversion contient aussi des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), composés cancérigènes produits par la combustion incomplète des combustibles fossiles et de la biomasse. Cet aérosol de conversion est très fin, puisque sa taille est inférieure au micron. Les conversions se produisent dans la gamme des noyaux de Aitken. La composition de ces particules est très vaste comme l'est celle des COV

qui se convertissent en particules. Notons que les particules les plus toxiques sont fines, donc l'aérosol de pollution est souvent dangereux pour la santé humaine. Or la contamination de l'atmosphère par ce type d'aérosols devient générale.

V.2.2.2. Aérosol détritique

Il contient des particules métalliques (plomb, zinc, fer, cuivre, cadmium, vanadium, etc...). Et du carbone élémentaire dit **carbone suie**. Cet aérosol est directement émis sous forme solide. C'est le cas des débris de pneus, des poussières de charbon, des poussières émises par les incinérateurs de déchets, etc... Cet aérosol est plus grossier et souvent de taille supérieure au micron. Les aérosols transportent aussi de l'eau qui, lorsque le taux d'humidité augmente, se condense sur les particules. Celles-ci grossissent et forment des nuages ou des brouillards.

Par mouvement de convection, les particules quittent les basses couches de l'atmosphère, puis sont dispersées et transportées sur de longues distances. Ainsi on retrouve en Arctique et en Antarctique, des poussières provenant des régions industrielles. Cette faculté à se déplacer sur de longues distances est liée à la taille des particules. Plus elles sont fines, plus elles voyagent loin. Les particules inférieures à $0,1 \mu\text{m}$ peuvent faire le tour de la terre, tandis que les particules supérieures à $10 \mu\text{m}$ se déplacent rarement au-delà de 100 km, sauf lors de forts épisodes convectifs comme les vents de sable. Enfin le temps de résidence de l'aérosol dans l'atmosphère est court mais il dépend beaucoup de sa charge en eau.

V.3. Masse, taille et nombre des aérosols

Un aérosol est caractérisé par :

- La masse par unité de volume ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ;
- Le nombre de particules par unité de volume ($\text{nombre}\cdot\text{cm}^{-3}$) ;
- La distribution en taille (μm).

V.3.1. Données sur les aérosols

Tableau V.1 représente les types d'aérosols avec leurs concentrations.

Tableau V.1 : Les données sur les aérosols

Type d'aérosol	Concentration en masse ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Concentration en (nombre. cm^{-3})
Urbain	100	$10^5 - 10^6$
Terrestre	40	5000
Maritime	10	500
Polaire	1	25

V.3.2. Taille des aérosols

On considère toutes les particules comme sphériques ou assimilées à des sphères. Leur taille est définie par le diamètre aérodynamique moyen appelé D_p . Cette approximation est correcte pour des particules humides qui sont sphériques. Elle ne l'est pas pour des cristaux de glace par exemple ou des particules de combustion fraîchement émises. La taille des particules s'étale sur plusieurs ordres de grandeur : de $0,001 \mu\text{m}$ à $100 \mu\text{m}$.

On distingue trois classes de particules :

- $D_p < 0,1 \mu\text{m}$: fines particules ou noyaux de Aitken. Ces particules sont essentiellement dues à la conversion des gaz ;
- $0,1 < D_p < 2 \mu\text{m}$: les particules moyennes ou mode d'accumulation (les plus importantes en chimie atmosphérique). Comme le nom l'indique, les particules formées par conversion grossissent et s'accumulent.
- $D_p > 2 \mu\text{m}$: les grosses particules. Il s'agit de particules détritiques, de sable ou de particules très chargées en eau.

V.3.3. Masse des aérosols

On utilise deux types de fonctions pour décrire la relation entre la masse et la taille des aérosols :

- Fonction $\Delta M / d \log D_p$
- Fonction $\log \Delta M / \Delta D_p$

avec :

- ΔD_p la fourchette entre deux tailles de particules
- ΔM le nombre de particules entre deux tailles consécutives (exemple : nombre de particules de taille comprise entre 0,4 et 0,5 μm).

La fonction $\log \Delta M / \Delta D_p$ est présentée dans la **Figure V.1**, mais les deux types de courbe sont assez analogues.

La distribution en masse est souvent bimodale, c'est-à-dire qu'elle présente deux maximums :

- L'un pour les fines particules ;
- L'autre pour les grosses particules.

L'importance relative des deux modes diffère beaucoup d'un site à l'autre.

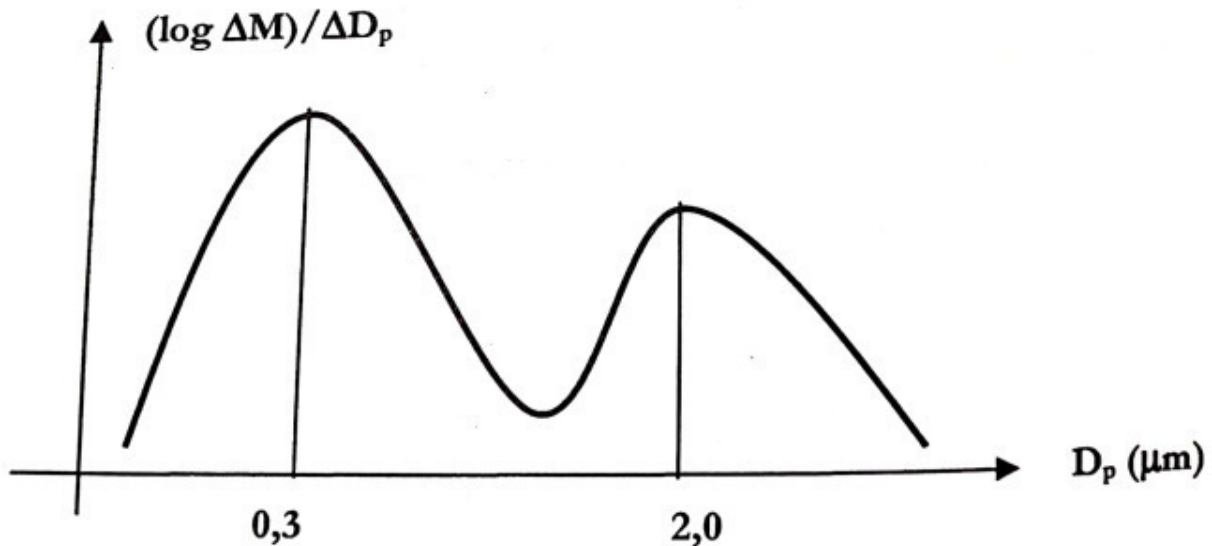


Figure V.1 : Distribution de la masse de l'aérosol en fonction de la taille

V.3.4. Nombre des aérosols

On utilise la fonction $(\log \Delta N) / \Delta D_p$ (voir **Figure V.2**) ou la fonction $\Delta N / d \log \Delta D_p$

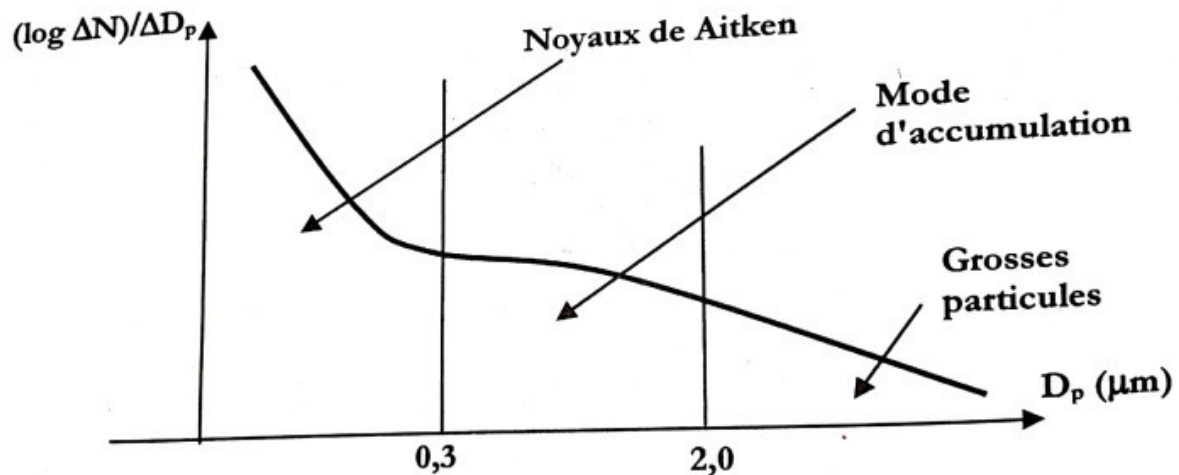


Figure V.2 : Distribution du nombre d'aérosols en fonction de la taille

La courbe du nombre d'aérosols est fortement décroissante car les très fines particules sont de loin les plus nombreuses. En revanche la masse est surtout due aux particules de masse élevée donc de grande taille, puisque la masse est proportionnelle au cube du diamètre D_p .

On observe donc deux maximums pour cette courbe (distribution bimodale). En première approximation la relation entre masse et nombre est la suivante :

$$M = \rho \cdot V \text{ où } \rho \text{ est la densité moyenne de particule, avec } V = (\pi/8 \cdot D_p^3) \cdot 4/3$$

En fait, les particules sont loin d'être toutes sphériques et on connaît mal la valeur de ρ . Donc le calcul de M à partir de V est rarement valable et, en pratique, on ne l'effectue pas.

V.4. Modes de formation des particules

Il existe trois modes de formation des particules :

- Nucléation des gaz ;
- Condensation des gaz à la surface de l'aérosol ;
- Coagulation d'aérosol.

V.4.1. Nucléation des gaz

Le mode principal de formation des aérosols est la nucléation de molécules de gaz formant des amas qui se solidifient ensuite. Ce mécanisme a lieu lorsque la pression de vapeur s'abaisse suffisamment. L'abondance Γ_1 d'un amas de particules est donnée par l'expression :

$\Gamma_1 = k \exp [- G_i / (kT)]$ avec :

- G_i : l'énergie libre de formation des amas
- k : la constante de Boltzman
- T : la température en °K.

G_i comprend deux termes :

- L'un lié à la pression réelle (p) et à la pression à la saturation (p_s) du gaz
- L'autre à la tension superficielle ∂ .

On a :

$G_i = -kT \cdot N_i \cdot \text{Log} (p / p_s) + 4 \partial \pi r_i^2$ avec :

- N_i : le nombre de particules formées
- r_i : le rayon de l'amas formé

→ si $p < p_s$, le premier terme est positif et G_i augmente avec le nombre de particule N_i .

→ Si $p > p_s$, l'énergie libre passe par un maximum pour un diamètre de particule optimal. Il y a une barrière de la nucléation. Après franchissement de cette barrière, la taille augmente de nouveau par les mécanismes décrits ci-dessous.

V.4.2. Condensation des gaz sur l'aérosol

La condensation est le dépôt, sous forme de vapeur, de manière gazeuse sur des particules déjà existantes, formées par le processus de nucléation. C'est un mode d'adsorption. Ce mécanisme est contrôlé par la loi cinétique des gaz pour les fines particules. Pour les grosses particules, c'est la diffusion qui contrôle le mécanisme. La charnière entre les deux mécanismes a lieu pour des particules voisines de 1 μm . La vitesse de formation Γ_2 de la particule est déterminée par le nombre de molécules de gaz condensables frappant l'aérosol préexistant.

