

UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI

FACULTE DES SCIENCES et TECHNIQUES

TANGER

UFR : Biologie appliquée et environnement, valorisation des ressources naturelles

THESE

Présentée

Pour l'obtention du

DOCTORAT EN SCIENCES ET TECHNIQUES

Par :

Abdelali ZOUIR

Discipline : Biologie appliquée et environnement

Spécialité : Génie de l'environnement

**Application des Techniques d'échantillonnage passif pour
l'évaluation de l'impact des fumées de la décharge municipale de
Tanger sur la qualité de l'air**

Soutenue le 28/12/2011 devant le Jury

Amina AZMANI	Doyen de la Faculté des Sciences et techniques de Tanger	Président
Abdellatif BOUKIR	Professeur à la Faculté des Sciences et techniques de Fes	Rapporteur
Jamal BRIGUI	Professeur à la Faculté des Sciences et techniques de Tanger	Rapporteur
Mohamed KHADDOR	Professeur à la Faculté des Sciences et techniques de Tanger	Rapporteur
Dr. Tarik EDGHIRI	Conseiller Technique GIZ PGPE Nord à Tanger	Examineur
Dr. Jean Louis GASS	Conseiller Scientifique Société EXPLORAIR-France	Examineur
Ahmed AARAB	Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger	Co- Directeur
Tarik CHAFIK	Professeur à la Faculté des Science et Techniques d Tanger	Directeur de thèse

AVANT-PROPOS

Une partie de ce travail a donné lieu à la publication de deux articles scientifiques dans des journaux internationaux à comité de lecture et aux communications internationales suivantes:

Publications scientifiques dans des revues à comité de lecture

- **Abdelali Zouir**, Francesc A. Esteve-Turrillas, Ángel Morales-Rubio, Tarik Chafik, Agustín Pastor and Miguel de la Guardia. Use of semipermeable membrane devices for assessment of air quality in Tangier (Morocco). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (2009) 89:917–928.
- **Abdelali Zouir**, Francesc A. Esteve-Turrillas, Ángel Morales-Rubio, Tarik Chafik, and Miguel de la Guardia. Evaluation of the soil contamination of Tangier (Morocco) by the determination of BTEX, PCBs and PAHs. *Soil and Sediment Contamination* (2009)18:535–545.

Communications par affiche

- **Abdelali Zouir**, Francesc A. Esteve-Turrillas, Ángel Morales-Rubio, Tarik Chafik, Agustín Pastor and Miguel de la Guardia. Evaluation of air quality in Tangier (Morocco) by use of semipermeable membrane devices. 35th international symposium on environmental analytical chemistry. Gdańsk, polonia, Juin 2008.
- **Abdelali Zouir**, Karim Medimagh, Jean Louis Gass et Tarik Chafik. Application of passive sampling and green analytical chemistry method for assessment of air quality in Tangiers's area (Morocco). The fourth environmental symposium of German-Arab, Fes, Morocco. 2008

RESUME

La présente étude porte sur l'étude de l'impact des fumées générées par l'incinération spontanée des déchets au niveau de la décharge municipale de Tanger sur la qualité de l'air. Ainsi et compte tenu de l'absence d'un réseau de surveillance de la qualité de l'air, nous avons adopté la technique d'échantillonnage passif dans le but de poursuivre la dispersion d'un mélange complexe de polluants atmosphériques générés par cette activité. A ce titre, deux méthodes de prélèvements passifs ont été sélectionnées. La première consiste à utiliser le Tenax TA contenu dans un tube Radiello pour le piégeage des polluants par adsorption, suivie d'une analyse ultérieure au laboratoire par GC/MS après thermo-désorption. La deuxième méthode de prélèvement passif est basée sur l'utilisation des membranes semi-permeables (SPMD) suivie d'extraction par micro-ondes et analyse par Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).

Les résultats obtenus ont montré l'efficacité du Tenax pour le piégeage d'une gamme variée de polluants de types hydrocarbures linéaires, aromatiques et aromatiques polycycliques. Les valeurs de concentration en BTEX obtenues dans la présente étude sont comparables à celles rapportées par l'Organisation Mondiale de la Santé pour les polluants atmosphériques dans les zones urbaines européennes. Par ailleurs, et comme attendu, les valeurs de concentrations mesurées pour les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), sont relativement élevées à proximité de la décharge municipale mais accusent une nette diminution pour les échantillons prélevés dans le sens de centre de la ville pour atteindre des valeurs inférieures à la limite de détection (LOD) dues à l'effet de la dispersion par le vent de l'est prédominant dans la région.

Par la suite, et vu le pouvoir adsorbant des sols considérés comme indicateur de contamination, nous avons cherché à évaluer la pollution du sol de Tanger par les BTEX, les HAP et les polychlorobiphényles (PCB), générés en grande partie par l'incinération spontanée des déchets solides et l'activité industrielle de la ville. Les résultats obtenus ont permis de conclure que le sol de Tanger n'est pas contaminé par les BTEX, les HAP et les PCB et ne constitue, de ce fait, aucun danger pour l'homme et pour l'écosystème.

Le deuxième volet de cette étude concerne l'utilisation des ventes des médicaments à visée respiratoire, comme indicateur des effets à court terme de la pollution atmosphérique dans la ville de Tanger. Cette approche de type épidémiologique consiste, d'une façon indirecte, à estimer l'importance de l'affection respiratoire à partir des registres de vente des médicaments. Les résultats obtenus dans la présente étude ont confirmé une association significative entre le taux de vente des médicaments à visée respiratoire et la pollution de l'air.

Mots clés : Déchets solides, incinération spontanée, qualité de l'air, échantillonnage passif (Tenax TA, SPMD), Micro-ondes, Santé, Approche épidémiologique, GC/MS, Headspace, BTEX, HAP, PCB, Tanger.

Remerciements	i
Avant-propos	iii
Résumé	iv
Sommaire	v

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

Chapitre 1 :
Contexte général et présentation de la zone d'étude

I. Problématique de la gestion des déchets solides au Maroc.....	6
I.1- Introduction.....	6
I.2- Aperçu sur la production des déchets solides.....	7
I.3- Situation de la collecte des déchets solides.....	8
I.4- Traitement et élimination des déchets solides.....	8
<i>I.4.1- Le compostage</i>	8
<i>I.4.2- Le recyclage</i>	9
<i>I.4.3- L'incinération</i>	9
<i>I.4.4- Mise en décharge</i>	10
II. Problématique de la gestion des déchets solides à Tanger.....	10
II.1- Situation de la gestion des déchets solides à Tanger.....	10
II.2- Décharge publique de Tanger.....	11
II.3- Impact de la décharge actuelle sur l'environnement.....	12
<i>II.3.1 - Impact environnemental du lixiviat</i>	12
<i>II.3.2 - Pollution de l'air</i>	12
<i>II.3.3 - Autres Répercussions</i>	13
III. Principaux polluants de l'air et leur réglementation.....	15
III.1- Les BTEX.....	15
<i>III.1.1- Propriétés des BTEX</i>	15
<i>III.1.2- Sources des BTEX</i>	15
<i>III.1.3- Toxicité des BTEX</i>	16
<i>III.1.4- Réglementation des BTEX</i>	16
III.2- Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).....	17
<i>III.2.1- Caractéristiques générales</i>	17
<i>III.2.2- Origine et facteurs d'émission des HAP</i>	17
<i>III.2.3- Concentrations atmosphériques</i>	18
<i>III.2.4- Toxicité</i>	18

III.2.5- Réglementation des HAP.....	19
III.3- Les polychlorobiphényles (PCB).....	19
III.3.1- Caractéristiques générales.....	19
III.3.2- Devenir des PCB dans l'environnement.....	20
III.3.3- Toxicité.....	20
III.3.3- Réglementation des PCB.....	21
IV. Présentation sommaire de la zone d'étude.....	22
IV.1- Situation géographique.....	22
IV.2- Climat.....	22
IV.4- Population	22
IV.5- Principales activités économiques.....	23
IV.5.1- Industrie.....	23
IV.5.2- Agriculture.....	23
IV.5.3- Tourisme.....	23
Références bibliographiques.....	24

Chapitre 2 :

Application de la technique de prélèvement sur Tubes à diffusion passive «Radiello®» pour l'évaluation de la qualité de l'air de la région de Tanger

Introduction.....	29
I. Echantillonnage passif.....	31
I.1- Principe.....	31
I.2- Types d'échantillonneurs passifs.....	31
I.3- Théorie de la diffusion.....	32
I.4- Types et caractéristiques d'adsorbants utilisés pour le prélèvement passif	34
I.5- Applications des échantillonneurs passifs.....	36
II. Matériels Et Méthodes.....	37
II.1- Description du tube d'échantillonnage utilisé.....	37
II.2- Protocole de prélèvement.....	38
II.3- Désorption thermique et analyse du contenu des tubes.....	40
II.4- Procédure d'étalonnage.....	41
II.5- Expression des résultats.....	43
III. Résultats.....	44
III.1- Validation de la méthode d'étalonnage.....	44
III.2- Analyse qualitative du contenu des tubes exposés.....	47

III.3- Analyse quantitative du contenu des tubes exposés.....	49
IV. Discussions.....	53
Conclusion.....	55
Références bibliographiques.....	56

Chapitre 3 :

Evaluation de la qualité de l'air de Tanger par utilisation des membranes semi-perméables (SPMD) suivie d'extraction assistée par micro-ondes (MAE) et analyse par GC/MS

Introduction.....	61
I. Les membranes semi-perméables (SPMD).....	62
I.1- Présentation et principe des SPMD.....	62
I.2- Modélisation de l'accumulation.....	63
I. 3- Utilisation pratique de la SPMD.....	64
II. Techniques d'extraction des membranes semi-perméables.....	65
III. Matériel et méthodes.....	66
III. 1- Réactifs	66
III.2- Préparation des SPMD.....	66
III.3- Echantillonnage.....	67
III.4- Procédure analytique.....	68
III.4.1- Traitement et analyse des HAP et des PCB.....	69
III.4.2- Détermination des BTEX par HS-GC-MS.....	71
III.4.3- Etalonnage et limites de détection.....	72
IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	74
IV.1- Conditions expérimentales et paramètres analytiques.....	74
IV.2- Quantités de polluants prélevées par les SPMDs.....	79
IV.3- Corrélation entre les quantités des polluants dans les SPMD et leurs concentrations dans l'air.....	80
Conclusion.....	84
Références Bibliographiques.....	85

Chapitre 4 :
Evaluation de la qualité du sol de Tanger par analyse des composés organiques xénobiotiques

Introduction.....	89
I. Caractéristiques naturelles des sols.....	90
I.1- Le sol : un système polyphasique.....	90
I.2- Composition des sols.....	90
II. Pollution des sols.....	91
II.1- Origines de la pollution des sols.....	91
II.2- Processus de dépôts sur sol et de ré-émissions des polluants atmosphériques.....	91
II.3- Devenir des polluants dans le sol	92
II.4- Niveaux de contamination du sol	94
III. Matériel et méthodes	96
III.1- Réactifs.....	96
III.2- Echantillonnage.....	96
III. 3- Préparation des échantillons de sol pour étalonnage.....	97
III. 4- Détermination des BTEX par HS-GC-MS.....	98
III. 5- Détermination des HAP et des PCB.....	100
III.5.1- Extraction par micro-ondes	100
III.5.2- Purification des extraits par GPC.....	100
III.5.3- Analyse par GC-MS.....	101
IV. Résultats et discussions.....	102
IV. 1- Validation de la méthode d'analyse.....	102
IV.2- Concentrations des BTEX dans les échantillons de sols prélevés.....	107
IV.3- Concentrations des HAP dans les échantillons de sols prélevés.....	110
IV.4- Concentrations des PCB dans les échantillons de sols prélevés.....	111
Conclusion.....	111
Références bibliographiques.....	112

Chapitre 5 :	
Utilisation des ventes de médicaments à visée respiratoire comme indicateur de la pollution de l'air	
Introduction.....	116
I. Données épidémiologiques et pollution de l'air.....	118
I.1- Importance des études épidémiologiques.....	118
I.2- Liens entre santé et pollution atmosphérique	118
I.3- Indicateurs de la santé.....	119
I.3.1- Mortalité.....	120
I.3.2- Morbidité.....	120
I.4- Ventes de médicaments pour problèmes respiratoires et pollution d'air.....	122
II. Matériel & Méthodes.....	123
II.1- Zones d'études.....	123
II. 1.1- Zones émettrices	123
II. 1.2- Zones réceptrices	124
II. 1.3- Ville asilah	124
II.2- Choix des Médicaments	126
II.2.1- Les Beta-Stimulants	128
II.2.2- Les anti-inflammatoires stéroïdiens.....	128
II.2.3- Les Bases Xanthiques.....	128
II.2.4- Les Antihistaminiques / Antiasthmatiques	129
II.3- Méthode.....	129
III. Résultats.....	131
III.1- Vente des broncho-dilatateurs à Tanger.....	131
III.2- Vente des broncho-dilatateurs Tanger et évolution de la température et du taux mensuel d'humidité.....	133
III.3- Comparaison de l'indice de vente des broncho-dilatateurs entre Tanger et Asilah.....	135
III.4- Comparaison de l'indice de vente des broncho-dilatateurs entre le quartier Majd et celui de Tanja Balia.....	138
IV. Discussion.....	140
Conclusion	143
Références Bibliographiques.....	144
Conclusion générale et perspectives	147
Annexe.....	151

Introduction générale

Au cours des deux dernières décennies, la question de la gestion des déchets est devenue un des principaux défis auxquels sont confrontées nos sociétés. Avec une tendance de consommation toujours plus grande et plus diversifiée, la production de déchets ne cesse d'augmenter en quantité et en qualité engendrant ainsi d'énormes risques sur la santé publique et l'environnement. Cette situation est beaucoup plus préoccupante dans les pays en voie de développement à cause de leur manque de moyens et de leur difficulté d'aborder la question avec une approche adaptée à leur contexte.

Au Maroc, le développement socio-économique et l'accroissement démographique que connaît le royaume se sont accompagnés par l'augmentation de la quantité et de la qualité des déchets solides produits essentiellement par les ménages, les industries et les établissements de soin. Cette évolution a eu pour corollaire la multiplicité et l'intensité des effets négatifs sur la santé humaine et l'environnement en général. Selon une étude menée par la banque mondiale (Banque mondiale, 2003), le coût de la dégradation environnementale due aux déchets solides était estimé à 0,5 % du produit intérieur brut (PIB) en 2003 (l'un des plus élevés de la région Moyen-Orient et Afrique du Nord).

En effet, la production de déchets solides dans le pays s'élève à 6,5 millions de tonnes chaque année, ce qui correspond à 18 mille tonnes par jour (Enda Maghreb, 2007). La quasi-totalité de ces déchets est acheminée vers des décharges sauvages sans aucun traitement préalable et sans aménagement des sites réceptacles. Selon les statistiques du ministère chargé de l'environnement, on compte au Maroc plus de 300 décharges sauvages contre quelques décharges contrôlées (SEE, 2003 ; Enda Maghreb, 2007).

Si la mise en décharge demeure le moyen le plus économique et donc le plus utilisé pour l'élimination des déchets comparativement à d'autres modes comme l'incinération, elle présente, néanmoins, des risques potentiels de dégradation de l'environnement par l'émanation d'odeurs nauséabondes, la production de biogaz ainsi que des lixiviats qui véhiculent une importante charge polluante. Ces lixiviats, en s'infiltrant dans le sous-sol, entraînent une forte dégradation des eaux souterraines. Par ailleurs, la multiplication des décharges non contrôlées contribue de façon négative à la pollution de l'air par les fumées issues de l'incinération spontanée des déchets solides. Ces fumées contiennent souvent d'importantes teneurs en polluants toxiques de différentes natures (métaux, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, oxydes d'azote, HAP, PCB, dioxines et furanes) (Bontoux, 1999 ; Guérin, 2000 ; ORS, 2005). Ces polluants peuvent être inhalés, sous formes

particulière et gazeuse, et causer des affections respiratoires comme l'asthme, mais peuvent aussi engendrer des réactions cutanées et des cancers (Dales & Raizenne, 2004 ; Elliott et al., 2006 ; Arif & Shah, 2007).

La ville de Tanger comme métropole urbaine et industrielle n'échappe pas aux menaces de la pollution qui prendra de l'ampleur avec la mise en service du port de Tanger Med. Ces menaces s'accroissent avec les emplacements actuels de la décharge municipale et de la zone industrielle qui se situent à l'est de la ville de Tanger alors que le vent d'est y est dominant.

La décharge de Tanger, comme la majorité des décharges marocaines, est un dépotoir sauvage, à ciel ouvert située non loin des zones urbaines à 5 km du centre ville. Elle reçoit les déchets de toutes catégories venant des différentes régions de la ville. D'après une étude faite en 2008 par la GIZ-Tanger, la décharge reçoit annuellement une quantité de déchet de l'ordre de 360338 tonnes dont 70 % des déchets sont ménagers, le reste provient de l'industrie, des hôpitaux et des espaces verts. Les déchets acheminés vers la décharge sont mélangés sans aucun tri à la source. On y trouve des déchets ménagers, hospitaliers et industriels avec une gravité variable. De telle gestion a un impact néfaste sur toutes les composantes environnementales de la région (GIZ, 2008).

D'autre part, la décharge est le siège d'une incinération spontanée et permanente de quasi l'ensemble des déchets urbains. Cette combustion est maintenue par le méthane, provenant de la fermentation de la matière organique. Cette activité génère des fumées toxiques qui vont être entraînées par le vent d'est à l'intérieur même de la ville de Tanger pouvant porter préjudice à la qualité de l'air déjà corrompu par les émissions industrielles et le trafic routier.

C'est dans ce contexte général que s'inscrit le présent travail qui vise, comme objectif principal, l'évaluation de l'impact de l'incinération spontanée des déchets à la décharge municipale et l'activité industrielle sur la qualité de l'air de la région de Tanger. A cet effet, nous avons adopté, en absence d'un réseau de surveillance de la qualité de l'air, la technique d'échantillonnage passif pour le prélèvement des polluants présents dans la fumée issue de la combustion des déchets. Cette méthode permet de disposer, simultanément, d'un grand nombre de points de mesures sur une zone donnée et de ce fait elle permet la détermination de la distribution spatiale et temporelle des concentrations d'un polluant donné. Ce qui offre la possibilité de suivi de distribution spatiale des concentrations de polluants et de disposer de valeurs exprimées en moyennes temps-masse, TWA (Krupa et Legge, 2000 ; Thammakhet et al., 2004).