On a : $\Gamma_2 = (N_c - N_s) \cdot \zeta(\text{Log } r_2) \cdot d(\text{Log } r_2)$ avec

- N_c et N_s le nombre de molécules condensables et celui à la saturation (système condensation / évaporation)
- $\zeta(\text{Log } r_2)$ la distribution en taille des particules de taille r_2

L'indice 1 se réfère à la molécule de gaz assimilée à une particule et l'indice 2 à la particule préexistante. Après intégration on a :

$$\Gamma_2 = [\pi v_1 r_2] / [1 + r_1 \cdot v_1] / 4 D_1 \cdot \Omega_1 \text{ avec :}$$

- r_1 : taille de la molécule de gaz
- v_1 : la vitesse de la molécule
- Ω_1 : le libre parcours moyen de cette molécule

Le temps disponible pour une collision entre une molécule de gaz et la particule préexistante est donnée par : $t = 4 / v_1 \cdot S_{\text{eff}}$, où S_{eff} est la section efficace de rencontre (probabilité au sens de la statistique quantique). Plus la vitesse initiale de la molécule de gaz est grande, plus court sera le temps de collision et donc plus efficace sera cette collision.

V.4.3. Coagulation

Enfin, dans un dernier processus, les particules se regroupent entre elles lors de collisions entre ces particules. Un choc entre deux particules 1 et 2 est donnée par :

$$Z = K(r_1, r_2) \cdot \zeta(r_1) \cdot \zeta(r_2) \cdot dr_1 \cdot dr_2 \text{ avec}$$

- $K(r_1, r_2)$ la fonction de coagulation
- $\zeta(r_1)$ et $\zeta(r_2)$ les fonctions de distribution de taille des particules 1 et 2

→ si le rayon des particules est très inférieur au libre parcours moyen Ω dans l'atmosphère ($\Omega = 6,5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$), K est donnée par la loi cinétique des gaz :

$$K(r_1, r_2) = \pi (r_1 + r_2)^2 \cdot (v_1^2 + v_2^2)^{1/2} \text{ avec :}$$

- $v_i = [8(kT / \pi) \cdot m_i]^{1/2}$

- k : la constante de Boltzmann
- m_i : la masse de la particule i de rayon r_i

→ Si le rayon est très supérieur au libre parcours moyen Ω , K est contrôlée par la diffusion des particules et :

$$K(r_1, r_2) = 4\pi(r_1 + r_2) \cdot (d_1 + d_2), \text{ avec}$$

d_1 et d_2 les constantes de diffusion.

En résumé, tout le long de son « histoire », la période augmente de taille. L'ensemble des mécanismes est regroupé sur la **Figure V.3**.

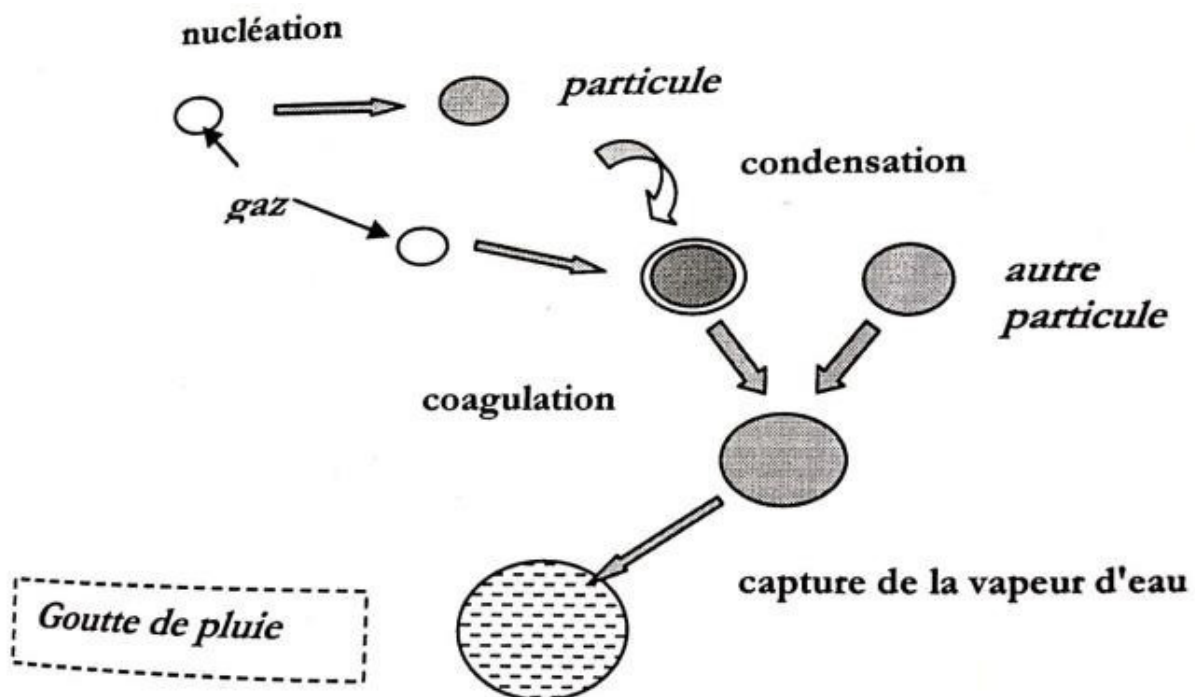


Figure V.3 : Evolution d'un aérosol atmosphérique

V.5. Interaction des aérosols avec la vapeur d'eau

Les aérosols capturent la vapeur d'eau pour donner les nuages. Dans ce cas on appelle les aérosols des noyaux de condensation de nuages (CCN). La formation des nuages est toujours initialisée par la présence de particules. L'accroissement de la pression de vapeur au contact de la surface d'une goutte et l'abaissement de la pression par augmentation de la concentration du soluté sont

deux phénomènes antagonistes conduisant à la formation des gouttes de pluie :

$$\text{Log} (p / p_s) = 2 \delta V_m / R.T. r_w + \text{Log} a_w \quad \text{avec :}$$

- p et p_s : les pressions de vapeur réelle et à la saturation
- δ : la tension superficielle ($7,4.10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$)
- r_w : le rayon de la goutte
- V_m : le volume molaire ($1,8.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$)
- a_w : l'activité de l'eau ($a_w = \gamma. [C_x]$ avec $[C_x]$ la concentration et $0 < \gamma < 1$).

L'évolution de la taille des particules, en fonction de l'humidité relative (HR), est donnée **Figure V.4**.

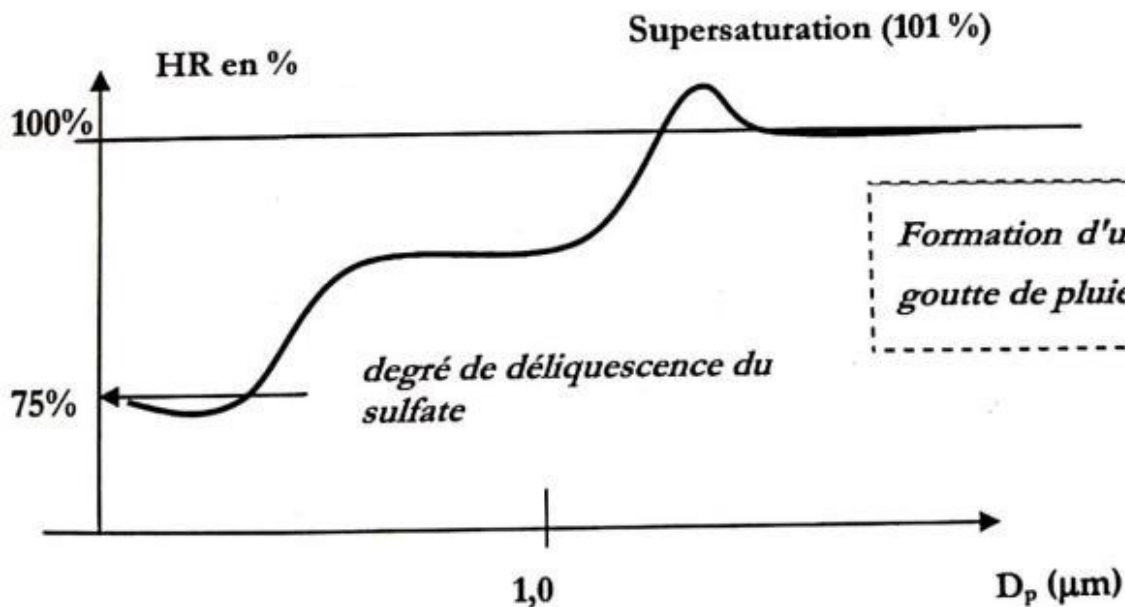


Figure V.4 : Formation des nuages par captation d'eau sur un aérosol (cas du sulfate)

L'exemple de la **Figure V.4** correspond à une particule essentiellement constituée de sulfate. Jusqu'à la déliquescence (75 %), la particule reste cristalline et n'augmente pas de taille. Puis celle-ci augmente brutalement par capture d'eau. Ensuite, en deux étapes, la particule grossit jusqu'à la supersaturation : c'est la formation du nuage. Tant qu'il y a de la vapeur d'eau, la particule continue à croître en taille. On dit que la particule est activée. Après un temps de séjour assez long, toutes les particules tendent à s'homogénéiser en taille et en humidité,

quelque soit la taille de la particule d'origine. Notons cependant qu'il est plus facile à une grosse particule de devenir active. C'est pourquoi les nuages se forment essentiellement sur les continents où les particules sont les grosses, en raison de l'abondance des particules terrigènes dont la taille est souvent supérieure à 1 μm .

V.6. Sources d'aérosols

V.6.1. Sources crustales

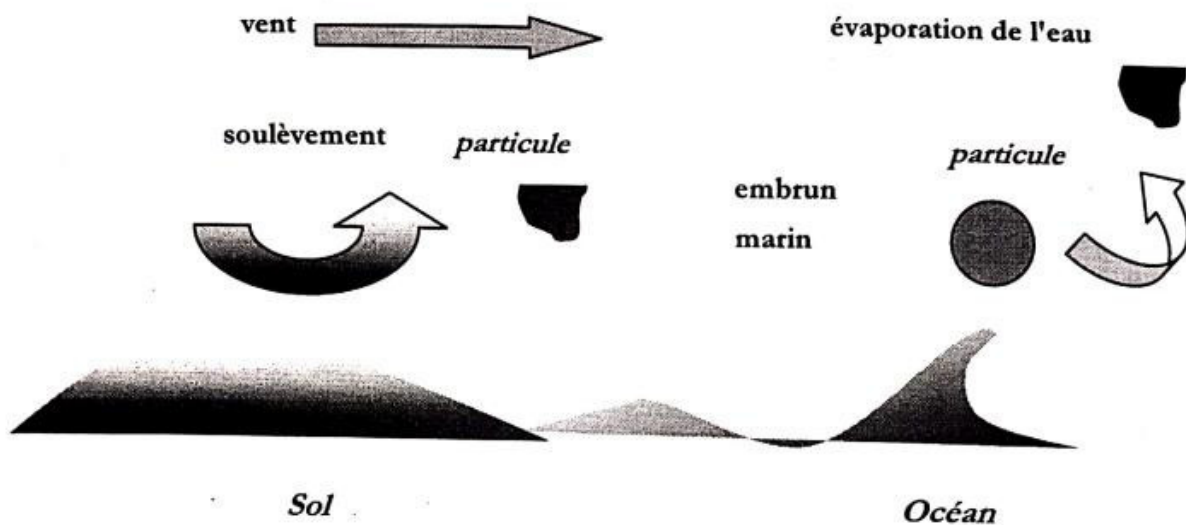
L'émission de poussières par l'érosion des sols est prépondérante dans le bilan des aérosols. Ces émissions dépendent de la vitesse du vent \mathbf{u} . On définit une vitesse minimale d'arrachement de la matière superficielle, dite vitesse de friction \mathbf{u}^* (vitesse seuil). Cette vitesse dépend de la nature du sol (sable, argile ou granit). Elle varie de 0,2 ms^{-1} à 10 ms^{-1} au-dessus de la vitesse de friction \mathbf{u}^* , la quantité Q de particules arrachées est :

$$Q = u^2 \cdot (u - u^*)$$

Donc proportionnelle au cube de la vitesse du vent. La distribution de ce type de particules est toujours monomodale et identique pour tous les types de sols. Elle est plus ou moins décalée vers les faibles ou fortes granulométries suivant la rugosité du sol. Elle se situe néanmoins plutôt dans le domaine des grosses particules (3 μm).

V.6.2. Sources marines

La production de l'aérosol marin est due aussi à l'effet du vent. Cet aérosol est produit par l'éclatement des bulles (*bubbling ou spray*) projetées dans l'air. Il est fabriqué préférentiellement dans les vagues déferlantes produites lorsque le vent dépasse 3 ms^{-1} . L'aérosol est chargé de sels de mer (voir **Figure V.5**). L'eau s'évapore pendant le transport et il reste un aérosol solide. Comme pour l'aérosol crustal, le processus est purement mécanique. L'énergie libre de surface est convertie en énergie cinétique. Le jet de gouttelettes est projeté de 1 à 15 cm au-dessus du niveau de la mer. Le nombre de gouttes issues du *bubbling* augmente avec la taille des bulles originelles. Une bulle de quelques mm peut conduire à la formation de plusieurs centaines de particules. La taille moyenne des particules formées est souvent supérieure au micron.



Pour H

Figure V.5 : Formation d'aérosols terrigènes et marins

V.6.3. Sources liées à la pollution (conversion gaz / particule)

La conversion gaz / particule (**G / P**) est la principale source d'aérosol de pollution. Elle se fait à partir des rejets gazeux des industries et des véhicules mais aussi lors de la combustion de la biomasse. Après le rejet des effluents, il peut se former des particules par réaction chimique de la phase gazeuse. Ces réactions sont très souvent des oxydations par les radicaux de l'atmosphère. C'est le cas de la conversion du SO_2 en sulfates. Le SO_2 gazeux sortant des cheminées est oxydé par le radical OH° . Puis, ces sulfates, par réaction avec l'ammoniac, sont partiellement neutralisés en sulfates d'ammonium.

Les conversions se produisent dans la gamme des noyaux de Aitken ($D_p = 0,01 \mu\text{m}$).

Après la conversion, il y a condensation des gaz sur les particules préexistantes. Le spectre de tailles de l'aérosol, ainsi formé, est assez étalé mais souvent centré vers $0,3 \mu\text{m}$.

Pour H_2SO_4 à 60 % d'humidité, le nombre de molécules formées est de $10^{10} \text{ molécules.cm}^{-3}$ et la vitesse de formation est de $10^2 \text{ molécules.cm}^{-3} .\text{s}^{-1}$. Il faut donc une production constante d'acide sulfurique pour former des aérosols. C'est exactement ce qui se passe dans les panaches de fumées urbains.

V.6.4. Mélange d'aérosols

Globalement l'aérosol naturel est assez gros et l'aérosol de pollution est plutôt fin.

V.6.4.1. En milieu urbain

Il y a présence simultanée d'aérosols de pollution fin, d'aérosols naturels grossiers et d'aérosols détritiques (ciment, morceau de pneus, etc...). L'aérosol présente une distribution granulométrique bimodale ou trimodale (2 ou 3 maximal) (voir **Figure V.6**). La surface sous les courbes représente les parts respectives des différents types d'aérosols.

V.6.4.2. En milieu rural

On a toujours une distribution bimodale.

V.6.4.3. En milieu peu pollué (océanique ou polaire)

On retrouve souvent une distribution monomodale.

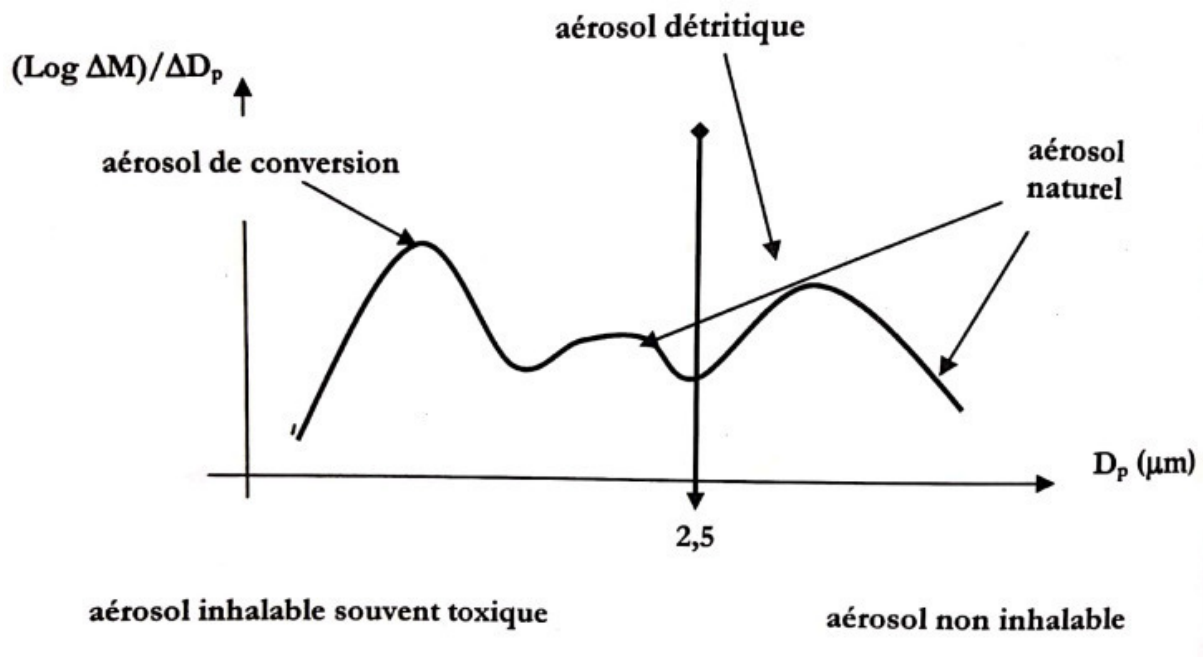


Figure V.6 : Exemple d'un mélange d'aérosols naturel et urbain

V.6.5. Répartition des sources d'aérosol

La place de l'aérosol de combustion de biomasse « feux de forêt et savane » est délicate car ces feux peuvent être naturels ou provoqués par l'homme. La masse totale d'aérosols sur la planète est d'environ 2400 Tg dont 410 Tg sont anthropogéniques (pollution) (voir **Tableau V.2**).

Tableau V.2 : Types d'aérosol en fonction de la masse dans l'atmosphère planétaire en Tg

<i>Type d'aérosol</i>	<i>Masse dans l'atmosphère planétaire en Tg</i>
<u>Aérosols naturels</u>	
Sels de mer	1000
Erosion des roches	500
Volcans	50
Sulfates naturels	250
Nitrates naturels	75
Hydrocarbures (terpènes)	75
<u>Feux de forêts et savane</u>	100
<u>Aérosols de pollution</u>	
Sulfates de pollution	220
Nitrates de pollution	40
Hydrocarbures de pollution	50
Processus industriels	100

Dans cette fraction, 20 % des émissions sont directement particulaires, tandis que 80 % résultent de conversions gaz-particules, accompagnées souvent d'oxydation. C'est le cas des sulfates qui constituent la part prépondérante de l'aérosol.

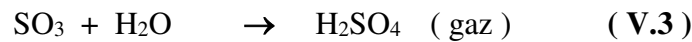
V.7. Production photochimique d'aérosols- aérosols secondaires

Les vitesses de formation des aérosols sont beaucoup plus lentes dans l'obscurité qu'à la lumière, parce qu'il n'y a pas d'oxydation photochimique favorisant l'abaissement de la pression de vapeur saturante. Les phénomènes photochimiques de formation des particules se superposent donc aux mécanismes physiques décrits précédemment (voir **Figure V.7**).

V.7.1. Formation des sulfates

C'est le cas de la conversion du SO₂ gazeux en sulfates :

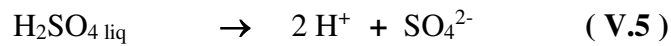




Après formation de l'acide sulfurique gazeux, celui-ci se dissout dans l'eau atmosphérique



Enfin, il y a dissociation :



(ces mécanismes se réalisent le plus souvent en phase hétérogène).

Enfin, il y a neutralisation par les cations ammonium ou sodium pour donner des sulfates d'ammonium ou de sodium : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou Na_2SO_4 .

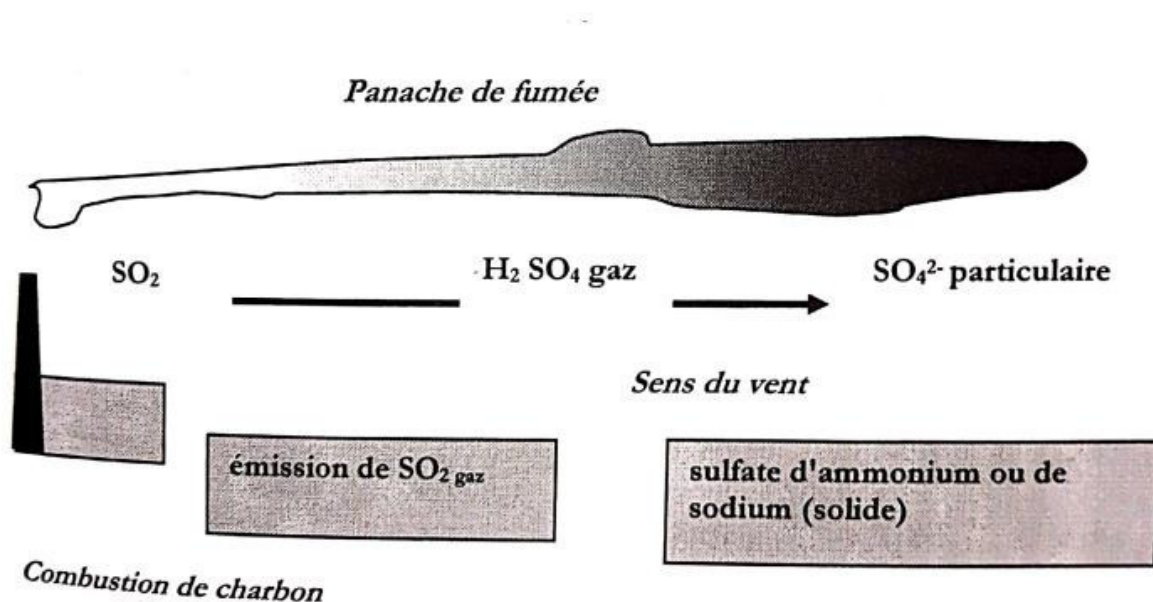
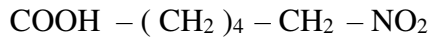
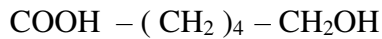
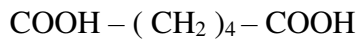


Figure V.7 : Formation des sulfates en milieu urbain

V.7.2. Formation de la matière organique particulaire

À côté de cette réaction avec SO_2 , il peut aussi se former des aérosols à partir de composés organiques tels que les alcènes, les diènes ou les cycloalcènes, possédant 5 ou 6 atomes de carbone. Les produits d'oxydation sont des diacides, des ketoacides ou des dialdéhydes.