Ce mémoire de thèse s'articule en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est dédié à la présentation du contexte général et la zone d'étude. Il situe, en effet, la problématique des déchets solides et son impact sur la qualité de l'air et l'environnement en général. Les différents polluants de l'air ainsi que leur réglementation seront également présentées.
- L'objectif du deuxième chapitre de ce manuscrit est l'application de la méthode de prélèvement passif par adsorption sur Tenax TA contenu dans un tube Radiello à symétrie radiale pour l'identification et la quantification d'un mélange complexe de polluants atmosphériques générés par l'incinération spontanée des déchets urbains et l'activité industrielle.
- Dans le troisième chapitre nous allons expérimenter une nouvelle application de la technique d'échantillonnage passif basée sur l'utilisation des membranes semi-perméables pour l'évaluation de la pollution de l'air de Tanger par les BTEX, les HAP et les PCB. Un rappel sur cette technique d'échantillonnage par SPMD et les techniques d'extractions associées sera présenté en premier lieu avant la description du procédé analytique employé.
- Le quatrième chapitre présente les résultats d'évaluation de la contamination du sol de Tanger par les BTEX, les HAP et les PCB. Le but de cette étude est d'évaluer la capacité du sol à jouer le rôle d'échantillonneur passif des polluants. Un rappel sur les origines et le devenir des polluants organiques dans le sol est présenté en premier lieu avant de décrire le procédé analytique employé et les résultats obtenus.
- Enfin, le cinquième chapitre est une tentative d'étude épidémiologique basée sur l'utilisation des médicaments à visée respiratoire comme indicateur sanitaire de la pollution de l'air. L'objectif de cette approche épidémiologique est de faire le lien entre les fumées d'incinération des déchets solides et de leurs nuisances sur la santé de la population. Cette approche constituera une méthode d'étude supplémentaire dont la combinaison avec les méthodes précédentes, va permettre de bien confirmer les effets directs et indirects des déchets solides.

Références bibliographiques

Arif, A. & Shah, S. (2007). Association between personal exposure to volatile organic compounds and asthma among US adult population. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.*, n°80(8), 711-719.

Banque mondiale (2003). Evaluation du coût de la dégradation de l'environnement. Rapport du Bureau régional Moyen-Orient et Afrique du Nord.

Bantoux L. (1999). The incineration of waste in Europe: issues and perspectives. A report prepared by the institute for prospective technological studies (IPTS), Seville. European Commission Joint Research Centre.

Dales, R. & Raizenne, M. (2004). Residential exposure to volatile organic compounds and asthma. *J. Asthma.* n°3, pp.259-70.

Elliott, L., Longnecker, M. P., Kissling, G. E. & London, S.J (2006). Volatile organic compounds and pulmonary function in the Third National Health and Nutrition Examination Survey, 1988-1994. *Environ. Health Perspect.* n°8, pp.1210-4.

Enda Maghreb (2007). Options de gestion des déchets solides municipaux adaptées aux contextes des Pays du Sud. Rapport réalisé dans le cadre du programme d'appui aux initiatives de gouvernance environnementale et territoriale conduit par Enda Tiers Monde et la Direction du Développement et de la Coopération suisse (DDC).

Guérin L. (2000). Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et élaboration de tests de mobilité en vue de leur stockage ou de leur valorisation. *Thèse de doctorat*, Université de Toulon et du Var. France.

GIZ-Tanger, (2008). Rapport de la Coopération Technique Allemande, Programme Gestion et Protection de l'Environnement (PGPE).

Krupa SV. et Legge AH., (2000). Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from ecological perspective. *Environmental Pollution*, 107: 31-45.

ORS (2005). L'incinération des déchets en Île-de-France : considérations environnementales et sanitaires. Observatoire Régional de la santé d'Île-de-France (ORS). France.

Thammakhet C., Villeneuve T., Munisawang V., Thavarungkul P. and Kanatharana P., (2004). Monitoring of BTX by passive sampling in Hat Yai Songklanakarin, *J. Sci. Technol.*, 26(Suppl. 1) : 151-160.

SEE (2003). Secteur des déchets solides, Situation actuelle & perspectives de développement. Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Eau et de l'Environnement. Secrétariat d'Etat chargé de l'Environnement. Maroc.

CHAPITRE I

Contexte général et présentation de la zone d'étude

Ce chapitre situe la problématique de la gestion des déchets solides à Tanger et au Maroc en général. Nous nous focaliserons sur la mise en décharge des déchets solides dans les décharges non contrôlées et leurs effets sur la santé et l'environnement en particulier sur la qualité de l'air. Ainsi, seront présentés les principaux polluants de l'air souvent générés par l'incinération spontanée des déchets solides et l'activité industrielle. Une présentation sommaire de la zone d'étude est également présentée dans ce chapitre.

I. Problématique de la gestion des déchets solides au Maroc

I.1- Introduction

La gestion des déchets solides représente un enjeu environnemental d'importance fondamentale pour notre pays. Le Maroc doit faire face aujourd'hui à l'augmentation de la quantité de ses déchets qui ne cesse de s'accroître. Cette situation est due non seulement à la croissance régulière du nombre d'habitants, mais aussi au changement de modes de production et de consommation, et en même temps, à l'amélioration du niveau de vie.

Les déchets sont définis par la loi n° 28-00 ⁽¹⁾ relative à leur gestion et à leur élimination comme étant «tous résidus d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériaux, produits ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon ou à l'obligation de s'en débarrasser dans le but de ne pas nuire à la collectivité et de protéger l'environnement».

Toutefois, la gestion actuelle des déchets au Maroc est loin de répondre à ces conditions ; selon des études menées en 2003 par le secrétariat d'état chargé de l'eau et de l'environnement (SEE), elle se caractérise par :

- L'absence de structures régionales chargées de coordonner les efforts des communes et des professionnels en matière de gestion des déchets et d'intégrer la dimension environnementale dans leurs stratégies générales,
- L'absence d'une démarche de gestion intégrée des déchets,
- La mauvaise collecte qui pose des problèmes de salubrité publique et entraîne des risques sanitaires importants,
- La collecte insuffisante qui nuit à l'assainissement liquide de la ville en bouchant les égouts,
- La présence de dépotoirs au sein des zones urbanisées et périurbaines qui entrave le développement des activités économiques et touristiques et dégrade la qualité de vie des populations,
- Les décharges sauvages qui polluent les nappes d'eau souterraines et les cours d'eau mitoyens (SEE, 2003).

¹ Dahir n° 1-06-153 du 30 chaoual 1427 (22 novembre 2006), publié dans le B.O N° 5480 du 15 Kaada 1427 (7/12/2006), portant promulgation de la loi n° 28-00 relative à la gestion des déchets et à leur élimination.

I.2- Aperçu sur la production des déchets solides

Au Maroc, la production des déchets solides est en augmentation constante. Selon les statistiques les plus récentes, elle est estimée à 6,5 millions de tonnes en moyenne par an, ce qui correspond à 18 mille tonnes par jour (Enda Maghreb, 2007). Des variations notables sont constatées d'une région à l'autre, d'une ville à l'autre et d'un quartier à l'autre en fonction du niveau socio-économique, de la saison et du taux de collecte. Globalement, on enregistre un ratio moyen de 0.3 kg/hab.jour en milieu rural et de 1 kg/hab.jour en milieu urbain et périurbain (Enda Maghreb, 2007). Sur le plan qualitatif, la nature des déchets ménagers au Maroc est très différente de celle des pays industrialisés (Tableau 1.1). Comme nous pouvons le constater, les déchets marocains sont constitués essentiellement par de la matière organique (60 à 80 %) et se caractérisent par un taux d'humidité élevé (60 à 75 %). Ces paramètres se situent à des niveaux plus élevés dans le contexte marocain par rapport à celui des pays industrialisés. Il est donc très important d'intégrer cette composition dans le choix du matériel et des équipements (conteneurs, véhicules de transport, etc) et des technologies de traitement à mettre en place.

Tableau 1.1- Comparaison "indicative" de la composition des déchets solides municipaux au Maroc avec d'autres pays (Enda Maghreb, 2007)

Composition	Paramètre (%)			
	Maroc	Tunisie	France	USA
Fraction organique	60-80	68	30	15-20
Humidité	60-75	-	35	30
Papier	7-10	11	30	20
Bois	7	-	-	2
Plastique et caoutchouc	4-7	7	15	10
Textile	3	3	2	2
Cuir et peau	0,3	-	-	1
Métal	1,0	4	6	10
Verre et céramique	1,5	2	12	10
Cendres	10,5	-	-	-

(-) données non disponibles.

Concernant les déchets industriels, on estimait en 2002 que leur production au Maroc est d'environ 975 000 tonnes/an dont environ 120 000 tonnes (soit 12,3 %) sont considérés comme dangereux. Ils sont composés essentiellement de déchets agro-alimentaires (55 %), de déchets chimiques et parachimiques (32 %). La production des déchets médicaux est d'environ 12 000 tonnes/an dont environ 80 % sont produits au niveau des hôpitaux publics et 20 % au niveau des hôpitaux privés (Ajir, 2002 ; SEE, 2003).

I.3- Situation de la collecte des déchets solides

La phase de collecte est très importante dans le sens où elle conditionne en grande partie le traitement final qui dépend de cette collecte constituant ainsi la principale difficulté de gestion des déchets pour les collectivités locales.

Au Maroc, le taux de collecte n'est pas bien déterminé pour toutes les communes, il est également très variable et oscille entre 75 et 100% (SEE, 2003). Cette insuffisance de collecte engendre souvent l'apparition de points noirs dans les quartiers périphériques et les terrains vagues de la plupart des villes. Pour pallier à ce problème, le ministère de l'intérieur a encouragé la concession de ce secteur au privé qui effectue des missions d'organisation et de prestation de service : collecte des ordures ménagères, nettoyage et balayage des rues, des voiries et évacuation des déchets. Concernant les déchets industriels, leur collecte est souvent assurée par les producteurs mais dans des conditions qui ne répondent pas aux exigences et spécifications ou aux normes. Ainsi, la concession du service de collecte s'est traduite, dans la plupart des communes qui ont opté pour ce mode de gestion, par une amélioration sensible au niveau de service fourni, notamment par l'éradication d'un ensemble de points noirs, et ce grâce au renforcement des moyens humains et matériels mobilisés. Toutefois, il y'a lieu de noter que les coûts relatifs à la concession de la collecte épuisent les budgets des collectivités locales et ne leur permettent pas d'entreprendre des actions pour la concession de l'élimination des déchets qui nécessite de nouvelles techniques adéquates au contexte national et un savoir-faire très important (SEE, 2003).

I.4- Traitement et élimination des déchets solides

I.4.1- Le compostage

Le compostage constitue une alternative écologique pour la valorisation des déchets municipaux. Du fait de la forte teneur en matières organiques des déchets, il est considéré comme l'une des options les plus adaptées au Maroc et aux pays en voie de développement de

manière générale. Le processus de compostage ne permet pas seulement de réduire la masse de déchets par le phénomène de biodégradation, mais aussi de fournir un compost indemne d'agents pathogènes (Ekelund et Nyström, 2007). Ce compost est un excellent produit d'amendement organique des sols. Ajoutons également que le compostage se justifie pleinement au Maroc où les sols sont caractérisés par de faibles teneurs en matière organique et soumis aux divers processus de dégradation qui favorisent le fléau de désertification (Enda Maghreb, 2007).

Par ailleurs, Le détournement des déchets ménagers organiques de la décharge vers le compostage constitue un moyen efficace de réduction de la production de méthane et des gaz à effet de serre en général (Senhaji, 2005).

Néanmoins, les expériences réalisées au Maroc en matière de compostage notamment à Rabat, Meknès, Marrakech et Agadir ont échoué pour des raisons d'ordre technique, financier et environnemental (SEE, 2003 ; Enda Maghreb, 2007).

1.4.2- Le recyclage

Le recyclage des déchets est une option écologique qui fait partie intégrante de l'approche gestion intégrée des déchets solides. Les matières qui se trouvent dans les déchets municipaux et qui sont susceptibles d'être recyclées sont les plastiques, les papiers, les cartons, les verres et les métaux. Les avantages du recyclage résident essentiellement dans l'économie d'énergie et la réduction des émissions des gaz à effet de serre (Enda Maghreb, 2003).

Une étude complète réalisée par le groupement ADS Maroc- EDIC (2005) a diagnostiqué le secteur de recyclage au Maroc. Les estimations rapportées dans cette étude concernant les filières de récupération en termes de quantités et de taux de récupération donnent une idée sur l'importance de ce secteur et de ses potentialités qui peuvent être valorisées par une bonne organisation, modernisation et professionnalisme des modes de recyclage des déchets solides.

1.4.3- L'incinération

L'incinération est une technique de traitement des déchets assez répandue dans les pays développés. En plus des investissements initiaux assez lourds, l'incinération requiert des équipements spéciaux et une surveillance particulière. En outre, le contrôle des gaz et des cendres est bien réglementé (Demmich, 1995 ; Dugenest et al., 1999). Au Maroc, le faible pouvoir calorifique des déchets ménagers qui atteint environ les 1000 Kcal/kg ne permet pas une auto – combustion à cause de la teneur en eau élevée (60 à 75%). Il est à noter que quelques rares incinérateurs existent au niveau de certains hôpitaux du pays. Ces installations

d'incinération in situ sont plutôt des fours de destruction que des incinérateurs, et par conséquent, leur impact sur la qualité de l'air (rejets atmosphériques non traités) est néfaste (SEE, 2003).

I.4.4- Mise en décharge

La mise en décharge est la technique la plus ancienne, la plus courante et la plus utilisée pour le traitement et l'élimination des déchets. Dans les pays développés, le seul type de décharge aujourd'hui autorisé est la décharge contrôlée. Elle peut avoir le nom de centre d'enfouissement technique en France. Il s'agit dans tous les cas d'installations permettant l'enfouissement de déchets, de façon à ce qu'ils n'aient pas d'impact sur leur environnement.

Au Maroc, La quasi-totalité des déchets est acheminée vers les décharges sauvages sans aucun traitement au préalable et sans aménagement de sites réceptacles. On compte plus de 300 décharges sauvages contre quelques décharges contrôlées. Certaines de ces décharges contrôlées sont opérationnelle, notamment à Essaouira et à Fès, mais beaucoup reste à faire dans les autres villes en raison du danger croissant que présentent les décharges actuelles aussi bien pour la santé publique que pour l'environnement (SEE, 2003 ; Phénixa, 2004).

II. Problématique de la gestion des déchets solides à Tanger

La problématique des déchets solide à Tanger se présente comme un des aspects majeurs de l'environnement urbain. La ville doit faire face à l'augmentation continue de ses déchets. Cette augmentation conjuguée avec l'apparition d'autres types de déchets surtout industriels est due non seulement à la croissance du nombre d'habitants et à l'essor industriel que connaît la ville mais aussi au changement des modes de production et de consommation.

II.1- Situation de la gestion des déchets solides à Tanger

Avec sa population actuelle estimée à 800 000 habitants, la ville de Tanger génère des quantités de plus en plus croissante de déchets solides. Selon les données rapportées par la Coopération Technique Allemande (GIZ), Tanger aurait produit en 2008 près de 360338 tonnes, soit environ 990 tonnes par jour. Les déchets ménagers (environ 70 %) représentent la fraction la plus grande de déchets acheminés à la décharge. Les autres déchets industriels et hospitaliers sont présents à de faible proportion dans la composition globale des déchets de la ville (GIZ-Tanger, 2008).

Les déchets industriels provenant en grande partie de l'industrie agroalimentaire, ne subissent aucun traitement par réduction du volume ou par stabilisation. La quasi-totalité de ces déchets sont acheminés vers la décharge publique malgré le risque de contamination par les déchets dangereux (GIZ-Tanger, 2008).

En ce qui concerne les déchets hospitaliers, les établissements sanitaires ne disposent pas d'unités pour l'incinération des déchets médicaux dangereux. Ainsi, les déchets produits ne subissent aucun traitement avant leur mise en décharge (GIZ-Tanger, 2008).

Mise à part l'opération de recyclage de certains types de déchets (verre, cartons et plastiques) qui se fait de façon informelle, il n'y a aucun système de traitement ni de valorisation des déchets solides au niveau de la ville de Tanger. La quasi-totalité des déchets solides collectés par le délégataire privé (la société TecMed) est mise en décharge dans la décharge municipale de la ville sans aucune forme de contrôle ou de traitement.

II.2- Décharge publique de Tanger

La décharge de Tanger, comme la plupart des décharges des villes marocaines, est un dépotoir à ciel ouvert qui ne répond à aucune norme environnementale ou hygiénique.

En effet, la décharge est située au sud-est de la ville à 5 km du centre sur la route allant vers Tétouan. A une distance de 100 m, la décharge est limitée au sud par une carrière d'argile et par le quartier industriel à 1 km environ au sud-ouest. A l'Ouest de la décharge, à une distance de plusieurs centaines de mètres, se trouve une petite agglomération résiduelle. Le périmètre de la décharge est seulement clôturé au sud. Sur les autres côtés, la décharge est bornée par des obstacles naturels, (fond de vallée au nord, coupure d'un talus à l'ouest) et est accessible au public. Afin de la rendre moins visible de la route R.N. 2, la décharge a été repoussée progressivement en direction des versants de la colline nommée « Dher Al 'Alawi » (GTZ, 2003).

La décharge publique de Tanger a été mise en exploitation au début des années 1970 et s'étend sur une superficie de 20 ha. Elle est considérée comme la dernière étape d'élimination de toutes les catégories de déchets (ménagers, industriels, hospitaliers, inertes,...) qui y sont déversées sans aucune séparation (GTZ, 2003). La décharge reçoit la quasi-totalité des déchets collectés au niveau de la ville dont 80 % des déchets sont ménagers, le reste provient de l'industrie, des hôpitaux et des espaces verts. Ce dépotoir actuel de Tanger pose de multiples problèmes dus à son emplacement à l'intérieur du nouveau périmètre urbain et à la

pollution qui y réside. La décharge souffre également d'un manque d'infrastructure de base, comme les systèmes d'étanchéité, drainage de lixiviat et de gaz (Sbai, 2002).

II.3- Impact de la décharge actuelle sur l'environnement

A son état actuel marqué par un manque de concept de gestion à long terme, la décharge publique de Tanger a des effets négatifs sur l'environnement, notamment sur les ressources naturelles (eau, sol et air), la santé de la population, le tourisme et la qualité de vie en général.

II.3.1 - Impact environnemental du lixiviat

Les ordures de la décharge en particulier ménagères sont caractérisées par un taux d'humidité assez important qui, avec les eaux de pluies provoquent la formation d'un lixiviat qui s'infiltre dans la nappe phréatique et les cours d'eau situés en bas de la colline. Les lixiviats de la décharge sont chargés bactériologiquement et surtout chimiquement par des substances tant minérales qu'organiques constituant ainsi une source de pollution de la baie de Tanger.

En effet, certaines analyses chimiques des eaux de lixiviations ont été effectuées par la GTZ de Tanger dans le cadre de son assistance technique à la commune urbaine de Tanger et dont les résultats ont montré une forte concentration en métaux lourds, notamment le mercure, le chrome, le plomb et le cadmium. Les teneurs élevées en ces éléments sont dues probablement aux déchets industriels. L'azote est de même présent avec de grandes concentrations, ceci peut être du, au moins en partie, à la présence des déchets des abattoirs et des animaux domestiques au niveau de la décharge. Le lixiviat présenterait ainsi une vraie menace sur la qualité des eaux et du sol et par conséquent, sur la santé de la population riveraine (Sbai, 2002 ; GTZ-PGPE, 2006).

II.3.2 - Pollution de l'air

L'impact sur la qualité de l'air se manifeste en grande partie par les fumées toxiques engendrées par les incendies spontanées des produits hautement inflammables provenant des zones industrielles. Ces fumées, considérées comme une menace pour la santé publique, sont exposées aux vents d'est (Chergui) caractéristiques de Tanger, qui les poussent en direction du centre de la ville.

Les incendies dans la décharge publique de Tanger ne sont pas toujours accidentels, mais sont souvent déclenchés par les chiffonniers et/ou par le personnel employé dans la décharge (GTZ, 2003). Bien que la santé soit menacée par les émanations de fumée, ces derniers en demeurent souvent inconscients. D'autres feux volontaires sont aussi occasionnés par l'incinération des produits médicaux provenant des laboratoires d'analyses de Tanger. Cette catégorie de déchets est acheminée vers la décharge par des véhicules particuliers et incinérée sur place par les transporteurs (GTZ, 2003).

L'impact sur la qualité de l'air se manifeste aussi par les odeurs que dégagent les matières organiques en décomposition parfois à plusieurs Kilomètres suivant la direction des vents. L'émanation des gaz toxiques (méthane, hydrogène sulfureux, etc), les odeurs nauséabondes et les germes qui prolifèrent dans les poussières d'ordures accentuent ce type de pollution.

II.3.3 - Autres Répercussions

Outre l'impact sur l'environnement constitué par les lixiviats et la fumée de l'incinération des déchets, il existe d'autres nuisances provenant de la décharge. Ces nuisances peuvent être résumées comme suit :

- Prolifération des rongeurs et des insectes qui sont des vecteurs directs ou indirects de propagation de graves maladies. La décharge est aussi le foyer d'attraction d'une importante colonie d'oiseaux de diverses espèces ;
- Dégradation du paysage à cause de l'envol des papiers et des sacs en plastique noirs contenus dans les tas des déchets encombrés dans la décharge ;
- Menace de la santé des animaux. Dans de nombreuses visites à la décharge, un grand nombre de bétails se trouve souvent sur site et s'y alimente. Des bovins, des moutons, des chèvres et des chiens ont été observés. Les animaux s'alimentent des déchets comestibles (matières organiques), mais aussi par les sacs en plastique. De ce fait, on ne peut pas exclure la présence des substances toxiques pouvant être stockées dans le lait et dans les graisses des animaux et qui finissent dans la chaîne alimentaire présentant ainsi un risque pour la population lors de leur consommation.

Les photos suivantes donnent une vue générale sur l'état de la décharge publique de Tanger.



Photos 1- Fumée engendrée par l'incinération des déchets



Photos 2- Incendies de surface `sur la décharge



Photos 3- Des oiseaux sur la décharge



Photos 4- Bétails sur la décharge



Photos 5- Ecoulement des lixiviats en direction de la mer

III. Principaux polluants de l'air et leur réglementation

Il existe une multitude de polluants atmosphériques appartenant à diverses familles chimiques et leurs sources d'émissions sont toutes aussi diverses. Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux BTEX (benzène, toluène, ethylbenzène et xylène), aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et aux polychlorobiphényles (PCB).

III.1- Les BTEX

Les BTEX sont des composés organiques volatils de la famille des hydrocarbures aromatiques monocycliques. Ce sont des composés majeurs de la pollution atmosphérique urbaine, ils participent aussi à la formation de polluants secondaires tel que l'ozone. Le benzène fait partie des substances classées cancérogènes pour l'homme d'après l'OMS.

III.1.1- Propriétés des BTEX

Les BTEX sont des liquides incolores et d'odeur aromatique. Ils sont peu solubles dans l'eau mais miscibles à la plupart des solvants organiques et aux huiles minérales, végétales et animales (Degobert, 1992). En outre, ils sont d'excellents solvants des graisses, cires et résines. Ce sont des produits très inflammables, dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air (INRS, 2004).

III.1.2- Sources des BTEX

Les sources des BTEX sont multiples. Dans l'industrie chimique ils servent de matières premières de synthèse organique pour la fabrication de nombreux produits d'importance industrielle : plastiques, fibres synthétiques, caoutchouc de synthèse, résines polyester, solvants, pesticides, colorants, etc. Ils sont utilisés également comme solvants d'extraction dans l'industrie cosmétique (parfum) et dans l'industrie pharmaceutique (INERIS, 2004).

Cependant, le secteur industriel n'est pas le seul responsable des émissions des BTEX dans l'air, il y a aussi la combustion non industrielle, le transport et l'incinération des déchets. En effet, le trafic routier est une source prédominante des BTEX, ils sont les principaux composés organiques volatils (COV) émis par la circulation automobile (essence de voiture), surtout depuis l'introduction de nouveaux antidétonants (aromatiques remplaçant le tétraéthyle de plomb (Guibet, 1997). Le stockage et la manipulation de carburants dans les stations de services par exemple, constituent une source importante de BTEX, compte tenu de

leur volatilité. Les émissions par évaporation des essences dépendent à la fois de la volatilité spécifique du composé et de la température ambiante (Fontaine, 2000).

III. 1.3- Toxicité des BTEX

La principale voie de pénétration des BTEX dans le corps est la respiration. Entre 40 et 60 % des composés inhalés sont absorbés par le corps. A cause de leur grande solubilité dans les graisses (lipophiles) et leur faible solubilité dans l'eau (hydrophobe), les BTEX se concentrent dans les tissus adipeux et la moelle osseuse. En cas d'intoxication aiguë, ces polluants se concentrent dans le système nerveux central. Cependant, en cas d'intoxication chronique, ils se concentrent principalement dans le foie (Fourmeaux, 1998).

Le benzène, considéré comme le composé aromatique monocyclique le plus toxique, est connu pour ces effets mutagènes et cancérigènes. Les informations issues de la littérature (études épidémiologiques et toxicologiques) ne laissent pas de doute quant à sa nature dangereuse du benzène. Il est reconnu par l'Union européenne comme agent cancérigène de la catégorie 1. Plus de 25 études ont rapporté une augmentation des taux de cancer au cours des expositions professionnelles au benzène (Paxton et al., 1994 ; Schnatter et al., 1996 ; Yin et al., 1996).

III. 1.4- Réglementation des BTEX

Pour les composés de types BTEX, seul le benzène est soumis à une réglementation dans l'air ambiant. La valeur limite en benzène a été fixée à $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ par la directive européenne (2000/69/CE du 16 novembre 2000). En France, l'objectif de qualité de l'air est fixé à $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ASPA, 2006). Au Maroc la valeur limite annuelle est de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Quant au toluène, il n'est pas soumis à la réglementation, l'OMS (2000) préconise cependant de ne pas dépasser les valeurs suivantes :

- $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne sur 7 jours (en ambiance de travail),
- et $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne sur une demi-heure (seuil olfactif).

Les xylènes ne sont pas, de même, soumis à la réglementation. L'OMS (2000) préconise de ne pas dépasser les valeurs suivantes :

- $4400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne sur une demi-heure (seuil olfactif),
- et $4800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne sur 24 heures (effets constatés sur des groupes de volontaires).

III.2- Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

III.2.1- Caractéristiques générales

Les HAP constituent la famille des composés organiques les mieux documentés et les plus étudiés en raison de leurs effets cancérigènes et mutagènes. Ce sont des molécules stables constituées d'atomes de carbones et d'hydrogène formant au moins deux cycles aromatiques condensés. Compte tenu de leur stabilité dans l'environnement et de leur toxicité, 16 HAP d'entre eux ont été déclarés comme polluants prioritaires par l'US-EPA (Agence de protection de l'environnement des Etats Unies) et par l'EEA (Agence de l'environnement Européen (IARC, 2009). Aujourd'hui, ils font également parties des listes des composés toxiques par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 2000).

Les HAP sont des substances colorées et cristallines à température ambiante. Leurs propriétés physiques varient selon leur masse moléculaire et leur structure moléculaire. A l'exception du naphthalène, la solubilité des HAP dans l'eau est très faible. Parallèlement, leur coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) est relativement élevé, témoignant d'un important potentiel d'adsorption sur les matières organiques particulaires dans l'atmosphère, l'eau, le sol et les aliments (Mazeas, 2004).

III.2.2- Origine et facteurs d'émission des HAP

Les HAP présents dans l'atmosphère sont formés au cours des combustions incomplètes ou lors de la pyrosynthèse de la matière organique. Ils sont donc issus majoritairement des combustions du pétrole, du charbon, du gaz naturel, du bois ainsi que des combustions de biomasses et d'ordures ménagères (Besombes et al., 2001). Des quantités importantes de HAP peuvent être également injectées dans l'air lors d'éruptions volcaniques (Hoyau et al., 1996).

En milieu urbain, les émissions véhiculaires et le chauffage domestique sont les principales sources des HAP. La contribution du chauffage domestique aux émissions d'HAP augmente significativement l'hiver et cela peut être due, bien entendu, à l'utilisation massive du chauffage domestique au cours de cette période de l'année (Schnelle-Kreis et al., 2001). Les conditions de combustions (température, humidité, disponibilité en oxygène), la nature de combustible et le type d'appareil utilisé influencent les facteurs d'émissions liés à la combustion du bois et plus généralement de biomasse (Collet, 2002).

Dans le cas des émissions véhiculaires, les facteurs d'émission dépendent de nombreux paramètres dont le type de carburant utilisé. Les véhicules diesel génèrent en moyenne 3 à 4 fois plus d'HAP particuliers que les véhicules essence (Marr et al., 1998). L'introduction en

phase hétérogène des HAP les plus lourds (plus de 5 cycles aromatiques) est fortement liée aux moteurs essence. Par contre, les HAP contenant moins de 5 cycles aromatiques sont à 80% générés par les véhicules diesel. (Marr et al., 1998)

III.2.3- Concentrations atmosphériques

Les concentrations des HAP particulaires sont très variables. Elles sont comprises entre quelques dizaines de pg.m^{-3} dans les régions les plus reculées comme le Groënland (Jaffrezo et al., 1994) à quelques centaines de ng.m^{-3} dans certaines grandes agglomérations comme Santiago du Chili (750 ng.m^{-3} , Didyk et al., 2000).

En milieu urbain, les taux des HAP vont de 2 à 300 ng.m^{-3} , voire plus. Les valeurs les plus élevées sont rapportées par des études anciennes (Aceves et Grimalt, 1993). Toutefois, selon Albinet (2006), ces valeurs tendent à diminuer dans les pays développés compte tenu de l'avancée des technologies sur la limitation des émissions automobiles (réduction de la consommation et utilisation de pots catalytiques). D'après le même auteur, il existe une variabilité saisonnière marquée par des concentrations plus importantes en période hivernale. Par ailleurs, des variations importantes sont à noter entre les différents lieux de prélèvement et pour les différents HAP. En s'éloignant des sources de combustions, les concentrations déclinent rapidement. En milieu rural, les concentrations sont comprises entre 0,1 et 2 ng.m^{-3} . Enfin dans les atmosphères d'altitude, les concentrations n'excèdent pas 1 ng.m^{-3} (Albinet, 2006).

III.2.4- Toxicité

La population est généralement exposée à un mélange d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et ceci quelle que soit la voie d'exposition (orale, pulmonaire et cutanée). L'une des raisons ayant conduit au classement des HAP dans la liste des polluants prioritaires de l'EPA est le caractère toxique de certains d'entre eux. Ce sont des molécules biologiquement actives, qui une fois absorbées par les organismes, se prêtent à des réactions de transformations sous l'action d'enzymes conduisant à la formation d'époxydes et/ou de dérivés hydroxylés. Les métabolites ainsi formés peuvent avoir un effet toxique plus ou moins marqué en se liant à des molécules biologiques fondamentales telles les protéines, l'ARN, l'ADN et provoquer des dysfonctionnements cellulaires (INERIS, 2003).

Le Benzo(a)pyrène est un des HAP les plus toxiques. En effet, il est reconnu comme cancérigène par l'IARC (International Association for Research on Cancer). Ceci est lié à sa capacité de former des adduits avec la molécule d'ADN (IARC, 1987). La toxicité du

Benzo(a)pyrène est en partie directement liée au pouvoir cancérigène de l'un des ses métabolites, Benzo(a)pyrène-7,8-dihydrodiol-9,10-époxyde (BPDE), qui se fixe au niveau de l'ADN des cellules et entraîne des mutations pouvant à terme aboutir au développement de cancers (Albinet, 2006).

III.2.5- Réglementation des HAP

Les HAP ont été réglementés selon la Directive 2004/107/CE² par le Parlement Européen lors du Conseil du 15/12/2004 et qui concerne l'arsenic, le nickel et aussi les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant. Le benzo(a)pyrène est le seul HAP réglementé par cette directive. La valeur cible est de 1 ng/m³ en moyenne annuelle du contenu total de la fraction particulaire «PM10». Le B(a)P a été choisi selon la directive 2004/107/CE en tant que bon traceur du risque cancérigène lié aux hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant car il représenterait à lui tout seul, 40 % de la cancérogenèse du mélange HAP total (OEHHA, 1994 ; Kroese et al., 2001).

III.3- Les polychlorobiphényles (PCB)

III.3.1- Caractéristiques générales

Les PCB sont des molécules exclusivement de synthèse constituées de deux groupements phényles pouvant être substitués par 1 à 10 atomes de chlore (figure 1.1). C'est une classe de composés organiques chlorés qui a été largement utilisée dès les années 1930 pour une variété d'applications industrielles (Gladen et al., 1999).

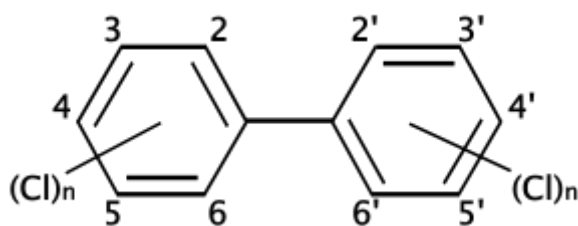


Figure 1.1- Structure chimique des polychlorobiphényles

Il existe au total 209 congénères possibles en fonction du positionnement et du degré de substitution par le chlore. Les PCB, et selon leur degré de substitution, se présentent sous la forme de liquides huileux fluides, ou de résines transparentes dures. L'intérêt des PCB réside dans leurs propriétés de résistance à la chaleur, de non inflammabilité, de faible pression de

² Journal officiel de l'Union européenne L23 du 26.1.2005

vapeur et d'un coefficient diélectrique élevé. Thermodynamiquement très stables, ils ne se décomposent qu'à des températures dépassant 1000°C. Grâce à leur inertie chimique, ils sont peu sensibles aux acides, bases et oxydants. Ils peuvent dissoudre ou ramollir certains caoutchoucs et matières plastique (Tanabe et al, 1983).

Les PCB ont été produits pour des applications dans les transformateurs électriques et dans les appareils hydrauliques. Leurs propriétés remarquables se manifestent par l'isolation électrique excellente, la stabilité thermique remarquable, la lubrification excellente et la résistance au feu (PNUE, 1998).

III.3.2- Devenir des PCB dans l'environnement

Les PCB n'existent pas à l'état naturel, leur présence dans l'environnement est principalement due à des contaminations «accidentelles» (déversements de quantités importantes des PCB par suite de fuites, d'explosions, d'incendies ou de rejets fortuits) et à des procédures inadéquates d'élimination dans le passé (décharges non contrôlées ou inappropriées, épandage des boues d'épuration). L'incinération des déchets constitue également une autre source des PCB dans l'air. Elle est à l'origine de composés très toxiques à savoir les chlorures d'hydrogène (HCl) et les dioxines (PNUE, 1998).

Dans l'eau, les PCB sont très peu solubles et sont, de manière générale, fortement adsorbés sur les sédiments et sur les particules en suspension du fait de leur hydrophobicité et de leur préférence à être associés aux particules dans la colonne d'eau. L'affinité des PCB pour les particules sera d'autant plus grande que la particule sera riche en éléments organiques (Tolossa et al., 1995). Ils sont en revanche très solubles dans les graisses, ce qui explique leur accumulation dans les graisses animales et tout au long de la chaîne alimentaire. Les animaux au sommet de la chaîne alimentaire ainsi que les animaux gras sont ainsi susceptibles de présenter des concentrations plus importantes en PCB. La stabilité des PCB, si utile dans les applications industrielles, les rend difficilement biodégradables. Les êtres humains sont principalement exposés aux PCB par le biais de la nourriture, de l'air et de l'eau potable (Abramowicz, 1990 ; IPCS-OMS, 2003).

III.3.3- Toxicité

Le dosage des PCB dans l'environnement, les aliments ou chez l'homme concerne généralement les 7 PCB « indicateurs » ou PCB_i les plus présents dans l'environnement et les

aliments (50 % de l'ensemble des congénères) et sont dosés pour estimer la contamination par les PCB totaux (IARC, 2009).