Ainsi l'**acide adipique** et ses dérivés sont formés à partir des hydrocarbures en C_6 tel que l'hexane C_6H_{14} :



Le **cyclohexène** donne des aérosols avec l’ozone. Il se forme un acide aldéhydique aromatique particulaire. Les terpènes naturels donnent aussi des aérosols à l’issue de réactions complexes avec l’ozone. Il se forme une multitude de produits dioxygénés et trioxygénés. Tous ces composés oxygénés particuliers de même que les sulfates et les nitrates s’accumulent dans l’atmosphère. Ils sont ensuite lessivés par les pluies et les neiges, passent dans les sols et les eaux de surface et modifient ainsi les cycles naturels de ceux-ci par acidification principalement.

V.8. Composition chimique de l’aérosol

L’aérosol est constitué de trois fractions (voir **Figure V.8**) :

- Minérale soluble ;
- Minérale insoluble ;
- Carbonée (carbone suie et organique).

La répartition des trois fractions diffère de façon importante suivant la taille des particules. Ainsi la fraction insoluble dans l’eau augmente régulièrement en importance quand la taille de la particule augmente. La fraction soluble diminue quand la taille augmente. La fraction soluble dans les solvants organiques reste approximativement constante (20 à 25 %).

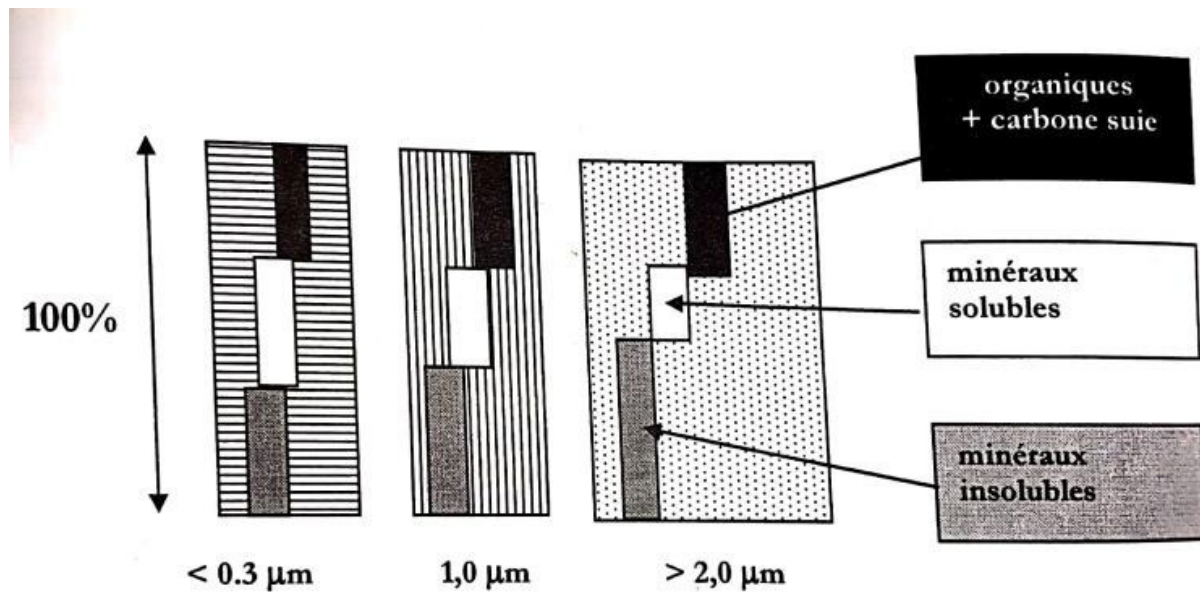


Figure V.8 : Répartition des familles chimiques en fonction de la taille de l'aérosol

V.8.1. Fraction inorganique ou minérale

V.8.1.1. Composition chimique

Une composition chimique typique est la suivante (voir **Tableau V.3**) :

Tableau V.3 : Composition chimique typique de l'aérosol

Espèce	Masse en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
SO_4^{2-}	16,7
NO_3^-	9,7
$\text{Cl}^- + \text{Br}^-$	1,3
NH_4^+	6,9
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	4
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	1,4
Al	6,4
Si	21,1
Fe	3,8
Pour une concentration totale d'aérosol de $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	

Ces éléments peuvent représenter jusqu'à 95 % de la fraction minérale de l'aérosol. L'aérosol varie beaucoup en concentration suivant la proximité plus ou moins grande des sources, mais sa composition relative varie assez peu. On retrouve toujours :

- Les espèces présentes dans les sels de mer : sodium, ammonium, sulfate et chlore ;

- Les espèces crustales : fer et manganèse sous forme d'oxydes et aluminium et silicium sous forme d'aluminosilicates $Al_x Si_y Mg_z O_k$
- Du carbone suie.

Le reste est constitué d'aérosol de conversion G / P (composante organique et inorganique) et de métaux. En termes de masse, la composante de pollution n'est pas prépondérante, mais en termes de toxicologie, les composés issus de la conversion G / P sont souvent toxiques et présentent un danger pour la santé, au contraire de l'aérosol naturel.

V.8.1.2. pH acide des aérosols

L'anion principal de pollution est le sulfate dont la distribution granulométrique est dans le domaine accumulatif, centré sur $0,3 \mu\text{m}$. L'ammonium est le cation le plus souvent associé aux sulfates. La neutralisation des sulfates par NH_4^+ n'est que de 80 % seulement (voir **Figure V.9**). Il reste donc 20 % de la balance ionique en faveur des anions (excès de charges négatives). Comme un aérosol est toujours électriquement neutre, ce déficit est compensé par les ions H^+ . En conséquence, le pH des aérosols liquides donc des pluies est toujours acide. Le pH des pluies est compris entre 4,5 et 6 et le pH des neiges est 4, en moyenne. Ceci renforce le caractère acide des pluies.

$$[\text{équivalents anions}] = [\text{équivalents cations}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

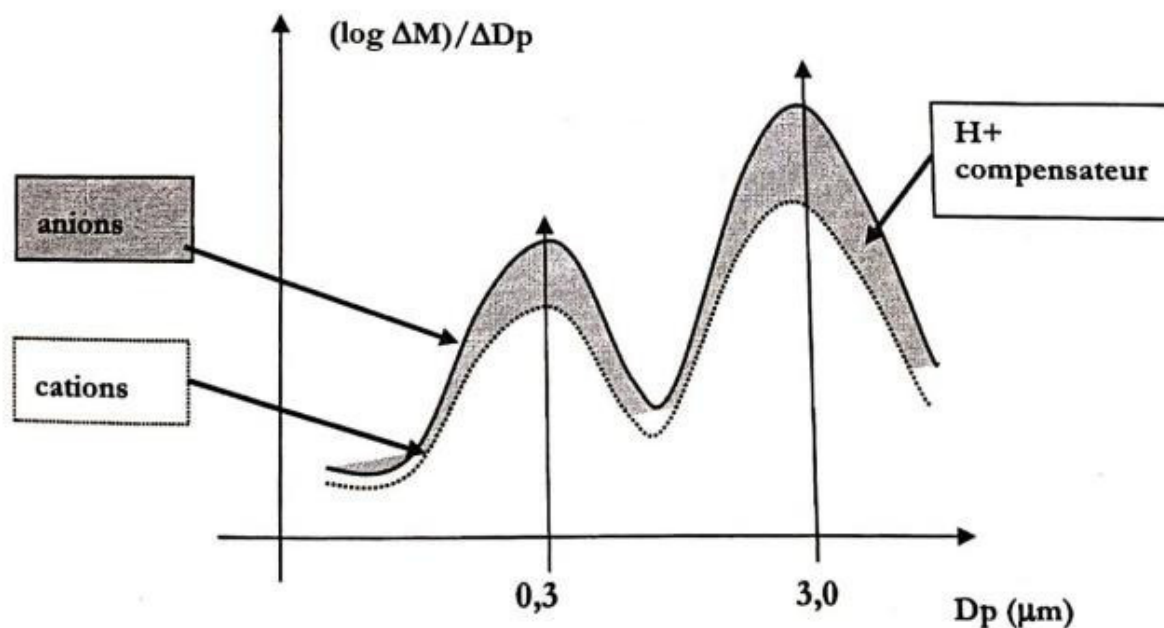


Figure V.9 : Excès d'anions par rapport aux cations dans les aérosols

V.8.1.3. Exemples de composition chimique

V.8.1.3.1. Aérosol marin

- Anions : prédominance de SO_4^{2-} et de Cl^-
- Cations : prédominance de Na^+
- Balance ionique quasi équilibré \rightarrow pH des pluies très peu acide (6,8)

V.8.1.3.2. Aérosol rural

- Prédominance d'éléments non ionisés : Al et Si
- Anions : SO_4^{2-} , Cl^- et NO_3^-
- Cations : Ca^{2+} , K^+ , Fe^{3+} et NH_4^+ (provenant de NH_3)
- Balance ionique presque équilibrée \rightarrow pH des pluies peu acide (6,2 à 6,5)

V.8.1.3.3. Aérosol urbain

- Anions : prédominance de SO_4^{2-} et NO_3^-
- Cations : plus faible présence d'ions X^+ et Y^{++}
- Balance ionique déséquilibrée \rightarrow pH des pluies acide (5,5 pour les pluies et 4 pour les neiges).

V.8.1.4. Facteurs d'enrichissement

On détermine un facteur d'enrichissement Φ , pour l'élément X, par rapport à un élément de référence R, dans deux aérosols :

- L'aérosol à mesurer
- Une source pure telle que le sel de mer, le sable, le ciment, les mâchefers, etc.

Φ est donc un ratio de deux ratios : $\Phi (X) = (X / R)_{\text{aérosol}} / (X / R)_{\text{source pure}}$

Où X se rapporte à l'élément que l'on mesure et R à l'élément pris comme référence.

Les éléments de référence sont :

- Na^+ pour le sel de mer ;
- Al pour l'aérosol crustal ;

- Ca^{2+} pour les matériaux de construction ;
- N (dans NH_4^+) pour les feux de biomasse ou K^+ ;
- Fe^{3+} ou Ca^{2+} pour les industries métalliques ;
- V pour les industries du pétrole ;
- S pour la source anthropogénique prise globalement.

Ainsi, en prenant l'aluminium (Al) présent dans le sable comme référence R de source crustale, on cherche à déterminer l'origine du plomb dans un aérosol X.

On détermine :

- $(\text{Pb} / \text{Al})_X$ dans l'aérosol étudié
- $(\text{Pb} / \text{Al})_R$ dans le sable de référence

Et on calcule $\Phi = [(\text{Pb} / \text{Al})_X] / (\text{Pb} / \text{Al})_R$.