En l'état actuel des connaissances, une exposition accidentelle de courte durée aux PCB n'a pas de conséquence grave. Une exposition aiguë à forte dose est associée à des irritations de la peau (chloracné) ou à des troubles plus graves, qui sont pour certains, réversibles. Par contre, les effets chroniques entraînent des dommages du foie, des effets sur la reproduction et la croissance. Les PCB sont classés en tant que substances probablement cancérogènes pour l'homme. Des effets sur le foie, la peau, le système immunitaire, le système de reproduction, la trachée gastro-intestinale et la glande thyroïde des rats de laboratoire (Groupe 2A) ont été répertoriés par l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer (IARC, 2009).

Par ailleurs, la combustion des PCB peut se traduire par le dégagement de composés à forte toxicité, les « furannes » et « dioxines », qui sont surtout connues pour leurs effets cancérogènes. Les dioxines, les furanes et les PCB de type dioxine (PCB-DL) ont des caractéristiques toxicologiques voisines (Afssa, 2005).

III.3.4- Réglementation des PCB

Depuis les années 1990, les PCB comptent parmi les polluants organiques persistants (POPs), dont la production est interdite dans la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants. Malgré la cessation de fabrication des PCB dans beaucoup de pays au milieu des années 1970, ces polluants continuent à être une famille de polluants très préoccupants sur le plan mondial. Il y a encore une quantité substantielle de PCB employée aujourd'hui (PNUE, 1998). La production et la commercialisation des PCB sont, par exemple, interdites en France depuis 1987. Néanmoins, environ 10 % des PCB produits depuis 1929 sont toujours présents dans l'environnement à l'heure actuelle car ils sont extrêmement persistants (PNUE, 1998).

La directive cadre N°96/59/CE (JOCE n°L243/31 du 24 Septembre 1996) a été mise en place par le Conseil de l'Union Européenne pour renforcer les dispositions relatives à l'élimination des PCB. Elle a fixé notamment l'échéance de leur destruction ou de leur élimination avant le 31/12/2010.

IV. Présentation sommaire de la zone d'étude

IV.1- Situation géographique

Situé à l'extrême nord du Maroc, Tanger est limitée au nord par le détroit de Gibraltar, au sud par la province de Larache, à l'est par Ceuta et Tétouan et à l'ouest par l'océan atlantique. La situation géographique de Tanger sur la rive sud du détroit de Gibraltar, lui a donné, depuis toujours, une place de choix du point de vue stratégique, économique et culturel.

IV.2- Climat

Grâce à ses deux façades maritimes, la ville de Tanger se distingue par un climat méditerranéen doux et humide. Les températures restent clémentes en hiver, douces en été. Elles atteignent rarement 0°C au mois de janvier et les maxima les plus fréquents de ce mois oscillent entre 14°C et 18°C. En été, l'atmosphère se réchauffe sensiblement, les températures maxima les plus fréquentes en juillet varient de 16°C à 26°C. Des pics de 32°C à 38°C ont pu être enregistrés quelques jours par an, mais leur fréquence demeure exceptionnelle. Le volume des précipitations à Tanger est important et varie de 500 à 1500 mm par an. La moyenne annuelle des précipitations est de 800 mm dont 80% se réalise durant les cinq mois de novembre en mars (Thauvin, 1971 ; Bakkali et Bouyalaoui, 2005).

La classification des vents à Tanger révèle deux principaux types :

- les vents d'est et nord-est ou « Chergui » qui règnent principalement au printemps et en été. Déchargés de leur humidité, ils contribuent ainsi à l'assèchement de l'atmosphère.
- les vents d'ouest et nord-ouest, ou « Gharbi », qui dominent en automne et en hiver ; ils sont d'origine atlantique et une source d'humidité et de précipitations (Thauvin, 1971).

À Tanger, le climat est assez venteux. En effet, les moyennes mensuelles supérieures à 18 km/h représentent plus de 60 %. Le vent calme inférieur à 7,2 km/h ne dépasse pas 20 % (Boughaba, 1992). Selon une étude réalisée sur la décharge de Tanger, les vents soufflent en moyenne 21 % du temps en direction de la ville de Tanger (GREG, 1995).

IV.4- Population

La ville de Tanger s'étend sur une superficie de 130 km² environ. La population est estimée actuellement à environ 800.000 habitants contre 690 947 habitants en 2004 avec un taux d'urbanisation de 58% dépassant la moyenne nationale (RGPH³, 2004). Les projections à l'horizon 2025 tablent sur une population de 1,5 millions. Cette croissance démographique accompagnée d'une concentration de la population dans les milieux urbains a un impact

³ Recensement général de la population et d'habitats.

négalif sur l'environnement notamment par la prolifération des habitats insalubres et la dégradation de l'environnement urbain, suite à la défaillance des modes d'assainissement liquide et solide.

IV.5- Principales activités économiques

La base économique de Tanger se caractérise par un dynamisme relativement important, qui s'appuie sur le développement d'activités diversifiées (industrie, agriculture, pêche, tourisme, commerce, activités portières etc.). Aujourd'hui la ville est soumise à une demande croissante d'emplois et d'activités, et avec le nouvel intérêt, pour la région, du gouvernement, de nombreux projets sont en cours.

IV.5.1- Industrie

Deuxième pôle économique marocain après Casablanca, l'activité industrielle de Tanger est diversifiée : industries textiles, chimiques, mécaniques, métallurgiques et navales. La ville dispose actuellement de quatre zones industrielles dont deux ont un statut de zone franche (la Tanger FreeZone et la Zone franche portuaire).

La ville de Tanger compte 463 unités de production industrielle. Les secteurs de textile et du cuir constituent l'activité principale (58%) suivie du secteur chimique et para chimique (17%), secteur agroalimentaire (12%) et du secteur métallique et mécanique (10%) (GTZ-PGPE, 2006).

IV.5.2- Agriculture

La région présente des diversités géomorphologiques et climatiques appréciables, ayant permis de développer un secteur agricole qui occupe actuellement une place de choix dans son économie. La surface agricole utile représente 30% de la superficie totale de la région, ce qui lui confère des vocations de type sylvico-pastorale et d'agriculture pluviale.

IV.5.3- Tourisme

La contribution du tourisme dans la région est appréciable. Ses caractéristiques historiques, géographiques et culturelles sont l'une des principales sources de richesse de la région qui dispose d'une position géostratégique à cheval entre la mer Méditerranée et l'Océan Atlantique. Les attraits touristiques de Tanger sont donc très divers : Montagne, mer, sites historiques et naturels, opportunités de pêche, de sports aquatiques, de randonnées et d'autres activités en plein air. Dotée d'une infrastructure touristique non négligeable, la ville de Tanger accueille également plusieurs conférences et manifestations culturelles ou institutionnelles (Délégation provinciale du tourisme de Tanger, 1997).

Références bibliographiques

Abramowicz DA. (1990). Aerobic and anaerobic biodegradation of PCBs: a review. In: CRC Critical Reviews in *Biotechnology*, Vol 10 (Steward GG, Russell I, eds). Boca Raton, FL: CRC Press, 241-251.

Aceves M. and Grimalt JO. (1993). Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environmental Science & Technology* 27, 2896-2908.

ADS Maroc-EDIC (2005). Développement du secteur de recyclage des déchets au Maroc: diagnostic (Partie 1) et Plan d'action (Partie 2) pour le Département de l'Environnement, Maroc.

Afssa (2005). Dioxines, furanes et PCB de type dioxine : Evaluation de l'exposition de la population française. Rapport publié par l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (AFSSA).

Ajir A., (2003). Gestion des déchets solides au Maroc: Problématique et approche de développement. *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*. 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002), p.740-747.

Albinet A. (2006). Hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs dérivés nitrés et oxygénés dans l'air ambiant : caractéristiques physico-chimiques et origine. *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1, France.

ASPA (2006). Caractérisation de la qualité de l'air dans la zone de l'Aéroport de Strasbourg Entzheim.

Bakkali S. et Bouyalaoui J., (2005). Essai d'optimisation de la capacité de retenue d'eau d'un lac par caractérisation géophysique du recouvrement argileux. *African Journal of Science and Technology (AJST)*. Vol 6, N 2. 12-22.

Besombes J.L, Maitre A., Patissier O., Marchand N., Chevron N., Stoklov M., Masclet P. (2001). Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator. *Atmos. Environ.* 35, 6093-6104.

Boughaba, 1992. Les littoraux meubles septentrionaux de la péninsule de Tanger (Maroc). Géomorphologie et effet de l'intervention anthropique sur leur environnement. *Thèse de doctorat*, université de Nantes, France, 348 p.

Collet S. (2002). Emissions liées à la combustion du bois par les foyers domestiques. Rapport INERIS.

Degobert P. (1992). Automobile et pollution, *Edition Technip*, Paris, 516p.

Délégation provinciale du tourisme de Tanger (1997). Monographie touristique de Tanger.

Demmich J. (1995). Gestion des résidus issus d'usines d'incinération. *Techniques, Sciences, Méthodes*, 5, 417-421.

Didyk BM., Simoneit BRT., Pezoa LA., Riveros ML. and Flores AA. (2000). Urban aerosol particles of Santiago, Chile : organic content and molecular characterisation. *Atmospheric Environment* 34, 1167-1179.

Dugenest S., Casabianca H., and Grenier-Loustalot M.F. (1999). Municipal solid waste incineration bottom ash : physicochemical characterization of organic matter. *Analisis* 27, 75-81.

Ekelund, L. & Nyström K., (2007). Composting of Municipal Waste in South Africa: sustainability aspects. UPTec-STS06-012

Enda Maghreb (2007). Options de gestion des déchets solides municipaux adaptées aux contextes des Pays du Sud. Enda Maghreb - Enda Tiers monde.

Enda Magreb (2003). La filière informelle de récupération et de recyclage des déchets solides au Maroc

Fontaine H., (2000). Les composés organiques volatils dans les gaz d'échappement des automobiles : établissement de profils d'émission représentatifs de différentes conditions de conduite. Thèse de doctorat de l'université de Compiègne.

Fourmeaux, A (1998). Rapport réseaux Air. www.mrw.Wallonie.be/dgrne/rapports/dppgss/air1998/m_princ.htm.

Gladen B., Longnecker M., Schecter A. (1999). Correlations among polychlorinated biphenyls, dioxins and furans in humans. *American Journal of Industrial Medicine*, 35, pp. 15-20.

GREG (1995). Etude réalisée pour le compte d'objectif terre et la Commune Urbaine de Tanger. Le Groupe de recherche et d'études géographiques, rapport final.

GTZ (2003). Etude socio-économique des chiffonniers de la décharge publique de Tanger. Association des Enseignants des Sciences de la Vie et de la Terre Tanger & Coopération Technique Allemande (GTZ)

GTZ (2006). Plan de gestion des déchets solides de la ville de Tanger. Projet de l'assistance technique PGPE destinée à l'amélioration de la gestion des déchets solides de la ville de Tanger mené par le ministère de l'Aménagement du Territoire de l'Eau et de l'Environnement en partenariat avec la coopération technique allemande (GTZ).

GTZ-PGPE (2006). Etude de faisabilité relative à l'amélioration de la gestion de la décharge publique de Tanger, rapport final. Programme de Gestion et de Protection de l'Environnement (PGPE), coopération technique allemande (GTZ).

Guibet JC., (1997). Carburants et moteurs : technologies-énergies-environnement. Ed. Technip, Publication de l'Institut Français de Pétrole, vol.2, Paris, 830p.

Hoyau V., Jaffrezo J.L, Garrigues P.H., Clain, M.P., and Masclet P. (1996). Desorption of aerosol in polar regions-contamination of the ice sheet by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35-44.

IARC (1987). Overall evaluations of carcinogenicity an updating of IARC monograph. Lyon, vol. 1-42 (Suppl 7).

IARC (2009). Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, «Evaluations Globales de la Cancérogénicité pour l'Homme », Groupe 2A : Probablement cancérogènes pour l'homme, CIRC 16.

INERIS (2003). Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérogènes : Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges Évaluation de la relation dose réponse pour des effets non cancérogènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR).

INERIS, (2004). Exposition par inhalation au benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air, Sources, mesures et concentrations, Paris, 2004, 26p.

INRS (2004). Valeurs limites d'expositions professionnelles aux agents chimiques en France, ND2098.

IPCS-OMS (2003). "Polychlorinated biphenyls : Human health aspects. Concise international chemical assessment document 55". rapport scientifique de consensus produit en 2003 par le Programme International sur la Sécurité Chimique (IPCS) de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).

Kroese E.D., Muller J.J.A., Mohn g.R., Dortant P.M. and Wester P.W (2001). Tumourigenic effects in Wistar rats orally administered benzo[a]pyrene for two years (gavage studies). Implications for human cancer risks associated with oral exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons National Institute of Public Health and the Environment. Bilthoven.

Marr L.C., Kirchmaster T.W., Harley RA., Miguel AH., and Hering SV. (1998). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environmental Science & Technology* 33, 3091-3099.

Mazeas O. (2004). Evaluation de l'exposition des organismes aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le milieu marin par le dosage des metabolites de HAP. *Thèse de Doctorat*. Université Bordeaux I. France.

OEHHA (1994) - Part B. Health hazard assessment. Benzo[a]pyrene as a topxic air contaminant, Air Resouces Board and, Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency (Cal/EPA).

OMS (2000). Air Quality Guidelines for Europe. World Health Organization. Copenhagen 2nd Ed.

Paxton, M. B., Chinchilli, V. M., Brett, S. M. & Rodricks, J.V. (1994). Leukemia risk associated with benzene exposure in the pliofilm cohort. II. Risk estimates. *Risk Anal.* n°2, pp.155-61.

Phénixa (2004). Manuel de gestion des déchets solides ménagers Pour une gestion intégrée des déchets solides ménagers au Maroc

PNUE (1998). L'inventaire des capacités mondiales de destruction des PCB. Programme des Nations Unies sur l'Environnement. Programme Inter-organisme pour la Gestion Rationnelle des Produits Chimiques (IOMC).

RGPH, 2004. Recensement général de la population et d'habitats.

Sbai H., (2002). Evaluation des dommages causés à l'environnement par les lixiviats de la décharge publique de Tanger (Maroc). Mémoire de DESA, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah. Faculté des sciences Dhar El Mehrez-Fès ; GTZ –Programme de Gestion et de Protection de l'Environnement – PGPE – Tanger, Maroc.

Schnatter, A. R., Armstrong, T. W., Nicolich, M. J., Thompson, F. S., Katz, A. M., Huebner, W. W. & Pearlman, E.D. (1996). Lymphohaematopoietic malignancies and quantitative estimates of exposure to benzene in Canadian petroleum distribution workers. *Occup Environ Med.* n°11, pp.773-81.

Schnelle-Kreis J., Gebefugi I., Welzl G., Jaensch T. and Kettrup A. (2001). Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric Environment* 35, 71-81.

SEE (2003). Secteur des déchets solides, Situation actuelle & perspectives de développement. Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Eau et de l'Environnement. Secrétariat d'Etat chargé de l'Environnement

Senhaji F., (2005). Etude évaluative des émissions de gaz à effet de serre des décharges des villes de Midelt, Guercif, Taourirt, Berkane. Enda Maghreb (PBREM).

Tanabe S, Hidaka H, Tatsukawa R. (1983). PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in Antarctic atmosphere and hydrosphere. *Chemosphere* 12(2):277-288.

Thauvin J.P, (1971). Hydrologie et Hydrogéologie, Contribution à la connaissance du Tangerois, Notes & Mémoires No. 222 Bis, Service Géologique du Maroc.

Tolossa I., Bayona JM. And albaigés J. (1995). Spatial temporal distribution, fluxes and budgets of organochlorinated compounds in Northwest Mediterranean sediments. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2519-2527.

Yin, S. N., Hayes, R. B., Linet, M. S., Li, G. L., Dosemeci, M., Travis, L. B., et al., (1996). A cohort study of cancer among benzene-exposed workers in China: overall results. *Am J Ind Med.* n°3, pp.227-35.

CHAPITRE II

Application de la technique de prélèvement sur Tubes à diffusion passive « Radiello[®] » pour l'évaluation de la qualité de l'air de la région de Tanger

Ce chapitre présente les résultats de l'application de la méthode de prélèvement passif par adsorption sur Tenax TA contenu dans un tube Radiello pour l'identification et la quantification d'un mélange complexe de polluants atmosphériques générés par l'activité industrielle et l'incinération spontanée des déchets urbains de la ville de Tanger.

INTRODUCTION

La pollution atmosphérique est devenue une des préoccupations actuelles des populations puisqu'elle constitue une conséquence inévitable du développement économique de la société. A ce titre, la surveillance de la qualité de l'air devient de plus en plus nécessaire et impose le développement de techniques analytiques alliant, dans la mesure du possible, faible coût et efficacité. D'autre part, compte tenu de la diversité des polluants atmosphériques pouvant conduire à des mélanges complexes de plusieurs composés dont certains sont présents en très faibles teneurs et en raison de la nécessité de suivi de l'évolution temporelle et spatiale des polluants, il est indispensable d'avoir recours à des techniques d'analyses au laboratoire. Ceci exige un prélèvement préalable sur site qui peut se faire soit en mode actif par aspiration à l'aide de petite pompe autonome pour assurer le transfert vers un système de stockage, soit en mode passif, par adsorption contrôlée par diffusion à travers une membrane poreuse par exemple. Si le premier mode possède l'avantage de permettre le contrôle du volume par la connaissance du débit et la durée d'aspiration, le deuxième présente des atouts résidant dans la facilité de mise en œuvre et la possibilité de disposer d'échantillons provenant, simultanément, d'un grand nombre de points de mesures sur une zone pendant une durée d'exposition donnée (Krupa et Legge, 2000 ; Thammakhet et al., 2004) ce qui offre la possibilité de suivi de distribution spatiale des concentrations de polluants et de disposer de valeurs exprimées en moyennes temps-masse (*time-weighted average; TWA*). Cette méthode a été adoptée comme moyen de surveillance de la qualité de l'air (Pristas, 1994 ; Paschke et Popp, 2005), en particulier, pour des applications en hygiène et sécurité dans les lieux de travail (Zabiegala, 2002). L'adsorption peut être conduite sur une gamme très variée de matériaux dont la performance est essentiellement liée à des propriétés de texture (porosité, surface spécifique) et dépend de la nature des substances adsorbées (polarité, taille, volatilité). Le charbon actif est l'un des adsorbants le plus souvent choisi, mais des matériaux inorganiques tels que, le gel de silice, l'alumine, les tamis moléculaires ou les solides organiques de type polymères poreux (Tenax, Porapak, Chromosorb) ou des mélanges de différents adsorbants préparés en fonction des molécules à piéger et le mode d'extraction adopté (Jacob et al., 1998 ; Ras-Mallorquí et al., 2007) sont aussi fréquemment rencontrés. L'utilisation de ces adsorbants contenus dans des tubes adaptés est, actuellement, un des moyens d'échantillonnage les plus performants en raison de l'efficacité montrée pour une large gamme de polluants et la facilité de préparation et de recyclage au laboratoire. Les tubes de type Radiello® mis au point par Cocheo et al. (1999) ayant fait l'objet de la norme ISO

16017 (Namiesnik, 2005) et sont parmi les plus utilisés puisqu'ils permettent un échantillonnage en régime radial conduisant à une accumulation des polluants collectés par unité de temps (Cocheo et al., 1999). Cependant, compte tenu des faibles concentrations des polluants atmosphériques pouvant exister à l'état de traces et vu la complexité des mélanges, le recours à une étape préalable de pré-concentration est nécessaire pour une analyse efficace et ce malgré les progrès en techniques de séparations et de détections, notamment avec la spectrométrie de masse (Jacob et al., 1998). Diverses méthodes de préconcentration sont citées dans la littérature, entre autres la préconcentration cryogénique basée sur l'utilisation d'un piège froid (Namiesnik, 2005), la technique d'espace de tête ou *Headspace* (Papet et al., 2010), la microextraction en phase solide SPME (Hippelein, 2006) et l'extraction avec les membranes semi-perméables (Zouir et al., 2009). Toutefois, la fixation sur adsorbant suivie d'une thermodésorption tend à dépasser ces méthodes pour des raisons d'efficacité, avec réduction du temps d'analyse et surtout la non utilisation de solvants (chimie analytique verte) permettant une réduction du coût de l'analyse (Tobias, 2007). Le Tenax TA est fréquemment utilisé pour le prélèvement passif en raison de sa capacité à supporter des températures de désorption très élevées (350°C) et son aptitude à retenir les polluants, même en milieu humide sans pour autant fixer l'eau qui gêne le procédé d'analyse (Camel et Caude, 1995 ; Wideqvist et al., 2003 ; Juillet et al., 2005 ; Pennequin-Cardinal et al., 2005_{a,b}).

Dans le présent travail, nous avons adopté la méthode de prélèvement en mode passif par adsorption sur Tenax TA contenu dans un tube de type Radiello® à symétrie radiale et ce dans le but d'analyser les polluants émis par l'incinération spontanée des déchets à la décharge municipale et l'activité industrielle dans la région de Tanger. Les molécules piégées dans les tubes exposés sont analysés, en différé, au laboratoire suivant un protocole consistant, d'abord, en une thermodésorption avec cryofocalisation (concentration des polluants dans un volume très faible d'un piège froid) suivie d'une désorption *en flash* permettant une injection quasi ponctuelle dans la colonne du chromatographe couplé à un spectromètre de masse. Cette approche permet d'éviter le recours aux solvants nécessaires pour les opérations d'extractions ; ce qui répond aux exigences du concept de la chimie verte tout en générant des réductions significatives en termes de coûts et de temps d'analyse. L'emploi de la spectrométrie de masse assure l'identification des composés et leur quantification après étalonnage (Gass, 2003). L'application de cette procédure pour l'analyse des polluants accumulés dans des tubes placés simultanément et exposés pendant une même durée, en plusieurs points de prélèvement a permis le suivi de la dispersion spatiale des polluants identifiés et quantifiés.

I. Échantillonnage passif

I.1- Principe

L'échantillonnage passif est le mode de prélèvement de l'air privilégié quand les durées d'exposition sont suffisamment longues. Les premiers travaux cités dans la littérature qui décrivent le principe de l'échantillonnage passif datent de 1973 et concernent le dioxyde de soufre SO₂ et le dioxyde d'azote NO₂ (Palmer and Gunnison, 1973).

Le principe d'échantillonnage passif repose sur la collecte de polluants gazeux ou à l'état de vapeur à travers une membrane en réponse à une différence des potentiels chimiques entre deux milieux : le milieu à échantillonner et le milieu collectant (Górecki et Namiesnik, 2002). Les processus de diffusion sont décrits par dérivation de la première loi de Fick qui relie mathématiquement la masse des composés collectés au gradient de concentration dans la zone de diffusion, à la durée d'exposition et à la surface de l'adsorbant (Palmer et al., 1976).

I.2- Types d'échantillonneurs passifs

Divers sont les dispositifs cités dans la littérature et utilisés pour l'échantillonnage passif des contaminants de l'air. Les capteurs les plus rapportés dans la littérature sont les tubes à diffusion axiale ou radiale et les badges (Pennequin-Cardinal, 2005c). Dernièrement d'autres dispositifs d'échantillonnage ont été développés comme par exemple le capteur passif « Fan-Lioy », le capteur à disque en mousse de polyuréthane et le capteur passif à base de résine XAD-2 (Schummer, 2010). Les tubes à diffusion axiale sont issus de l'échantillonneur inventé par Palmer et al. (1976). L'échantillonnage se fait selon un axe perpendiculaire à la surface du piègeage. Ils possèdent donc une surface d'adsorption relativement petite. Parmi les tubes axiaux les plus utilisés, on trouve le tube *Perkin Elmer* qui a été développé pour la mesure des COV dans les milieux de travail (Brown et al., 1992). Quant aux échantillonneurs de type badges, ils ont été conçus la première fois pour la mesure individuelle aux COV dans les ambiances intérieures de travail, ensuite leur utilisation a été élargie aux mesures dans l'air ambiant et dans les lieux intérieurs. Leur surface d'échantillonnage relativement grande permet le prélèvement d'une grande quantité de polluants organiques supérieure à celle des tubes axiaux. Ils sont donc plus préférentiellement utilisés pour des mesures de courtes durées d'échantillonnage de quelques minutes à quelques heures (Pennequin-Cardinal, 2005c).

I.3- Théorie de la diffusion

La technique d'échantillonnage passif est basée sur la propriété de diffusion moléculaire des gaz (Loi de Fick), d'où le terme d'échantillonnage 'passif' (aussi appelé échantillonnage par diffusion). La première loi de Fick a été établie en 1885. Elle affirme « qu'une espèce de concentration C_1 dans un volume V_1 aura tendance à diffuser naturellement vers un volume V_2 de concentration C_2 , inférieure à C_1 ». Cette loi s'applique à toutes les espèces : solides, liquides et gaz (Bates, 1997).

En ce qui concerne les gaz, les molécules se diffusent dans l'échantillonneur où elles sont quantitativement collectées sur un matériau adsorbant. Cette diffusion est le résultat d'un gradient de concentration qui s'établit entre l'air extérieur de tube (où $C = C_{\text{air}}$) et l'air en contact avec la surface de l'adsorbant (figure 2.1). Ce différentiel de concentration va entraîner la diffusion des composés à travers la membrane poreuse, de la zone la plus concentrée en composés (air ambiant) vers la surface de l'adsorbant où ils sont captés et accumulés (Bates, 1997).

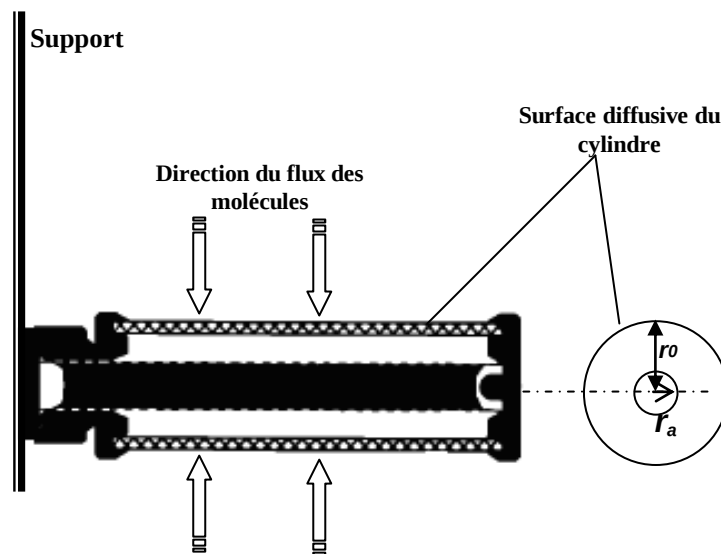


Figure 2.1- Exemple de la diffusion moléculaire à travers un tube radial (Bates, 1997)

La première loi de Fick peut être utilisée pour décrire le taux du transfert de la masse de l'air ambiant vers l'adsorbant (Bates, 1997 ; Krupa et Legge, 2000).

$$\frac{dm}{dt} = DA \frac{dC}{dx} \quad (2.1)$$

où :

dm/dt : taux de transfert de masse ;

D : coefficient de diffusion ;

A : surface de la section de tube ;

dC/dx : gradient de concentration le long de l'axe.

Dans le cas d'un échantillonneur radial (figure 2.1), la surface d'échantillonnage correspond à $(2\pi r h)$ et l'équation (2.1) dérivée de la loi de Fick devient donc:

$$\frac{dm}{dt} = D 2\pi r h \frac{dC}{dr} \quad (2.2)$$

où :

r est le rayon du cylindre;

h est la longueur du cylindre ;

dC/dr est le gradient de concentration le long du rayon.

L'intégration de l'équation (2.2) en utilisant les paramètres définis dans la figure donne :

$$\frac{m_t}{t} = D 2\pi r h \frac{C_0 - C_a}{\ln r_0 / r_a} \quad (2.3)$$

où :

m_t = la masse transférée au temps t ;

t = temps d'échantillonnage ;

r = rayon ;

h = longueur du cylindre ;

C_0 = concentration ambiante ;

C_a = concentration juste à la surface de l'adsorbant.

La vitesse (ou débit) de prélèvement théorique pour un tube radial est donc :

$$D_{éch} = \frac{D 2 \pi h}{\ln r_0 / r_a} \quad (2.4)$$

Les débits d'échantillonnage par diffusion qui sont généralement propres pour chaque substance dépendent des caractéristiques du tube considéré : le coefficient de diffusion du composé dans le tube et la géométrie du capteur passif utilisé qui sont donnés par le fabricant (Fondation Salvatore Maugeri) pour le cas des tubes à diffusion « Radiello » (Krupa et Legge, 2000). Ils ont fait l'objet de nombreuses études de validation. Cependant, en France, seules les débits d'échantillonnages des BTEX sont validés par l'EMD, Ecole des Mines de Douai, (Pennequin-Cardinal et al., 2005a) et l'INERIS, institut national de l'environnement industriel et des risques (Zdanevitch et al, 2003). La gamme de COV que l'on pourra prélever par tubes passifs est amenée à s'enrichir dans les années à venir.

I.4- Types et caractéristiques d'adsorbants utilisés pour le prélèvement passif

Le piégeage des molécules sur le support solide met en jeu des phénomènes d'adsorption (physisorption, chimisorption) similaires à ceux se produisant en chromatographie. La restitution des composés adsorbés pour l'analyse peut se faire par extraction par solvant ou par extraction thermique (Baek et Perry, 1995 ; Guillot et al., 1995).

Généralement, on distingue entre trois types d'adsorbants qui sont utilisés pour le prélèvement des composés organiques : les supports à base de charbon actif et les adsorbants carbonés, les adsorbants inorganiques et les adsorbants organiques (Jacob *et al.*, 1998). La qualité d'un adsorbant dépend de ses caractéristiques physicochimiques (Tableau 2.1). D'abord, sa surface spécifique (m^2/g) qui est directement liée à sa capacité d'adsorption du composé. Cette grandeur représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux molécules. Elle peut fortement varier en fonction de la taille et de la forme des pores, et surtout de la porosité. A titre d'exemple, les charbons actifs présentent des surfaces spécifiques de l'ordre de 1000 à 2000 m^2/g , surfaces spécifiques très élevées par rapport au sable dont la surface est d'environ 5 m^2/g (Pennequin-Cardinal, 2005c). Ensuite, la granulométrie, le volume poreux et le rayon des pores sont également des paramètres à

prendre en considération. La température maximale d'un adsorbant est un paramètre très important dans le processus analytique, une température élevée garantit une meilleure récupération des composés adsorbés sur un adsorbant donné (Pennequin-Cardinal, 2005c).

Ainsi, le choix d'un matériau approprié n'est pas toujours aisé. L'objectif est de sélectionner l'adsorbant qui retient convenablement le (ou les) composés d'intérêt pour le volume d'air fixé en fonction de la sensibilité souhaitée. Dans le cas d'une désorption thermique, on doit aussi considérer la capacité du matériau à désorber quantitativement les COV à une température qui ne dégrade pas l'adsorbant ni les COV. D'un autre côté, le matériau doit être inerte. En effet, même si la plupart des adsorbants commercialisés sont de qualité chromatographique, certains adsorbants peuvent favoriser la formation de sous-produits lors de la thermodésorption de certains COV très réactifs (Peters et Bakkeren, 1994). La sensibilité à l'humidité peut aussi être un critère de sélection. Un matériau très hydrophobe laissera passer l'eau mais pourra également entraîner certains COV polaires. Un autre paramètre très important dans le choix de l'adsorbant est le volume de percée des COV d'intérêt dans les conditions de prélèvement envisagées (température, débit d'échantillonnage) (Pennequin-Cardinal, 2005c).

Le tableau 2.1- Propriétés physiques des principales familles d'adsorbants (INRS, 2000).

Famille d'adsorbants	Exemples d'adsorbants	S^* ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Pores (Å)	$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$	Application **
Noirs de carbone graphités	Carbopack B	100	nd	> 400	C ₅ -C ₁₂
	Carbopack C	10	nd	> 400	C ₁₅ -C ₂₀
	Carbopack F	5	nd	> 400	> C ₂₀
Tamis moléculaires de carbone	Carbosieve SIII	820	4 à 11	> 400	C ₂ -C ₅
	Carboxen 569	485	5 à 8	> 400	C ₂ -C ₅
	Carboxen 1003	1 000	5 à 8	> 400	C ₂ -C ₅
Polymères poreux	Tenax TA (oxyde de 2,6-diphénylène)	35	720	350	C ₅ -C ₂₆
	Chromosorb 106 (polystyrène réticulé)	750	50	250	C ₄ -C ₈
	Porapak N (polyvinylpyrrolidone)	250-350	75	200	C ₄ -C ₁₀

* Surface spécifique

** Longueur de la chaîne carbonée des COV

nd : donnée non disponible.

I.5- Applications des échantillonneurs passifs

Depuis son adoption comme technique d'échantillonnage, le prélèvement passif a connu un grand développement et il a fait l'objet de multiples publications. En effet, à l'échelle internationale, les performances des échantillonneurs passifs ont été démontrées lors de nombreuses études de validation en laboratoire ou sur le terrain pour des prélèvements de longue durée (Bates *et al.*, 1997 ; Elke *et al.*, 1998 ; Cocheo *et al.*, 1999 ; Ballach *et al.*, 1999 ; Gonzalez-Flesca *et al.*, 2000 ; Skov *et al.*, 2001 ; Górecki et Namiesnik, 2002 ; Angiuli *et al.*, 2003 ; Pennequin-Cardinal *et al.*, 2005_{a,b}).

C'est ainsi que la technique a pris son essor dans le contexte de l'hygiène professionnelle en vue de mesurer l'exposition de l'individu à son poste de travail. L'exposition individuelle est évaluée grâce aux mesures effectuées à l'aide des échantillonneurs passifs portés par le groupe des individus concernés (Zabiegala *et al.*, 2002). Wan-Kuen et Chang-Ho (2001) ont utilisé cette technique pour l'évaluation des coréens usagers de bus et des conducteurs de taxis aux COV. Compte tenu de sa facilité de mise en oeuvre et de la diversité des situations auxquelles elle peut répondre, la technique a été progressivement expérimentée dans le domaine de l'environnement urbain au cours des dix dernières années pour caractériser la qualité de l'air ambiant (Cruz *et al.*, 2004). Par ailleurs, de nombreux auteurs ont rapporté l'utilisation de l'échantillonnage passif comme moyen de prélèvement pour la caractérisation de l'air intérieur (Jia *et al.*, 2007).

Objectif de l'étude

Comme il a été indiqué précédemment, les échantillonneurs passifs sont de plus en plus utilisés pour la caractérisation de la qualité de l'air ambiant car ils présentent l'avantage d'être non bruyants, peu encombrants, faciles de mise en oeuvre et ne nécessitent pas d'alimentation électrique.

L'objectif de la présente est l'application de la méthode de prélèvement passif par adsorption sur Tenax TA contenu dans un tube Radiello pour l'identification et la quantification d'un mélange complexe de polluants atmosphériques générés par l'incinération spontanée des déchets urbains et l'activité industrielle de la ville de Tanger.

II. Matériels Et Méthodes

II. 1- Description du tube d'échantillonnage utilisé

L'échantillonneur passif utilisé au cours cette étude est le tube à symétrie radiale, *Radiello*[®], inventé en 1996 par Cocheo et al., (1999). Ce tube cylindrique de petite taille (environ 7cm de longueur et 1cm de diamètre interne) est constitué d'une membrane poreuse blanche en polyéthylène dans laquelle est insérée une cartouche en acier inox contenant l'adsorbant (figure 2.2).

L'adsorbant utilisé dans notre essai est le tenax TA. Il s'agit d'un polymère d'oxyde de 2,6-diphényle. C'est le matériau de choix pour le remplissage de tubes de prélèvement destinés à la désorption thermique. Le tenax TA employé est caractérisé par une surface spécifique d'environ 35 m²/g, un volume microporeux de 720 Å, une faible affinité pour l'eau et une bonne stabilité thermique jusqu'à 350 °C (INRS, 2000).