Plus Φ est élevé, plus la pollution par le plomb est importante.

V.8.1.5. Exemple de facteurs d'enrichissement

Tableau V.4 représente exemple de facteurs d'enrichissement des éléments.

Tableau V.5 : les facteurs d'enrichissement Φ des éléments avec les sources de pollution probable

Elément	Φ (en %)	Source de pollution probable
Al	100	Référence crustale (argile)
Si	80	
Si	140	Apport de la métallurgie
Ca	200	Apport des cimenteries
Mg	35	
Na	55	Appauvrissement en apport marin
K	120	Apport des feux de végétation
Ti	150	
Mn	200	Apport des industries
V	500	Apport des fuels lourds (centrale EDF)

Les Φ importants pour le Fe, Mn ou Ca, montrent une signature anthropogénique due à des industries métallurgiques et à des cimenteries. Le vanadium a un Φ élevé, signalant

l'importance des industries productrices d'énergie. En revanche le sodium a un Φ fortement abaissé en raison de l'éloignement de la mer. Les éléments crustaux comme le silicium ont des Φ proches de 100, montrant que cet aérosol urbain est un mélange d'aérosol de pollution et d'aérosol provenant de l'érosion des sols. Le Φ de 120 pour le potassium montre, qu'en plus de la source crustal, l'aérosol collecté comporte une composante due aux feux de végétation ou à des engrais riches en potassium.

V.8.2. Fabrication organique

On distingue cinq groupes de composés :

- Les aliphatiques : 56 % (en moyenne)
- Les aromatiques : 36 % (en moyenne)
- Les composés : 4 % (en moyenne)
- Les composés : 2 % (en moyenne)
- Les composés : 2 % (en moyenne)

V.8.2.1. Les composés organiques fonctionnalisés

Ce critère de sélection est basé sur les méthodes d'analyse essentiellement chromatographiques. Les concentrations varient beaucoup, mais le profil de composition varie assez peu. La concentration moyenne est de $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ mais peut atteindre $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en milieu pollué. La concentration de fond assez uniforme ($0,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Elle est due aux sources d'hydrocarbures en milieu naturel.

On peut quantifier l'apport continental dans l'aérosol de fond, en déterminant le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans l'aérosol. Dans l'aérosol naturel de fond il est de 2,1 % et de 2,6 % dans l'aérosol de pollution. Suivant la valeur de ce rapport toujours compris entre ces deux valeurs extrêmes on peut déterminer la proportion de chaque type d'aérosol. Ainsi, pour un aérosol collecté dans l'est de France, le ratio est 2,5 %, montrant ainsi la prédominance de l'aérosol de pollution (voir **Tableau V.6**).

Tableau V.6 : Composition moyenne de l'aérosol organique en milieu continental

Famille	Concentration en ng.m ⁻³
Alcanes	50 – 150
HAP	10
Alcools	200 – 520
Esters	20
Formaldéhyde polymérisé	40
Acides monocarboxyliques	150 – 400
Acides dicarboxyliques	30 – 100
Total	Environ 1200 ng.m ⁻³ soit 1,2 µg.m ⁻³

Comme la concentration moyenne de l'aérosol continental est de 40 µg.m⁻³, on constate que la fraction organique identifiée est faible : $1,2 / 40 = 0,03$ soit 3 %. En fait cette fraction organique est plus importante car de nombreux composés ne sont pas identifiés. Certains auteurs pensent qu'elle atteint 10 % en moyenne.

L'**aérosol organique de pollution** est essentiellement constitué d'alcanes, d'esters, de phtalates, d'acides monocarboxyliques et dicarboxyliques et de HAP, les résidus pétroliers et les produits détritiques, provenant, par exemple, de l'érosion des pneus sur les routes, constituent aussi une part importante de l'aérosol urbain.

L'**aérosol organique naturel** provient des plantes (émission sous forme de cires). Il s'agit essentiellement de sesqui et de diterpénoides formés pour les premiers à partir du cadinane et pour les seconds de l'abietane. L'aérosol naturel contient aussi beaucoup d'acides et d'esters gras dans la gamme C₁₂ – C₃₆ avec deux maximums en C₁₆ (acide palmitique) et en C₂₄.

V.8.2.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Une attention particulière doit être portée à cette famille de composés très minoritaires en masse dans l'aérosol atmosphérique, mais qui présente de réels dangers pour la santé humaine. En effet, les HAP sont produits lors de :

- Toute combustion de combustibles fossiles : essence, diesel, charbon, fioul, etc...
- Toute combustion de la biomasse : feux de forêts, feux de savane et même "barbecue".

On les trouve aussi dans la fumée de tabac. Chimiquement ils sont constitués de 3 à 7 cycles aromatiques accolés (condensés) (voir **Tableau V.7**).

Tableau V.7 : Présentation les HAP majoritairement associés aux diverses sources de combustion

<i>HAP</i>	<i>Appellation</i>	<i>Fioul</i>	<i>Biomasse</i>	<i>Diesel</i>	<i>Essence</i>
Fluoranthène	FLA	X	-	-	-
Pyrène	PYR	X	X	-	-
Benzo(a)anthracène	BaA	-	-	-	-
Chrysène	CHR	-	X	-	-
Benzo(b et k)fluoranthènes	BbF + BkF	-	-	X	-
Benzo(a)pyrène	BaP	-	-	-	-
Benzo(ghi)pérylène	BghiP	-	-	-	X
Indenopyrène	InP	-	-	-	X
Coronène	COR	-	X	-	X

Lorsque le HAP possède une région " bay ", le composé métabolisé dans le corps humain est mutagène et souvent fortement cancérigène. Ce type de composé, très lié à la vie moderne, est cause de nombreux cancers. Les cancers du poumon pourraient être évités par la volonté des fumeurs. Mais le risque environnemental aussi est très grand, d'autant que ce type de composés n'est pas seulement présent dans l'air. Les HAP sont présents partout : dans l'eau, dans les sédiments et même dans les aliments. Un exemple récent de forte immission de HAP dans notre environnement est lié au naufrage du pétrolier ERIKA.

V.9. Structure probable de l'aérosol

L'aérosol serait (mais aucune preuve définitive n'existe) constitué d'un cœur formé de carbone suie (carbone type graphite), d'oxydes métalliques et d'aluminosilicates. Autour de ce cœur, il y aurait une couche de composés organiques fonctionnalisés, plus ou moins mélangés à des électrolytes tels que les sulfates. Ces dépôts de surface seraient recouverts par de l'eau atmosphérique qui viendrait s'adsorber à la surface, conduisant ainsi à une augmentation de la taille de la particule (voir **Figure V.10**).

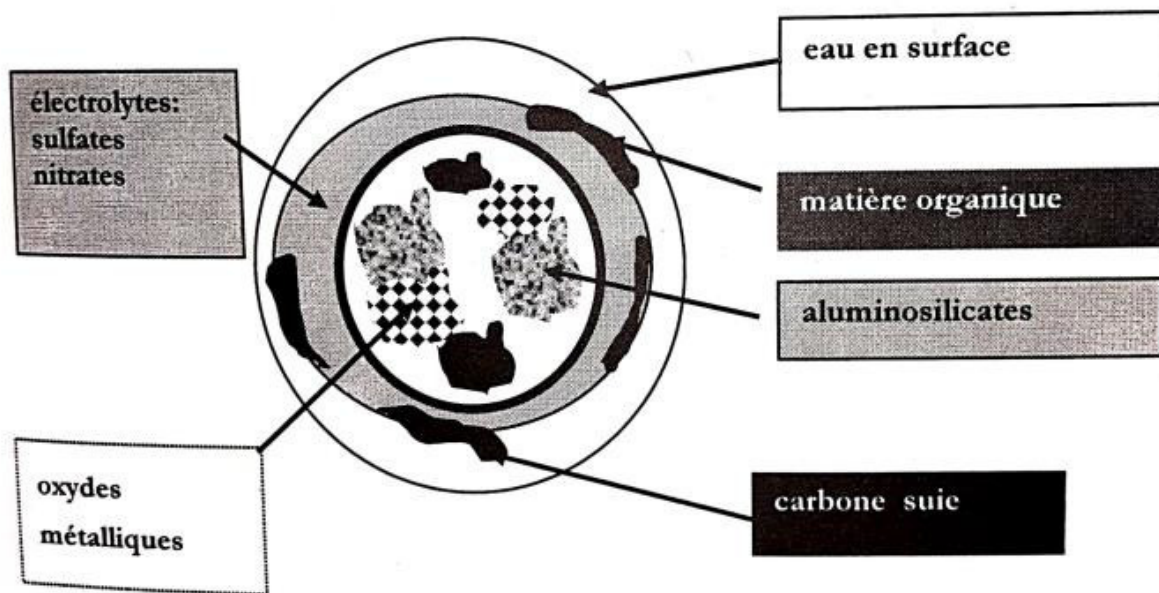


Figure V.10 : Structure probable de l'aérosol

V.10. Temps de résidence de l'aérosol

La détermination du temps de résidence de l'aérosol nécessite la connaissance des modes d'abatement de celui-ci vers le sol et de la quantité totale G d'aérosol dans l'atmosphère, elle-même déterminée par la distribution verticale des concentrations d'aérosols dans l'air.

V.10.1. Modes d'abatement de l'aérosol

Les aérosols ne restent pas longtemps dans l'atmosphère car ils se redéposent au sol par des phénomènes d'abatement. Il existe deux modes d'abatement des aérosols vers la surface de la terre :

- Le **dépôt** sec par gravitation ;
- Le **dépôt humide**. Celui-ci à deux composantes ;
- **Lessivage (wash out)**. Ce mode d'abatement est mécanique. La particule entraînée vers le sol par les gouttes de pluie.

- **Dissolution (*rain out*)**. La matière chimique est dissoute dans la goutte de pluie, directement dans le nuage.

Suivant les régions du globe, l'un ou l'autre de ces phénomènes prédomine :

- En Europe et en zone polaire, dépôt humide prédomine ;
- En zone continentale Afrique, Asie et Amérique, le dépôt sec prédomine.

V.10.2. Transport des aérosols à longue distance

Le transport des aérosols est peu fréquent entre les Amériques et l'Europe. En revanche, il est possible d'Europe vers l'Asie et d'Asie vers le pôle Nord. Ce dernier axe de transport est bien connu depuis « Tchernobyl ». En région montagneuse, le dépôt humide prédomine toujours. Ainsi, dans les Alpes, il permet l'apport de sels marins en provenance de l'Atlantique et l'apport d'aérosol désertique en provenance du Sahara. Ce dernier phénomène est connu depuis l'Antiquité : ce sont « les pluies rouges ». Ces divers apports sont bénéfiques car ils améliorent la qualité des sols.

V.11. Distribution verticale de l'aérosol

La distribution verticale de la concentration d'aérosols montre une décroissance régulière avec l'altitude puis, à la base de la tropopause, elle présente un maximum suivi d'une légère augmentation dans la stratosphère (voir **Figure V.11**).