Le tube *Radiello*[®] peut être considéré, de part ses caractéristiques géométriques et l'emploi de la membrane poreuse, comme un échantillonneur passif de deuxième génération par rapport au tube Palmes, l'échantillonneur diffusif le plus ancien inventé en 1973 par Palmes (Palmes et Gunnison, 1973). Ce système de prélèvement présente, en effet, l'avantage d'avoir une surface de contact avec l'air de 360° sur toute la longueur de l'échantillonneur. Les débits d'échantillonnage (ou vitesses de prélèvement) obtenus sont alors plus importants que pour les échantillonneurs à diffusion axiale. Il peut donc être utilisé sur des courtes périodes d'exposition (Namiesnik et al, 2005).

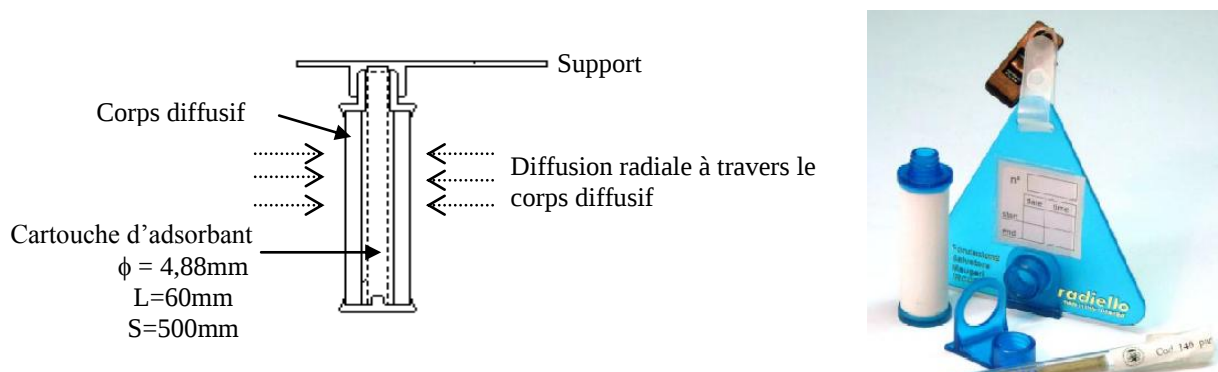


Figure 2.2- Tube échantillonneur passif de type Radiello[®] (photo prise à l'Ecole des Mines de Douai- France)

II. 2- Protocole de prélèvement

La campagne d'échantillonnage a été effectuée en plaçant pendant 7 jours les tubes à diffusion radiale de type «Radiello®» au niveau des six points de prélèvements indiqués sur la figure 2.3. Le tube contenant le tenax TA est introduit dans le corps diffusif au moment de l'échantillonnage et l'ensemble est placé à l'endroit de prélèvement, après fixation sur une plaque d'appui. Des séries de trois tubes par site et un tube blanc non exposés ont été utilisés dans la présente étude.

Les polluants gazeux ou à l'état de vapeur transitent par diffusion à travers le corps diffusif et sont adsorbés sur le matériau adsorbant. Cette diffusion est le résultat d'un gradient de concentration entre l'air à l'extérieur de la membrane (plus élevée) et celle au voisinage de la surface de piégeage (plus faible). Le flux de matière le long du parcours de diffusion des molécules arrivant sur l'adsorbant, dépend de l'épaisseur de la membrane et de sa porosité. Ceci permet d'une part, l'estimation des débits d'échantillonnages et d'autre part, de limiter l'effet du vent sur le prélèvement en réduisant la sensibilité aux mouvements de l'air se produisant sur la surface externe du corps diffusif. D'après les résultats antérieures de Pennequin-Cardinal et al., 2005a l'accumulation des molécules piégées dépend du temps d'exposition qui ne doit pas dépasser 7 jours afin de permettre une meilleure exploitation quantitative des résultats.

Dans la présente étude, l'adsorbant contenu dans les tubes exposés pendant 7 jours est retiré du corps diffusif puis isolé dans un tube en inox de type Markes et conservé à basse température (4-5°C) en vue d'analyse ultérieure au laboratoire. Il est à noter que ces tubes permettent le stockage des échantillons pendant 2 semaines sans aucune variation significative de leurs compositions (Namiesnik et al, 2005 ; Pennequin-Cardinal, 2005c). Une évaluation des tubes blancs non exposés est absolument nécessaire dans la mesure où les tubes conditionnés sont généralement conservés avant d'être utilisés pour échantillonnage et l'analyse n'est pas toujours immédiate. Les tubes conditionnés et ayant servi comme tubes blancs non exposés sont restés fermés à l'aide de bouchons Swaglock et conservés comme ceux des tubes exposés à basse température (4-5°C) jusqu'au moment de l'analyse.

Les limites de détection sont considérées comme étant égales à trois fois l'écart type des valeurs des blancs (Pennequin-Cardinal et al., 2005c).

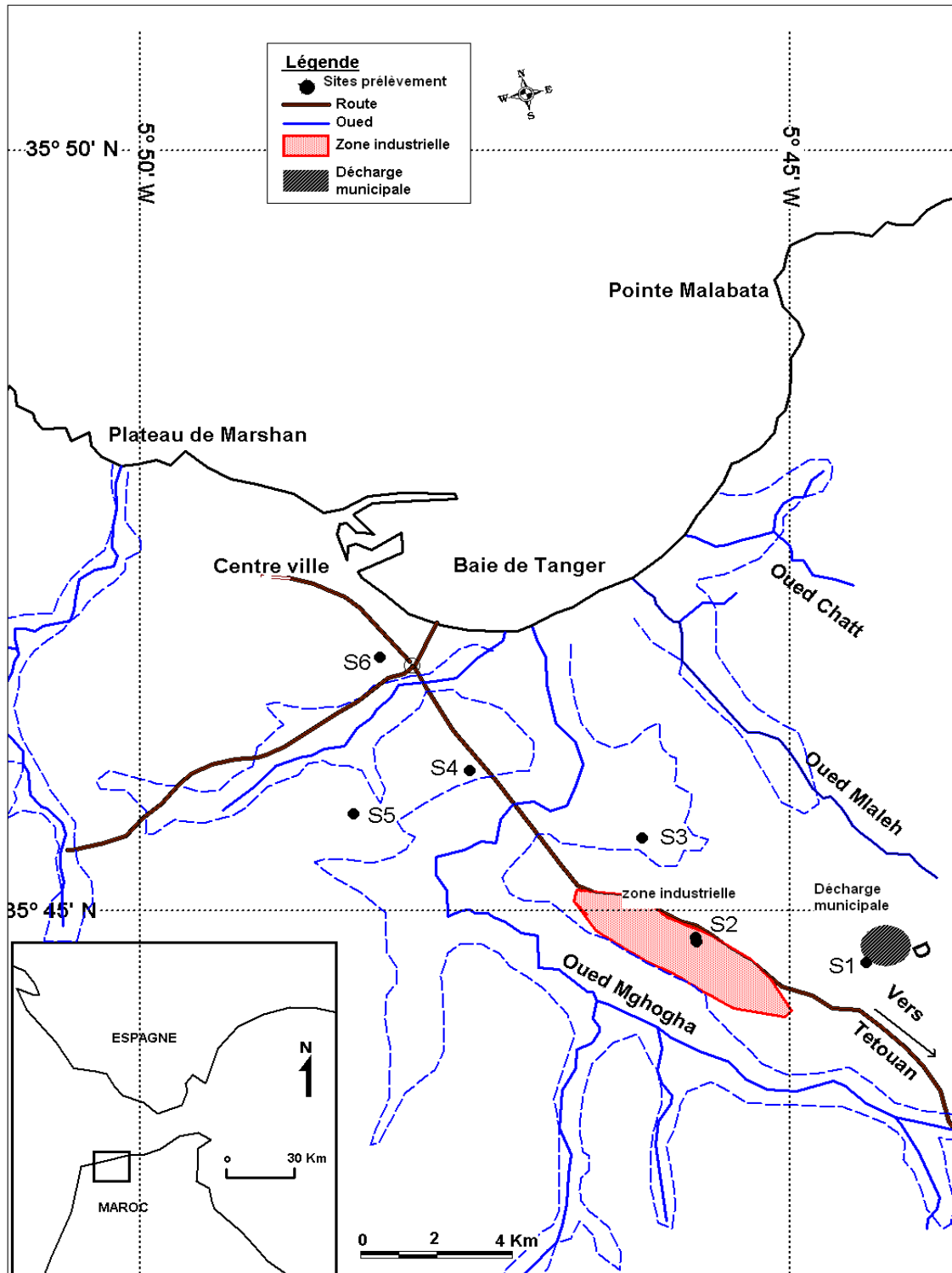


Figure 2.3- Localisation des sites de prélèvements dans la zone étudiée (S1 : Décharge ; S2 : Zone industrielle ; S3 : Quartier Moghogha ; S4 : Anciennes arènes ; S5 : zone urbaine Aouama ; S6 : Gare routière de Tanger).

II.3- Désorption thermique et analyse du contenu des tubes

La figure 2.4 montre une représentation schématique de la séquence des étapes du protocole analytique adopté. La cartouche insérée dans un tube inox en fin d'exposition est traitée au laboratoire dans un thermodésorbeur de type Unity Markes International à 300°C pendant 5 minutes sous un flux d'hélium à un débit de 35 ml min⁻¹.

Les produits désorbés sont, ensuite, cryofocalisés, par effet Peltier, dans un tube (contenant le tenax TA) placé dans un piège froid maintenu à -10°C. Ce tube est ensuite chauffé très rapidement (*flash desorption*) jusqu'à une température de 300°C à une vitesse de 40°C/s. Les composés piégés sont alors désorbés et acheminés par la ligne de transfert, vers le système d'analyse par chromatographie en phase gazeuse de type Agilent 6890N couplée à un spectromètre de masse de type Agilent 5973 jouant le rôle de détecteur.

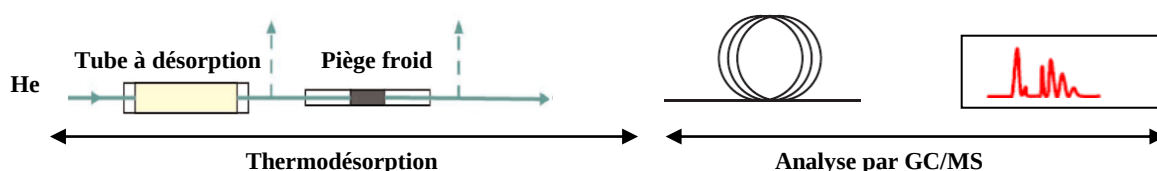


Figure 2.4- Présentation schématique des étapes d'analyse d'une cartouche Radiello

Le système d'analyse est équipé d'une interface « CHEM STATION » d'acquisition des données en mode SCAN (balayage) qui permet l'enregistrement exhaustif de l'ensemble des masses comprises entre les bornes 1,6 et 800 uma (unité de masse atomique), suivant une fréquence réglable pour l'identification et la quantification ultérieures. L'analyse qualitative a été établie en se basant sur le temps de rétention et le spectre de masse de chaque composé tout en se référant à la bibliothèque de bases de données NIST-05 (Agilent P/N G1033A) équipant l'instrument et à la base de données de notre laboratoire (EXPLORAIR).

L'exploitation quantitative a été réalisée en se basant sur un étalonnage approprié préalable. L'ensemble des conditions expérimentales du protocole analytique adoptée dans la présente étude est résumé dans le tableau 2.2. Ces conditions ont été optimisées et validées après plusieurs essais pour permettre une exploitation maximale des prélèvements tout en assurant une meilleure résolution possible des pics chromatographiques. Il est à noter que préalablement à toute campagne de prélèvements, les tubes sont conditionnés sous un débit d'hélium (300°C) puis analysés selon la procédure préalablement citée afin de disposer d'un chromatogramme de référence nécessaire pour l'évaluation des tubes blancs non exposés. Il

est aussi à signaler que chaque tube qui revient d'une campagne de prélèvement subit le cycle normal de thermodésorption et analyse par GC-MS, suivi d'une deuxième thermodésorption et analyse afin de s'assurer de l'efficacité de la première thermodésorption. Enfin, un tube peut supporter jusqu'à 100 thermodésorptions, soit environ 50 campagnes de prélèvement avant d'être mis au rebus.

Tableau 2.2- Récapitulatif des conditions expérimentales de la procédure analytique adoptée.

Etape	Conditions opératoires	
Désorption du tube de prélèvement (désorption primaire)	Durée	5 min
	Débit de désorption	35 mL/min
	Température de désorption	300 °C
	Température du piège froid	Température du piège : -10 °C
Désorption du piège	Durée	4min
	Split	20mL/min
	Température du piège	300°C
	Vitesse de chauffage du piège	40°C/s
Ligne de transfert	Température	120°C
Chromatographe en Phase Gazeuse	Colonne capillaire en silice fondue	Type : HP-5MS Dimensions :30 m x 250µm × 0.25µm
	Programmation en température de la colonne	45°C (2 min) 3°C/min, 100°C 6°C/min, 200°C 25°C/min, 300°C 300°C (2min)
	Gaz vecteur : He	Débit colonne : 1,4 mL/min
	Mode d'acquisition	SCAN
	Gamme de masses balayées	19-500 m/z
Spectromètre de masse	Mode de fragmentation	Impact électronique à 70eV

II.4- Procédure d'étalonnage

L'analyse quantitative des composés échantillonnés sur une cartouche Radiello® nécessite au préalable un étalonnage adapté. Il serait illusoire de conduire un étalonnage relatif à chacun des composés susceptibles d'être fixés au cours d'une campagne de prélèvement. L'étalonnage des polluants organiques volatils de type BTEX (Benzène, Toluène et isomère de xylène) a été réalisé selon la technique de vaporisation, citée également par la Fondation Salvatore Maugeri (Cocheo et al., 1999). La méthode consiste à préparer un mélange initial de BTEX (solution mère) dont la concentration est voisine de 20 mg.ml⁻¹, puis obtenir par dilution dans le méthanol des solutions filles permettant de disposer d'une gamme de concentration de 10, 50, 100 et 200 ng.µl⁻¹. Un volume de solution de 1µL de chacune de ces solutions est injecté à

l'aide d'une micro seringue dans le tube Markes contenant le tenax et balayé ensuite, pendant 10 minutes par un flux d'hélium de 40 ml.min^{-1} (Figure 2.5). Cette opération a pour but de chasser le solvant (méthanol). Les aires de pics obtenus par analyse sont reliées aux masses de composés piégés dans le tube puis thermodésorbées.

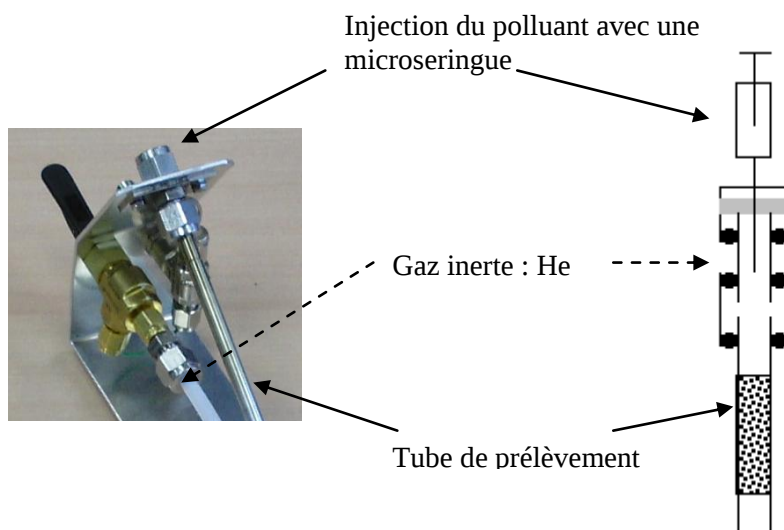


Figure 2.5- Dispositif d'injection et de vaporisation utilisé pour la calibration des tubes passif à diffusion «Radiello®».

Afin de tester la validité de la méthode de calibration, les droites d'étalonnage Aire du pic = f (masses obtenues par utilisation de l'étalonnage par vaporisation) sont comparées à celles trouvées lors de l'analyse de solutions étalons préparées suivant la même méthode que précédemment et injectées directement dans l'injecteur liquide du chromatographe (mode d'injection liquide). Dans ce cas, le chromatographe est alors utilisé dans sa configuration la plus simple, la colonne analytique est reliée directement à l'injecteur liquide à 250°C et connectée au détecteur (spectromètre de masse). La programmation de la température est la même que celle utilisée pour l'analyse des cartouches Radiello. Le volume de la solution étalon injecté est également de $1 \mu\text{L}$, comme pour le cas du dopage par vaporisation. Pour l'analyse en mode d'injection liquide, un rapport de split de l'ordre de 28,1 (débit sortie split + débit sortie colonne / débit sortie colonne) est utilisé pour atténuer l'importance du pic du solvant au début du chromatogramme et pour permettre ainsi une meilleure intégration des pics de BTEX.

II.5- Expression des résultats

L'expression des résultats en concentration massique rapportée au volume d'air prélevé suppose la connaissance des débits d'échantillonnage qui sont propres à chaque molécule et dépendent, comme il a été auparavant signalé, des caractéristiques du corps diffusif utilisé (longueur du parcours de diffusion et porosité). Dans notre cas, nous avons utilisé les valeurs de débits données par la Fondation Salvatore Maugeri, fabricant des tubes à diffusion «Radiello®». Ces valeurs ont été obtenues sur la base d'essais en appliquant l'équation (2.5) dérivée de la première loi de Fick reliant la masse adsorbée au gradient de concentration (Cocheo et al., 1999).

$$D_{éch} = \frac{(m_{éch} - m_{blanc}) \times 10^3}{C \times t} \quad (2.5)$$

avec :

$D_{éch}$: débit d'échantillonnage du capteur passif pour le composé visé ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$),

$m_{éch}$: masse du composé présent sur la cartouche exposée (ng),

m_{blanc} : masse du composé présent sur une cartouche non exposée (ng),

C : concentration du composé dans l'air pendant l'exposition ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),

t : durée du prélèvement (min).

Les valeurs de débits d'air utilisées pour le calcul des concentrations des BTEX dans la présente étude sont données dans le tableau 2.3. Elles ont fait l'objet d'une validation par les travaux de Pennington et al. (2005a,b,c).

Tableau 2.3- Débits d'échantillonnage des BTEX donnés par la Fondazione Salvatore Maugeri (Cocheo et al., 1999).