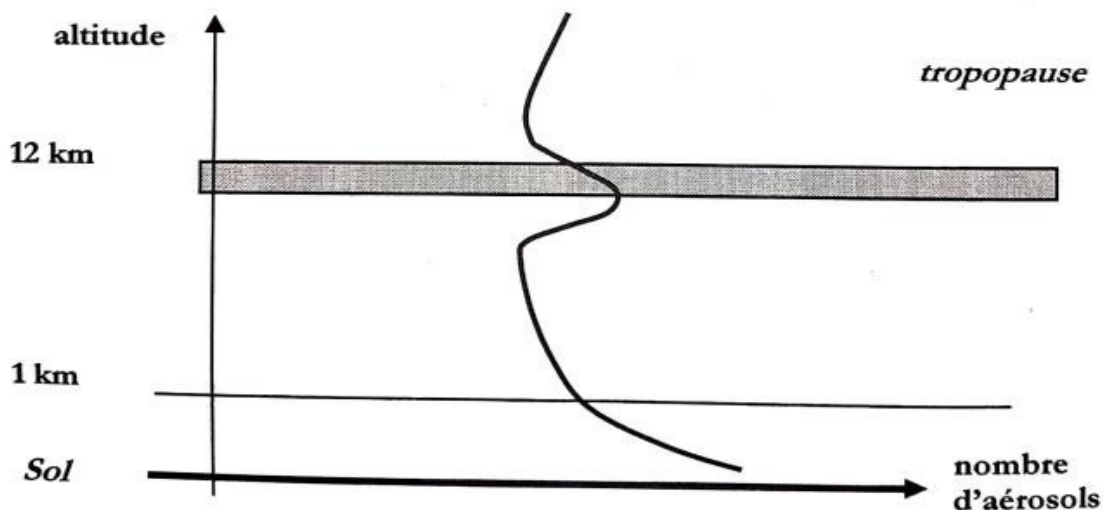


Figure V.11 : Profil des concentrations d'aérosols avec l'altitude

Un modèle simple de distribution de l'aérosol dans la troposphère est le suivant :

Aérosol continental :

$$C_{\text{cont}} = C_1^0 \exp(-z/h_1) + C_2^0 \exp(-z/h_2) \text{ avec } h_1 = 1 \text{ km}$$

Aérosol marin :

$$C_{\text{cont}} = C_2^0 \exp(-z/h_2) + C_3^0 \exp(-z/h_3) \text{ avec } h_2 = 9 \text{ km}$$

Les valeurs des C^0 sont : $C_1^0 = 45 \mu\text{g.m}^{-3}$ $C_2^0 = 1 \mu\text{g.m}^{-3}$ $C_3^0 = 10 \mu\text{g.m}^{-3}$

z est l'altitude dans la troposphère (comprise entre 0 et 12 km).

Dans la colonne d'air, on a en moyenne :

$$C_{\text{aéro}} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}$$

Le volume de la colonne d'air est défini par une surface de 1 m^2 au sol et par la hauteur de la couche de mélange.

Pour l'ensemble de la planète, $G_{\text{aéro}} = 2400 \text{ Tg}$. Le flux annuel de production d'aérosols est proche de : $F_{\text{aéro}} = 40\,000 \text{ Tg. an}^{-1}$

On peut donc évaluer le temps de résidence moyen de l'aérosol par l'expression habituelle :

$$T = G_{\text{aéro}} / F_{\text{aéro}} = 2400 / 40000 = 0,06 \text{ ans soit } 22 \text{ jours}$$

Il existe une autre méthode pour déterminer le temps de résidence des aérosols. C'est la mesure du radon particulaire Rn qui un élément radioactif d'origine naturelle (sols). Il se désintègre en bismuth Bi et en plomb Pb. Connaissant les temps de demi-vie des divers intermédiaires radioactifs de filiation de la désintégration du Rn, on évalue le temps de résidence de l'aérosol à 10 jours.

Globalement on considère que le temps de résidence moyen de l'aérosol est de l'ordre de **deux semaines**.

V.12. Impact des aérosols sur le climat

Les aérosols modifient le climat en :

- Changent les propriétés radiatives de l'aérosol (effet direct) ;
- Modifiant la capacité à fixer l'eau atmosphérique (effet indirect).

Les aérosols modifient l'Albedo terrestre, par leur couleur. Un aérosol carboné se comporte comme un " corps noir " au sens de la thermodynamique, alors que les poussières terrigènes sont plutôt blanches et réfléchissent la lumière solaire. Par ailleurs, les composés présents dans ou à la surface de l'aérosol peuvent être solubles. Certains sont très solubles comme les sulfates ou les nitrates (composés hydrosolubles). D'autres sont moyennement solubles comme les acides organiques (composés hydrophiles). Enfin d'autres, comme les HAP, sont totalement insolubles (composés hydrophobes). Les premiers confèrent à l'aérosol un comportement de noyaux de condensation de nuages (CCN). En revanche les derniers, en ne captant pas l'eau atmosphérique, défavorisent la formation des nuages.

V.12.1. Les aérosols diffusent et absorbent le rayonnement solaire (Effet direct)

Les aérosols modifient le climat de plusieurs manières. Tout d'abord, ils diffusent et absorbent le rayonnement solaire, ce qui modifie le bilan radiatif de la planète. Cet effet est connu sous le nom d'effet direct des aérosols et se produit principalement en l'absence de nuages. La diffusion par les aérosols dévie le rayonnement solaire dans toutes les directions. Une partie de ce rayonnement est renvoyée vers le haut, ce qui rend la planète plus réfléchissante vue de l'espace et entraîne un refroidissement du climat. En revanche, l'absorption du rayonnement solaire par les aérosols rend la planète plus sombre et conduit donc à un réchauffement du climat.

Tous les aérosols diffusent et absorbent à la fois le rayonnement solaire mais dans des proportions qui varient beaucoup. Les aérosols de sulfates, qui se forment suite aux émissions de soufre engendrées par la combustion de charbon et de pétrole, sont particulièrement diffusants, alors que les suies, qui proviennent des combustions incomplètes, sont très absorbantes (voir **Figure V.12**).

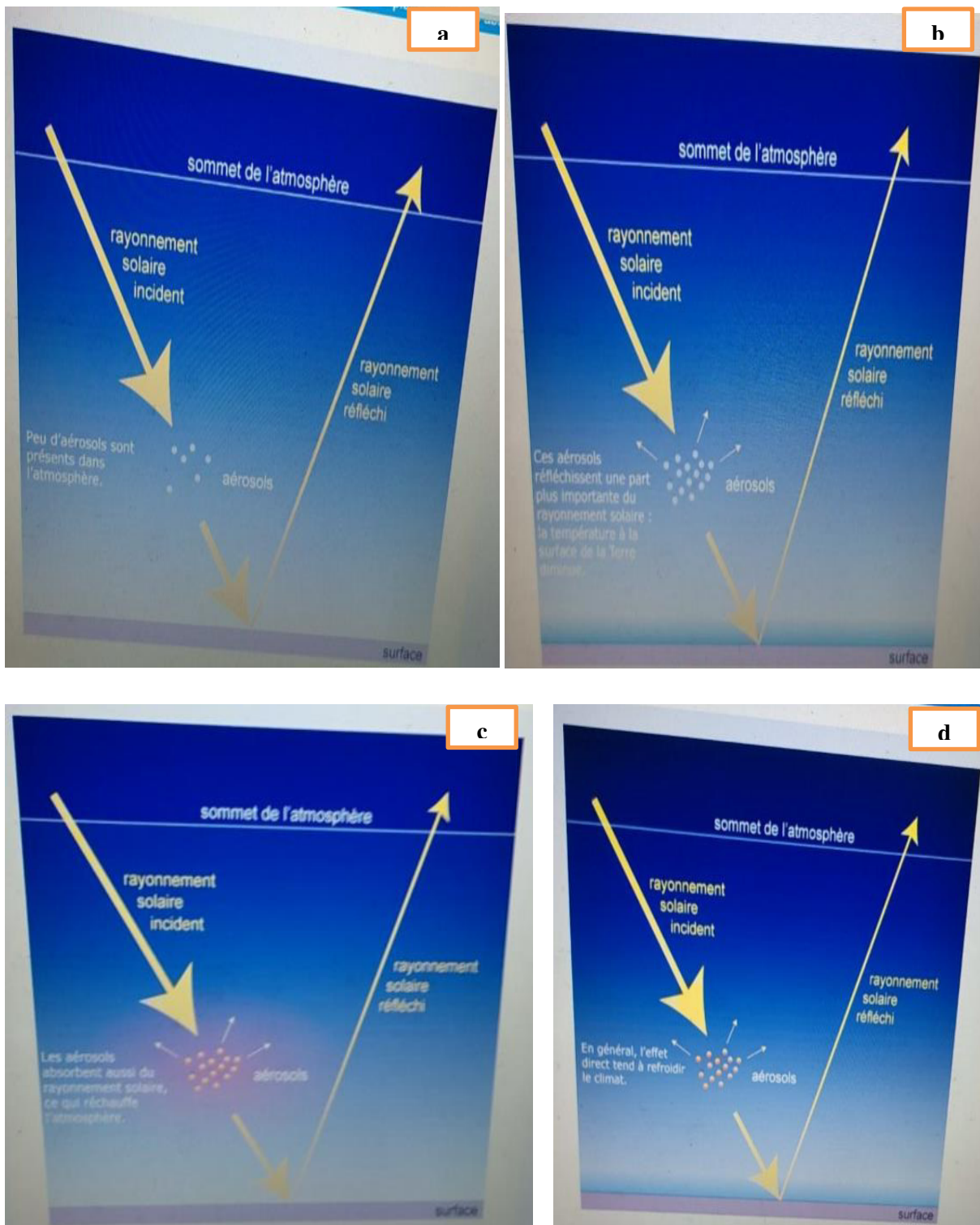


Figure V.12 : L'effet direct des aérosols sur le climat

Qui du refroidissement ou du réchauffement l'emporte dépend des propriétés optiques de l'aérosol et des conditions environnantes. De nombreuses observations et des études de

modélisation permettent de quantifier l'effet direct des aérosols naturels et anthropiques. Même si des incertitudes subsistent, on pense que les aérosols anthropiques ont contribué à refroidir le climat par leur effet direct depuis le début de l'ère industrielle¹. Une des zones d'ombre qui demeure concerne la répartition verticale des aérosols absorbants, qui est difficile à mesurer, et qui induit une réponse spécifique de la couverture nuageuse. L'effet des aérosols absorbants sur les nuages est parfois appelé effet semi-direct.

Comme les aérosols sont distribués de manière très inhomogène dans l'atmosphère, en raison de leur courte durée de vie, ils peuvent refroidir le climat à certains endroits, le réchauffer à d'autres et induire des modifications subtiles des courants atmosphériques et des précipitations. Ces effets sont difficiles à observer et à modéliser, compte-tenu de la grande variabilité du climat, mais plusieurs études prédisent, par exemple, des modifications du positionnement et de l'intensité des moussons dues aux aérosols anthropiques (**Figure V.12**).

V.12.2. Les effets indirects des aérosols sur les nuages

Les aérosols peuvent aussi servir de noyaux de condensation ou de glaciation pour la formation de gouttelettes d'eau nuageuse et de cristaux de glace. Comme il existe toujours des noyaux de condensation dans l'atmosphère, la formation des nuages est avant tout contrôlée par des processus dynamiques mais les aérosols peuvent avoir un effet sur les propriétés microphysiques des nuages, comme le nombre et la taille des gouttelettes d'eau.

Des concentrations plus importantes en aérosols tendent à produire des nuages d'eau liquide avec des gouttelettes plus petites et plus nombreuses. Cet effet ainsi que d'autres plus compliqués, que l'on appelle collectivement les effets indirects des aérosols sur les nuages, modifient les propriétés des nuages et la quantité de rayonnement que ceux-ci renvoient vers l'espace. Les effets indirects modifient aussi les propriétés des nuages de glace et les nuages dits mixtes qui contiennent de l'eau à la fois sous forme liquide et de glace. Quantifier ces effets indirects est plus difficile que pour l'effet direct mais les études existantes suggèrent que les effets indirects contribuent aussi à refroidir le climat (voir **Figure V.13** et **Figure V.14**).



Figure V.13 : L'effet semi-direct des aérosols sur les nuages

Exercices**Exercice 1 :**

D'après le tableau suivant calculer la distribution, exprimée en $(\log M / \Delta D_p)$ de la masse de particules en admettant que les particules sont strictement sphérique et que leur densité est de 1,5.

Taille en μm	0,3	0,4	0,55	0,7	1	1,3	1,6	2
Nombre en particules.dm⁻³	245000	44000	7500	1800	1320	1085	898	685
Taille	2,5	3	3,5	4	5	6,5	8	
Nombre	488	255	140	84	42	27	14	

Réponse :

- a) Calculer d'abord Δn entre deux classes consécutives de taille particule.

Exemple : entre 0,3 et 0,4 μm , il y a $\Delta N = 245000 + 44000 = 210000$ particules.dm⁻³

- b) Calculer le nombre de particules rapportées à la fourchette de taille entre 0,3 et 0,4 μm (fourchette de 0,1 μm), N est = $210000 / 0,1 = 2,1 \cdot 10^6$ part.dm³ soit $N = 2,1 \cdot 10^9$ part.m³

- c) Calculer le volume d'une particule de diamètre moyen D_{moy} avec D_{moy} la moyenne arithmétique entre deux tailles consécutives. Ainsi, entre 0,3 et 0,4 μm donc pour $D_{\text{moy}} = 0,35$ μm , le rayon est $R = 0,175$ μm et $V = (4/3) \cdot \pi \cdot (0,175)^3$ μm^3 soit :
- $$V = 4,18 \cdot 0,00536 \cdot 10^{-18} = 0,022 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3$$

- d) Calculer la masse d'une particule de rayon R et de masse volumique ρ

$$m = \rho \cdot V = 1,5 \cdot 0,022 \cdot 10^{-18} = 0,034 \cdot 10^{-18} \text{ kg}$$

- e) La masse totale des particules entre 0,3 et 0,4 μm est

$$M = m \cdot N = 0,034 \cdot 10^{-18} \cdot 2,1 \cdot 10^9 = 0,071 \cdot 10^{-9} \text{ kg}$$

On répète le calcul pour chaque classe de particules et enfin on trace le graphe $M = f(D_{\text{moy}})$ ou $\text{Log } M = f(D_{\text{moy}})$

Exercice 2 :

On calcule les facteurs d'enrichissement Φ d'un aérosol afin de déterminer l'importance relative des sources de particules. La source de référence est l'aérosol marin dont la composition est la suivante (pour 1 mg d'aérosol).

Na^+	$300 \mu\text{g.m}^{-3}$	SO_4^{2-}	$147 \mu\text{g.m}^{-3}$	NH_4^+	$58 \mu\text{g.m}^{-3}$
Cl^-	$300 \mu\text{g.m}^{-3}$	NO_3^-	$124 \mu\text{g.m}^{-3}$	K^+	$12 \mu\text{g.m}^{-3}$

L'aérosol a la composition suivante (pour 1 mg d'aérosol) :

Na^+	$205 \mu\text{g.m}^{-3}$	SO_4^{2-}	$147 \mu\text{g.m}^{-3}$	NH_4^+	$58 \mu\text{g.m}^{-3}$
Cl^-	$195 \mu\text{g.m}^{-3}$	NO_3^-	$124 \mu\text{g.m}^{-3}$	K^+	$12 \mu\text{g.m}^{-3}$

Réponse :

On prend comme référence le sodium : $\Phi_x = ([C]_X / [C]_{\text{Na}})_{\text{aérosol}} / ([C]_X / [C]_{\text{Na}})_{\text{référence}}$

- Pour le chlore : $X = \text{Cl} \rightarrow \Phi_{\text{Cl}} = (195 / 195) / (300 / 300) = 0,95$ donc léger appauvrissement en chlore par éloignement de la mer.
- Pour les sulfates : $X = \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \Phi_{\text{SO}_4} = (210 / 205) / (147 / 300) = 2,09$ donc fort
- Pour les nitrates : $X = \text{NO}_3^- \rightarrow \Phi_{\text{NO}_3} = (120 / 205) / (124 / 300) = 1,42$ donc enrichissement en nitrates dû à la présence d'engrais.
- Pour le potassium : $X = \text{K}^+ \rightarrow \Phi_{\text{K}} = (45 / 205) / (12 / 300) = 5,49$ donc très fort enrichissement en potassium dû à des feux de végétation et / ou des engrais.

Le calcul pour NH_4^+ est sans signification car ce cation neutralise les excès d'anions.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] P. Masclat , Pollution atmosphérique, « Causes, conséquences, solution, perspectives », Environnement, Technosup, Les filières technologiques des enseignements supérieurs, Ellipses Édition Marketing SA, ISBN 2-7298-2287-9 , Paris, France, 213 pp ; **2005**.
- [2] L. Schriver-Mazzuoli , la Pollution de l'air intérieur , « Sources • Effets sanitaires • Ventilation », l'Usine Nouvelle , Série Environnement et Sécurité , Dunod , ISBN 978-2-10-054233-8 , Paris, France, 265 p ; **2009**.
- [3] Air Paris, Association de surveillance de la qualité de l'air, Pollution , « Les généralités , effets de la pollution », France ; **2010**.
- [4] Atmo, Air Auvergne-Rhône-Alpes , Station de mesure de la qualité de l'air, Autour de l'air, Effets sur l'environnement , 10 septembre ; **2020**.
- [5] CCHST , Centre Canadien d'Hygiène et de Sécurité au Travail, Effets du méthane sur la santé, Date de modification : 14/05/2019 ; **2019**.
- [6] Air Breizh , Observatoire de la qualité de l'air, Air extérieur , Les polluants de l'air extérieur , Le méthane , consulté le 08/01/2021 ; **2021**.
- [7] ANPAA , Association nationale de prévention en alcoologie et addictologie, Actualités Protoxyde d'azote ou « gaz hilarant » : quels sont les risques ? , 7 Janvier ; **2020**.
- [8] Actu Environnement , dictionnaire environnement, définition, protoxyde d'azote N₂O , CNIL N°845317 , ISSN N°2107-6677, **2021**.
- [9] A. Bentouami , Cours de pollution atmosphérique , pour Licence L3 en Chimie option : Chimie de l'Environnement , Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTO-MB , Année Universitaire **2006/2007**.

[10] JORADP , Décret exécutif n° 06-138 du 16 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 15 avril 2006 réglementant l'émission dans l'atmosphère de gaz, fumées, vapeurs, particules liquides ou solides, ainsi que les conditions dans lesquelles s'exerce leur contrôle, 15 avril, **2006**.

[11] IBGE- BIM , Principaux effets des polluants atmosphériques sur la santé et l'environnement , environnement brussels , air net effet.fr , consulté le 07/01/2021 ; **2021**.

[12] Air Breizh , Observatoire de la qualité de l'air, Air extérieur , Les polluants de l'air extérieur , Le chlorure d'hydrogène, consulté le 09/01/2021 ; **2021**.

[13] Ministère du travail , de l'emploi et de l'insertion ; Santé au travail , Prévention des risques pour la santé au travail , Autres dangers et risques ; Acide fluorhydrique ou Fluorure d'hydrogène ; publié le 09/01/2009 ; **2009**.

[14] Lenntech , Soufre – S , Propriétés chimiques - Impact du soufre sur la santé - Impact du soufre sur l'environnement ; **2021**.

[15] État de Fribourg , Décharge de la Pila ; Les effets des PCB sur la santé ; Suisse , Dernière modification le 16/09/2020 ; **2020**.

[16] SPF , Service public fédéral ; Santé publique ; sécurité de la chaîne alimentaire et environnement ; Dioxines, PCB et autres polluants organiques persistants ; Bruxelles ; Belgique ; 07/03/2016 ; **2016**.

[17] J.C. Amiard , T. Meunier , M. Babut , OFB , Office français de la biodiversité , Documentation eau et biodiversité , notice ; PCB, environnement et santé ; 19/01/2016 ; **2016**.

[18] Green Facts , Facts on health and the environment , PCB Polychlorobiphényles , Dernière mise à jour: 16 septembre 2008 ; **2008**.

[19] Em consulte , Elsevier Masson , Pathologie Professionnelle et de l'environnement , Fluoroalcanes , Doi : 10.1016/S1877-7856(10)53213-6, 15/07/2010 , **2010**.

[20] ANSM, Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé , Communiqués points presse , Sonovue®, (hexafluorure de soufre) : restriction d'indication à l'imagerie non-cardiaque , France, 21/05/2004, **2004**.

[21] Gouvernement de Canada , Environnement changement climatique , services, gestion substances toxique , liste loi canadienne protection environnement , hexafluorure soufre, Date de modification : 10/12/2015 , **2015**.

[22] M.T. Brondeau, D. Jargot, F. Marc, S. Miraval, F. Pillière, S. Robert, INRS , Institut national de recherche et de sécurité, Base de données fiches toxicologiques , Hexafluorure de soufre , Fiche toxicologique n°102, Edition octobre, **2019**.

[23] Air Breizh , Observatoire de la qualité de l'air, Air extérieur , Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) , consulté le 09/01/2021 ; **2021**.

[24] OMS, organisation mondiale de la santé , Centre des médias, Les dioxines et leurs effets sur la santé , 4 octobre, **2016**.

[25] Gouvernement de Canada , Santé Canada , services, vie saine, votre santé vous , environnement , dioxines et furanes, Date de modification : 14/12/2006, **2006**.

[26] Atmo Sud, qualité de l'air, Provence- Alpes – Côte d'Azur, Comprendre l'air , Air , Polluants surveillés, Région Sud Provence-Alpes-Côte d'Azur, France, consulté 09/01/2021, **2021**.

[27] Officiel prévention, santé et sécurité au travail, dossier, protections collectives organisation ergonomie, risque chimique, la prévention des risques professionnels des hydrocarbures, Octobre,**2011**.

[28] Eurosoarb , Documentation , Les effets des pollutions aux hydrocarbures sur l'environnement marin, 27 août, **2018**.

[29] Le Figaro Santé , mieux-être , environnement, pesticides, quels-effets , consulté le 09/01/2021, **2021**.

[30] Le Figaro Santé , mieux-être , environnement, pesticides, Effets sur l'environnement , Fiches santé et conseils médicaux, consulté le 09/01/2021, **2021**.

[31] BVLABS, Bureau Veritas, les sources, les risques d'exposition et les méthodes d'analyse de l'amiante, 3 octobre, **2016**.

[32] LENNTECH , Amiante et environnement, consulté le 09/01/2021, **2021**.

[33] CCHST , Centre Canadien d'Hygiène et de Sécurité au Travail, Sulfure d'hydrogène, Quels sont les effets potentiels du sulfure d'hydrogène sur la santé, Date de modification : 09/01/2021, **2021**.