Composé	Débit d'échantillonnage ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)	Temps d'exposition en jours	Linéaire jusqu'à $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}$	Incertitude à 2 σ
Benzène	27,8	7	410	7,5
Éthylbenzène	25,7	7	550	9,1
Toluène	30,0	7	550	8,3
m-xylène	26,6	7	550	11,3
o-xylène	24,6	7	550	9,1
p-xylène	26,6	7	550	11,3

III. Résultats

Avant d'analyser les tubes Radiello exposés aux différents points d'échantillonnage, nous avons essayé, dans un premier temps, de valider la méthode analytique utilisée (système d'étalonnage, efficacité de la thermodésorption, valeurs des blancs et limites de détection).

III.1- Validation de la méthode d'étalonnage

Les figures 2.6 ; 2.7 ; 2.8 ; 2.9 et 2.10 présentent les droites d'étalonnage obtenues pour les cinq composés visés (benzène, toluène, éthylbenzène, para, méta-xylène et ortho-xylène) en utilisant les deux modes d'injection (injection par vaporisation et injection liquide directe). Les résultats obtenus montrent une très bonne linéarité ($R^2 > 0,9938$) et un très bon accord entre les deux droites d'étalonnage ce qui signifie que le procédé d'étalonnage par vaporisation utilisé permet une vaporisation totale des cinq composés volatiles étudiés, il est donc comparable à l'injection liquide directe.

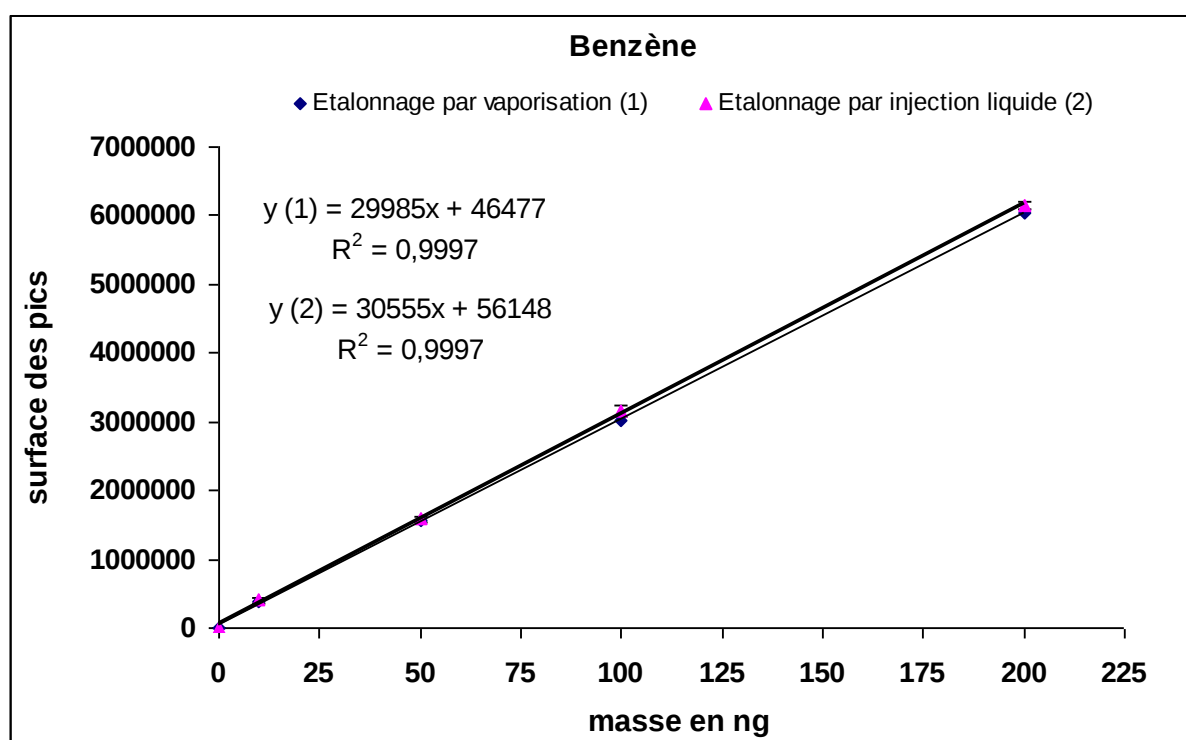


Figure 2.6- Droites d'étalonnages du benzène obtenues par injection liquide directe et par application de la technique de dopage par vaporisation.

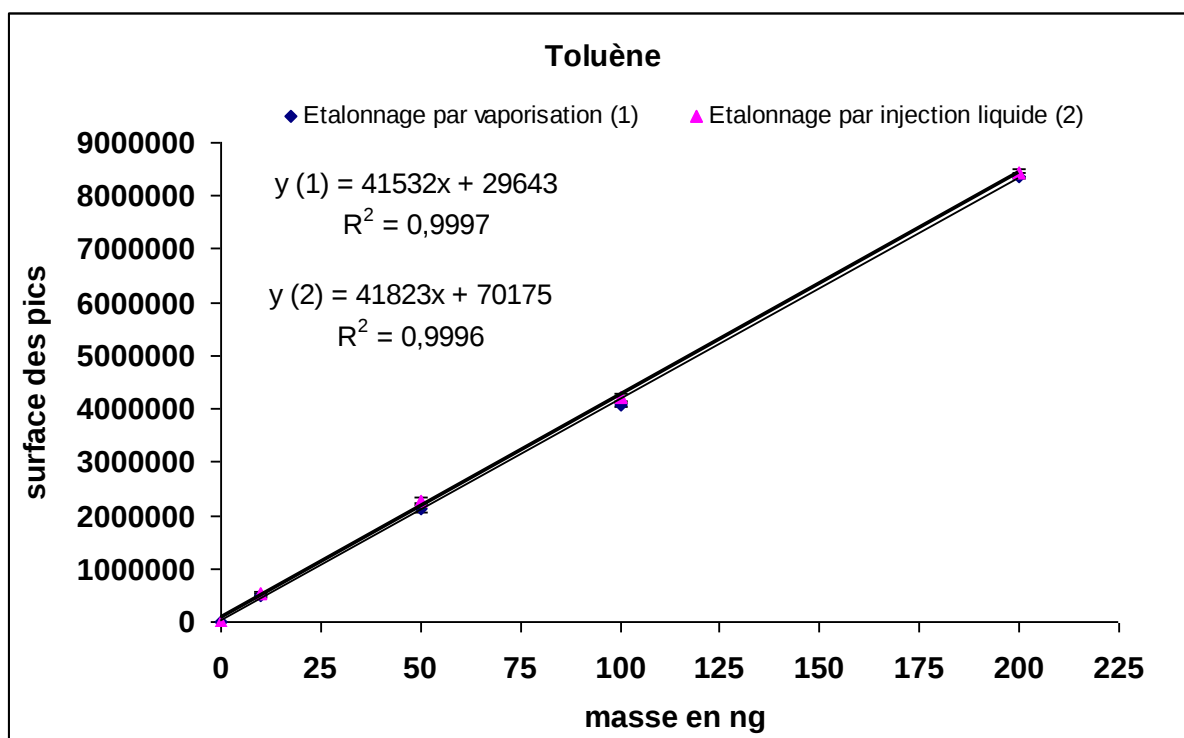


Figure 2.7- Droites d'étalonnages du toluène obtenues par injection liquide directe et par application de la technique de dopage par vaporisation.

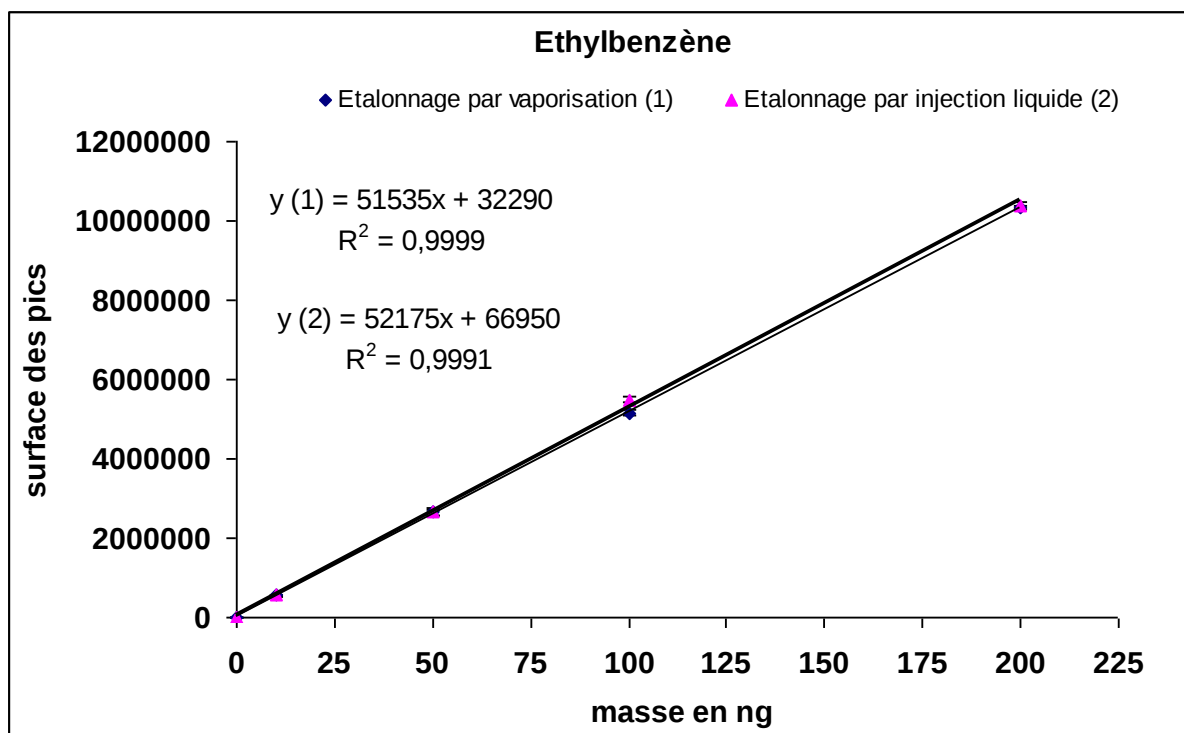


Figure 2.8- Droites d'étalonnages d'éthylbenzène obtenues par injection liquide directe et par application de la technique de dopage par vaporisation.

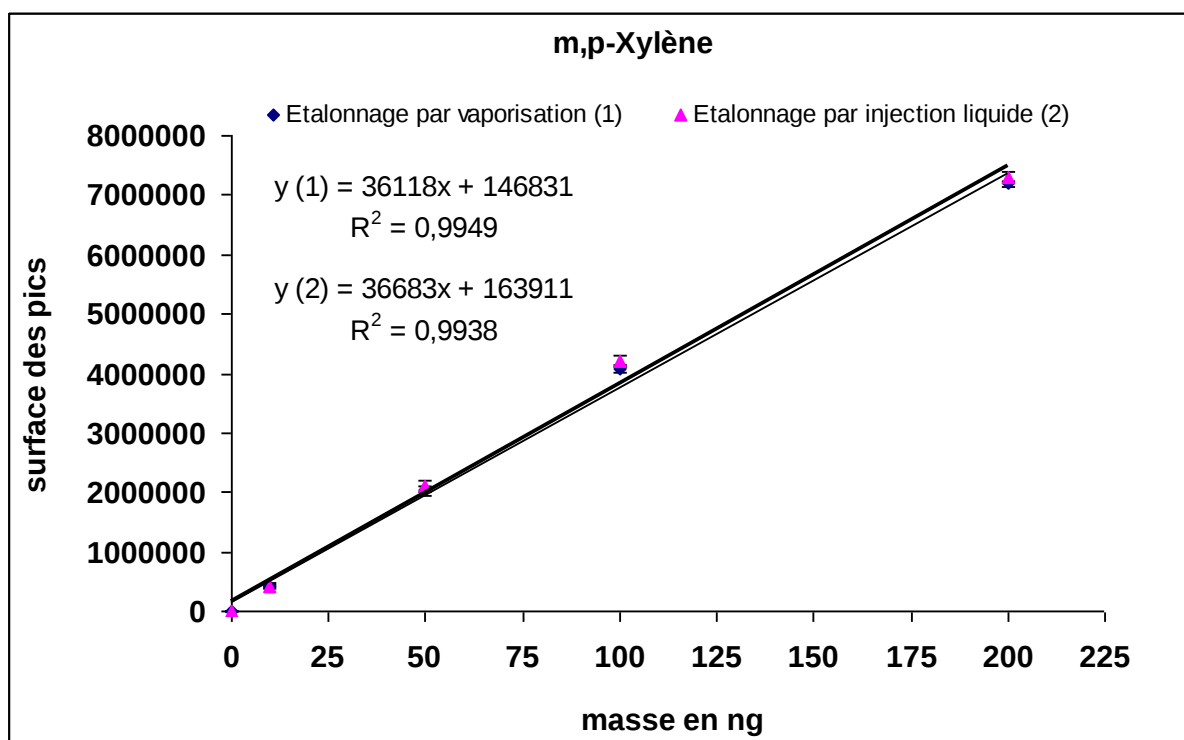


Figure 2.9- Droites d'étalonnages du m, p-xylène obtenues par injection liquide directe et par application de la technique de dopage par vaporisation.

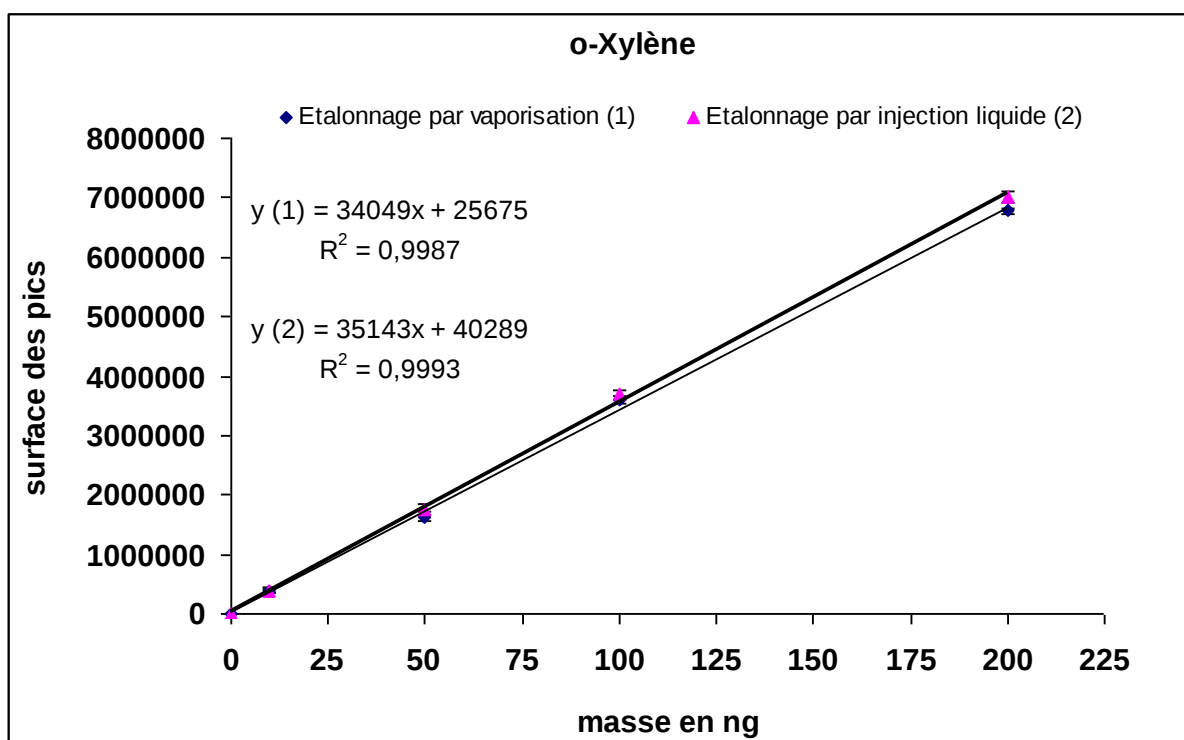


Figure 2.10- Droites d'étalonnage de l'o-xylène obtenues par injection liquide directe et par application de la technique de dopage par vaporisation.

Le tableau 2.4 présente les taux de recouvrement analytique (R) de la méthode. Ce paramètre est défini comme étant la moyenne (pour l'ensemble des injections) des ratios entre l'aire du pic correspondant l'étalonnage par vaporisation et l'aire du pic obtenue par injection liquide directe. Les bons pourcentages de recouvrement trouvés confirment la meilleure récupération des masses de composés injectés.

Tableau 2.4- moyennes et écart types des taux de recouvrement analytique R des BTEX.

Composés	Taux de recouvrement
	$R \pm \sigma_R$ (%)
Benzène	$98,0 \pm 1,72$
Toluène	$97,1 \pm 1,9$
Éthylbenzène	$98,2 \pm 2,9$
m,p -xylène	$97,9 \pm 0,9$
p-xylène	$96,0 \pm 2,1$

III. 2- Analyse qualitative du contenu des tubes exposés

L'analyse qualitative du contenu des tubes a été faite à partir des temps de rétention de chromatogrammes et les pics correspondants donnés par la spectrométrie de masse. Cette dernière étape fait appel à la base de données commerciale NIST-05 (Agilent P/N G1033A) équipant l'appareillage. Seuls seront considérés et validés les composés identifiés par comparaison avec ceux de la bibliothèque et présentant un degré de similitude supérieur à 95%. Ceci a été effectué par un logiciel d'identification qui sélectionne les dix pics de masse les plus intenses et recherche dans la base de données le composé dont le spectre de masse présente une fragmentation et une intensité relative comparable (avec une similitude supérieure à 95%). La figure 2.11 montre le chromatogramme obtenu par analyse du contenu du tube exposé sur le point de prélèvement S_1 situé à proximité de la décharge public. Le profil fait apparaître des composés appartenant à des familles de n-alcanes / alcène (hexane, heptane, heptène, octane, nonane et undécane), des aldéhydes (benzaldéhyde), des aromatiques (benzène, toluène, xylènes, phénol, 4-éthylphénol, acide benzoïque, styrène, diéthylphtalate, benzonitrile, chlorobenzène, et 2-méthylnaphtalène), des cétones (acétophénone), des HAP (naphtalène et fluorène). Cette variété de polluants montre l'efficacité de l'adsorbant utilisé à piéger une large gamme de polluants atmosphériques tels que ceux générés par l'incinération spontanée des déchets au niveau de la décharge publique et qui sont déposés sans aucun tri préalable (déchets ménagers, industriels et hospitaliers).