[34] Air Breizh , Observatoire de la qualité de l'air, Air extérieur , Les polluants de l'air extérieur , Le sulfure d'hydrogène, consulté le 09/01/2021 , **2021**.

[35] M. Bailly, Cancer Environnement, Expositions environnementales, Métaux, Cadmium et ses composés, Mise à jour le 11 décembre 2018, **2018**.

[36] Green Facts , Facts on health and the environment , cadmium, Quels sont les effets du cadmium sur l'environnement , consulté le 09/01/2021 , **2021**.

[37] M. Guillemot , C. Patrascu, INRS , Institut national de recherche et de sécurité, , Base de données, plastiques risque et analyse thermique, Les additifs- Version 2, Avril, **2019**.

[38] G. Germain, ONA, Observatoire des Nuisances Aériennes, la pollution atmosphérique, 22 février, **2006**.

[39] A. Belala , W. Demmene Debbih , « Pollution particulaire et métallique aéroportée dans la ville de Didouche Mourad », Mémoire de fin d'étude en écologie et environnement, Université Mentouri Constantine, **2003**.

[40] R. Stenger , « Partie I : Polluants contenus dans les fumées » Colorado Springs, USA, **1998**.

[41] OMS, Directive de qualité pour l'eau de boisson. Volume 2, Critères d'hygiène et documentation à l'appui. Genève, **1986**.

[42] N. Bonnard N & al , « Cobalt et composés minéraux », INRS fiche toxicologique N° 128 . (<http://www.inrs.fr/dossiers/fichtox/ft128.pdf>), **2000**.

[43] E. Bastarache , « Manganèse et composés : Toxicologie. » Tracy, Québec, **2003**, Canada. (<http://www.sorel-tracy.qc.ca/~edouardb/>)

- [44] E. Bastarache , « Le chrome et ses composés : Substitutions de matériaux céramiques complexes. Smart Conseil », Québec, Canada , **2003**.(<http://www.sorel-tracy.qc.ca/~edouardb/>)
- [45] A. Ferfar , « étude des retombées atmosphériques autour de la cimenterie de Hamma Bouziane », Mémoire de fin d'étude en Ecologie et Environnement, Option : Pathologie des écosystèmes (Pollution), Université Mentouri de Constantine,**2003**.
- [46] M.R. Khelifa & al, « les cimenteries et l'environnement cas de la cimenterie de Ain-Touta », 1st International Conference on Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries, SBEIDCO October 12-14 Oran (Algérie), **2009**.
- [47] AIRFOBEP, impact environnement, consulté le 10/01/2021, **2021**.
(<http://www.airfobep.org/impact-pollution-environnement.html>)
- [48] Canada , Principaux contaminants atmosphériques : oxydes d'azote, Gouvernement de Canada, Date de modification : 24 Avril, **2013**.
<https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/pollution-atmospherique/polluants/principaux-contaminants/oxydes-azote.html>
- [49] CROWCON , Detecting Gas Saving Lives , Comprendre les polluants atmosphériques : Un guide sur les oxydes de soufre (SOx) , BLOG , 22 Mars, **2022**.
<https://www.crowcon.com/fr/blog/understanding-air-pollutants-a-guide-to-sulphur-oxides-sox/>
- [50] Composés Organiques Volatils (COV) [archive], sur le site de l'ADEME (consulté le 3 septembre **2014**).
- [51] COV [archive], sur le site du CITEPA, 20 Décembre, **2022**.

[52] Centre de lutte contre le cancer Léon Bérard , Polluants organiques persistants (POP),**2022**.
[https://www.cancer-environnement.fr/fiches/expositions-environnementales/polluants-organiques-persistants-pop/#:~:text=Les%20polluants%20organiques%20persistants%20\(abr%C3%A9g%C3%A9s,\(HAP\)%20et%20les%20pesticides.](https://www.cancer-environnement.fr/fiches/expositions-environnementales/polluants-organiques-persistants-pop/#:~:text=Les%20polluants%20organiques%20persistants%20(abr%C3%A9g%C3%A9s,(HAP)%20et%20les%20pesticides.)

[53] Actu Environnement , dictionnaire environnement , le méthane CH₄ , 14 Décembre , **2016**.
https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/methane_ch4.php4

[54] Actu Environnement , dictionnaire environnement , Protoxyde d'azote (N₂O), **2022**.
https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaireenvironnement/definition/protoxyde_d_azote_n2o.php4

[55] Actu Environnement , dictionnaire environnement , Dioxyde de carbone (CO₂) , **2022**.
https://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/dioxyde_de_carbone_co2.php4#:~:text=Le%20dioxyde%20de%20carbone%2C%20%C3%A9galement,d'un%20atome%20de%20carbone.

[56] Actu Environnement , dictionnaire environnement , Ammoniac (NH₃) , 22 Août ,**2019**.
https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/ammoniac_nh3.php4

[57] Google patents , Composés chlorofluorés fonctionnels et leur préparation, European Patent Office, EP0378022A1, 27 Décembre, **1988**.
<https://patents.google.com/patent/EP0378022A1/fr>

[58] Fluorure d'hydrogène [archive], Fiches internationales de sécurité chimique , 1 Novembre, **2022**.

[59] A.A. Lindley, A. McCulloch, Regulating to reduce emissions of fluorinated greenhouse gases, J. Fluor. Chem., 126, 1457–1462, **2005**.

[60] Environment Canada, « - GHG - Rapport d'inventaire national 1990-2004 - Sources et puits de gaz à effet de serre au Canada »(Archive.org • Wikiwix • Archive.is • Google • Que faire ?)

[61] Rapport d'inventaire national, Sources et puits de gaz à effet de serre au Canada, **1990-2004**.

[62] CITEPA, Citepa - Données annuelles nationales - GES - PFC [archive], pour la France, **2022**.

[63] Actu Environnement , dictionnaire environnement , Chlorofluocarbure (CFC), 11 Décembre, **2012**.

https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaireenvironnement/definition/chlorofluocarbure_cfc.php4

[64] Actu Environnement , dictionnaire environnement , HydroFluoroCarbures (HFC), **2022**.

https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaireenvironnement/definition/hydrofluorocarbures_hfc.php4

[65] Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Format Secten", page 26, Citepa, Juin, **2020**.

https://www.citepa.org/wp-content/uploads/Citepa_Rapport-Secten_ed2020_v1_09072020.pdf [archive]

[66] J.M. Guus Velders et al., Policy Forum Climate Change Preserving Montreal Protocol Climate Benefits by Limiting HFCs, Science, , vol. 335, n° 6071, p. 922-923, 24 février **2012**, DOI 10.1126/science.1216414 (résumé [archive]).

[67] Hexafluorure de soufre [archive], Fiches internationales de sécurité chimique, **2022**.

[68] Actu Environnement , dictionnaire environnement , Hexafluorure de soufre (SF₆) , 07 Janvier, **2016**.

https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/hexafluorure_de_soufre_sf6.php4

[69] Inspection Canada, Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans certains aliments , Chimie alimentaire , Études ciblées , Gouvernement de Canada, Rapport final, 1 avril **2018** au 31 mars **2019**.

<https://inspection.canada.ca/salubrite-alimentaire-pour-l-industrie/chimie-et-microbiologie-alimentaires/bulletin-d-enquete-et-rapports-d-analyse-sur-la-sa/rapport-final/fra/1578610274684/1578610437111>

[70] Publiée par Müllen et al., Chem. Eur. J., 2000, 1834-1839,**2000**.

[71] Marc J. Olivier, Chimie de l'environnement, 5^e éd., PJB Éditeur, Lévis, 2007 (ISBN 978-2-9810039-0-4), chap. 6 (« La pollution par les produits organiques anthropiques »),**2007**.

[72] Polluants Organiques Persistants [archive],**2022**.

[73] L'élémentarium , solvants chlorés, 12^e édition, **2020**.

<https://lelementarium.fr/product/solvants-chlores/>

[74] Centre de lutte contre le cancer Léon Bérard , Polychlorobiphényles (PCB),**2022**.

<https://www.cancer-environnement.fr/fiches/expositions-environnementales/polychlorobiphenyles-pcb/>

[75] Gastronomiac, Polychlorobiphényles,**2022**.

https://www.gastronomiac.com/ustensiles_et_vocabu/polychlorobiphenyles/

[76] Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements **2007** » [archive], sur *www.chem.qmul.ac.uk*.

[77] Entrée « Hexachlorobenzene » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) (allemand, anglais), accès le 24 septembre **2011** (JavaScript nécessaire).

[78] Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs) [archive] « The 12 POPs under the Stockholm Convention » 26 Février, **2015**.

[79] The Carcinogenic Potency Database (CPDB) [archive] « Hexachlorobenzene (CAS 118-74-1) »,**1999**.

[80] Actu environnement, Dictionnaire environnement, Définition, Hexachlorobenzene (HCB),**2022**.

https://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/hexachlorobenzene_hcb.php4

[81] Actu environnement, Dictionnaire environnement, Définition, Pesticides, **2022**.

https://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/pesticide.php4

[82] « Sulfure d'hydrogène » [archive], sur *ESIS* (consulté le 11 février **2009**).

[83] Lenntech , Chrome, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement, **2021**.

[84] Lenntech , Cuivre, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement, **2021**.

[85] Lenntech, Mercure, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement , **2021**.

[86] Lenntech, Nickel, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement, **2021**.

[87] Lenntech, Plomb, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement, **2021**.

[88] Lenntech, Zinc, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement, **2021**.

[89] Lenntech, Selenium, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement, **2021**.

[90] CITEPA, Hexachlorobenzène (format secten), Paris, France, consulté le 20/02/2021, **2021**. (<https://www.citepa.org/fr/2020-hcb/>).

[91] Actu environnement, Dictionnaire environnement, Définition, Hexachlorobenzene (HCB), COGITERRA - CNIL N°845317 - ISSN N°2107-6677, **2003**. (https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/hexachlorobenzene_hcb.php4#:~:text=L'exposition%20des%20humains%20%C3%A0,incruste%20fermement%20dans%20les%20sols).

[92] C. Bliefert , R. Perraud , Chimie de l'environnement « Air, eau , sols , déchets », 2^e édition française , De Boeck , ISBN : 978-2-8041-5945-0 , Bruxelles, Belgique, **2009**.

- [93] R. Delmas, G. Mégie et V.H. Peuch , Physique et chimie de l'atmosphère, Belin, France, **2005**.
- [94] D. Jacob, Introduction to atmospheric chemistry, Princeton University Press, États-Unis d'Amérique, **1999**.
- [95] P.M. de F. Forster, et al., "Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing", dans : Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, p. 129-234, **2007**.
- [96] Randles, C. A. et V. Ramaswamy, : Absorbing aerosols over Asia: A Geophysical Fluid Dynamics Laboratory general circulation model sensitivity study of model response to aerosol optical depth and aerosol absorption, Journal of Geophysical Research, 113, D21203, **2008**.
- [97] O. Bouchet , M. Jamous , Aérosols et climat , le climat en question , graphisme et animation , INPSL, 8 Août , **2013**.
- [98] Denman, K. L. et al., Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry, dans : Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S. et al. (éd.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, **2007**.
- [99] J.C. Jones , Atmospheric Pollution , ISBN 978-87-7681-416-8, Ventus Publishing ApS, **2008**.