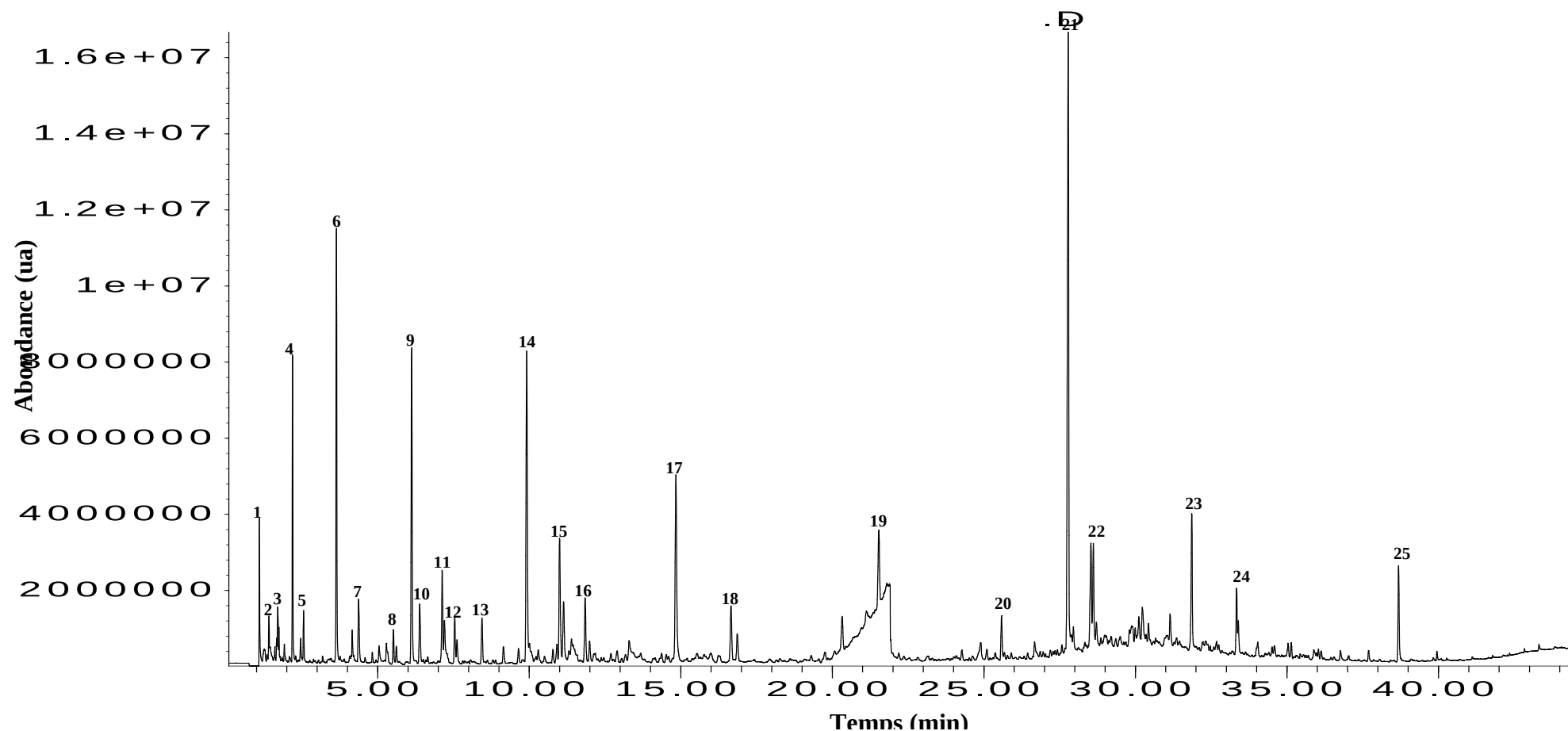


Figure 2.11 -Profil GC/MS des différents composés identifiés au niveau du site de prélèvement S₁ situé à proximité de la décharge urbaine de Tanger

Note : (1) Acétate de méthyle, (2) n-Hexane, (3) 1-Heptene, (4) Benzène, (5) n-Heptane, (6) Toluène, (7) Styène, (8) Ethylbenzène, (9) *m,p*- xylène, (10) *o*-xylène, (11) chlorobenzène, (12) n-Octane, (13) n-Nonane, (14) Benzaldéhyde, (15) Benzonitrile, (16) Phénol, (17) Acétophénone, (18) 4-méthylphénol, (19) Acide benzoïque, (20) n-Undécane, (21) Naphthalène, (22) 2-méthylnaphthalène, (23) Anhydride Phénylmaleique, (24) Fluorene, (25) Diéthylphthalate.

Tableau 2.5 - Liste des espèces identifiées par GC/MS lors de la désorption du tube Radiello[®] exposé sur site S₁ et rendement de récupération par thermodésorption (%ET)

N° pic	Composés identifiés	Temps de rétention min	Ion de caractérisation m/z	Ions de confirmation et intensité relative*	% de récupération
1	Acétate de méthyle	1,57	43	74 (21)	99,5 ± 3,5
2	n-Hexane	1,83	57	43 (81), 41(70)	99,0 ± 4,4
3	1-Heptene	1,91	56	41 (96), 55 (67)	98,8 ± 2,8
4	Benzène	2,30	78	77 (28)	99,3 ± 2,7
5	n-Heptane	2,68	43	41(56), 29 (48)	97,6 ± 5,8
6	Toluène	3,80	91	92 (77)	98,2 ± 1,9
7	Styrène	5,12	104	103 (40)	99,6 ± 2,3
8	Ethylbenzène	5,36	91	106 (28)	99,5 ± 3,9
9	m, p- Xylènes	6,12	91	106 (65)	97,0 ± 3,6
10	0- Xylène	6,24	91	106 (63)	98,3 ± 1,0
11	Chlorobenzène	7,08	112	77 (45)	99,5 ± 2,5
12	n-Octane	7,25	43	41 (43), 57 (33)	97,8 ± 1,3
13	n-Nonane	8,32	43	57 (76), 43 (30)	98,4 ± 1,9
14	Benzaldéhyde	9,97	106	106 (94), 105 (94)	99,1 ± 3,7
15	Benzonitrile	11,23	103	76 (37)	99,6 ± 1,8
16	Phénol	11,92	94	66 (43)	99,4 ± 1,5
17	Acétophénone	14,95	105	77 (86)	97,8 ± 2,7
18	4- méthylphénol	16,81	107	108 (88)	99,5 ± 2,5
19	Acide Benzoïque	21,56	105	122 (95), 77 (87)	98,0 ± 2,0
20	n-Undécane	25,62	57	43 (89), 71 (46)	98,4 ± 1,1
21	Naphthalène	27,84	128	129 (10)	98,2 ± 2,3
22	2-methylnaphthalene	28,78	142	141 (51)	97,5 ± 1,9
23	anhydride Phénylmaléique	31,93	102	174 (29)	99,0 ± 1,4
24	Fluorène	33,24	166	165 (84)	99,6 ± 2,1
25	Diéthyl Phtalate	38,87	149	177 (27)	99,2 ± 2,8

* () Intensités relatives des pics

III.3- Analyse quantitative du contenu des tubes exposés

Malgré la diversité des polluants identifiés ainsi que la non disponibilité de la totalité des étalons, nous avons cherché à évaluer leurs concentrations au niveau des différents points de prélèvements afin de se rendre compte de leur évolution spatiale. Comme il a été signalé auparavant, l'exploitation quantitative des résultats d'analyse nécessite un étalonnage approprié du détecteur et la connaissance des valeurs de débits d'échantillonnage pour chaque composé identifié. Ceci a été appliqué, dans un premier temps, à la quantification des composés de type BTEX identifiés sur chacun des sites de prélèvements en utilisant les débits d'échantillonnage donnés par le constructeur de tube Radiello[®] (voir tableau 2.3). Les résultats obtenus ont été exprimés en $\mu\text{g.m}^{-3}$ et sont rassemblés dans le tableau (2.6). Les limites de détections (L.D) exprimées en $\mu\text{g.m}^{-3}$ ont été déterminées à partir des courbes

d'étalonnages des composés analysés selon l'expression $3 S_b.b^{-1}$ dont S_b est l'écart type sur cinq mesures de la plus basse concentration de la gamme d'étalonnage et b est la pente de la droite d'étalonnage du composé analysé.

Tableau 2.6 – Limites de détection et concentrations moyennes (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) des composés de type BTEX accumulés dans les tubes d'échantillonnages exposés aux différents sites pendant 7 jours de prélèvement.

Composé	Concentration en $\mu\text{g.m}^{-3}$						
	L.D	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
Benzène	0,031	$30,6 \pm 2,9$	$9,7 \pm 1,1$	$6,1 \pm 0,8$	$5,7 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,8$	$4,2 \pm 0,7$
Toluène	0,043	$79,6 \pm 5,1$	$53,3 \pm 2,6$	$31,7 \pm 2,8$	$26,1 \pm 1,3$	$17,1 \pm 1,8$	$20,6 \pm 1,0$
Ethylbenzène	0,029	$9,4 \pm 0,8$	$5,7 \pm 2,4$	$3,2 \pm 1,0$	$2,3 \pm 2,6$	$1,8 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,5$
m, p-Xylènes	0,049	$36,8 \pm 2,8$	$33,5 \pm 0,7$	$38,0 \pm 2,2$	$19,8 \pm 1,9$	$17,6 \pm 1,5$	$23,1 \pm 1,8$
o- Xylène	0,037	$10,1 \pm 1,0$	$9,3 \pm 1,8$	$3,7 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,8$	$5,2 \pm 0,1$
Total		$166,7 \pm 7,4$	$111,7 \pm 8,73$	$82,9 \pm 5,5$	$57,3 \pm 2,4$	$43,3 \pm 3,1$	$56,5 \pm 2,5$

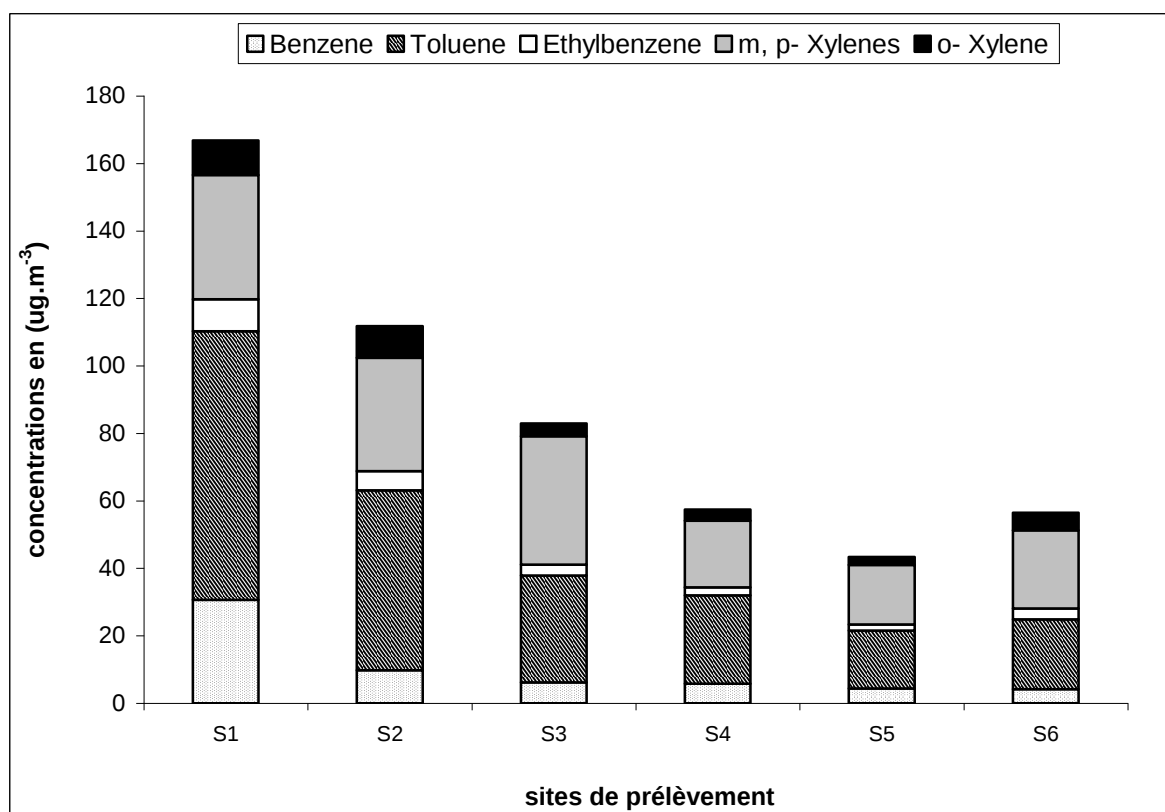


Figure 2.12 - Comparaison de la concentration moyenne de chaque composé par rapport à celle de la somme des BTEX au niveau de chaque site de prélèvement.

D'après les résultats obtenus et qui sont présentés dans le tableau 2.6 et la figure 2.12, on constate globalement que les concentrations les plus élevées se situent en premier lieu au niveau du site S_1 correspondant à la décharge municipale avec une somme totale des BTEX de $166,7 \mu\text{g.m}^{-3}$ suivie du 2^{ème} site S_2 correspondants à la zone industrielle avec une valeur de $111,7 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Ces résultats sont tout à fait logiques du fait que les deux sites sont les plus proches des sources d'émission. Au fur et à mesure qu'on s'éloigne de ces deux zones, les valeurs des concentrations en BTEX diminuent successivement surtout au niveau des sites S_3 , S_4 , S_5 avec des valeurs respectives de 82,9 ; 57,3 et $43,3 \mu\text{g.m}^{-3}$. La prédominance du vent de l'est dans la région du détroit favorise le transport des polluants vers la ville même si la concentration diminue sous l'effet de la dispersion. Une légère augmentation des concentrations au niveau du site S_6 (Gare routière) a été relevée surtout pour les xylènes, l'éthylbenzène et le toluène.

En ce qui concerne la quantification des autres composés non aromatiques (cétones, alcanes et autres), nous avons adopté la même approche en faisant appel à la courbe d'étalonnage établie pour le toluène en estimant que le détecteur répond d'une manière similaire. La masse de chacun des composés identifiés est ensuite utilisée dans la formule (2.5) pour obtenir une concentration massique. Les valeurs obtenues selon cette méthode dite semi quantitative sont exprimées en $\mu\text{g.m}^{-3}$ et sont regroupées dans le tableau (2.7).

Cette méthode de détermination des concentrations a été également adoptée par de nombreux laboratoires d'analyse de la qualité de l'air (Nicolas et Denne, 2004). En dépit de l'aspect approximatif de cette approche, les résultats présentés dans le tableau 2.7 ont permis d'avoir une idée sur la distribution spatiale des concentrations moyennes des composés organiques autres que les BTEX.

Les résultats obtenus, montrent que comme pour le cas des BTEX, les concentrations les plus élevées de tous les composés identifiés sont localisées au niveau du site de la décharge municipale (S_1) avec une somme totale de $920 \mu\text{g.m}^{-3}$. Le site de la zone industrielle (S_2) se place en second rang avec une somme totale de $306 \mu\text{g.m}^{-3}$. Une diminution notable en concentrations a été observée au niveau des sites S_3 , S_4 , et S_5 avec des valeurs respectives d'environ 236, 174, 114 et $79 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Tableau 2.7- Distribution spatiale des concentrations moyennes des composés organiques autres que les BTEX au niveau des différents sites de prélèvements.

Composés	Concentrations en équivalent toluène ($\mu\text{g.m}^{-3}$)					
	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
Acétate de méthyle	43,9 ± 1,5	16,3 ± 0,9	14,7 ± 1,1	13,2 ± 0,8	12,0 ± 1,1	-
n-Hexane	22,8 ± 2,0	6,0 ± 0,5	3,2 ± 0,3	2,2 ± 0,1	2,9 ± 0,7	-
1-Heptène	25,0 ± 1,8	6,7 ± 1,0	5,9 ± 0,8	4,0 ± 0,2	3,9 ± 0,5	-
Benzène	23,7 ± 2,3	6,3 ± 0,2	7,9 ± 0,1	6,1 ± 0,5	4,4 ± 0,3	3,6 ± 0,1
n-Heptane	25,2 ± 2,5	6,8 ± 0,5	5,2 ± 0,3	5,2 ± 0,5	3,1 ± 0,6	-
Toluène	37,4 ± 2,4	10,8 ± 1,1	8,6 ± 0,8	7,1 ± 0,3	5,6 ± 0,2	5,2 ± 0,3
Styrène	22,9 ± 1,6	6,0 ± 0,1	4,3 ± 0,5	-	-	-
Ethylbenzène	22,9 ± 2,2	6,0 ± 0,5	-	-	-	-
m, p- Xylènes	95,1 ± 3,4	33,4 ± 1,2	24,6 ± 0,9	22,1 ± 1,5	23,67 ± 3,1	15,6 ± 1,1
0- Xylène	46,9 ± 0,7	14,0 ± 1,0	13,0 ± 1,2	11,8 ± 1,1	10,6 ± 0,8	7,2 ± 0,2
Chlorobenzène	29,3 ± 1,9	8,1 ± 1,1	7,2 ± 0,5	6,9 ± 0,2	5,4 ± 0,5	-
n-Octane	75,7 ± 2,5	23,6 ± 2,1	14,3 ± 0,5	15,6 ± 0,9	10,5 ± 0,7	7,1 ± 0,6
n-Nonane	29,1 ± 1,8	8,1 ± 0,3	-	-	-	-
Benzaldéhyde	50,9 ± 1,8	15,3 ± 1,0	13,0 ± 0,8	13,6 ± 1,9	14,6 ± 0,2	12,0 ± 0,1
Benzonitrile	23,0 ± 2,1	6,0 ± 0,8	3,5 ± 0,2	-	-	-
Phénol	177,0 ± 3,4	84,0 ± 3,5	62,4 ± 2,7	32,1 ± 2,3	11,0 ± 0,3	8,1 ± 0,2
Acétophénone	42,2 ± 1,2	12,4 ± 0,6	11,1 ± 1,0	10,9 ± 0,5	6,8 ± 0,9	5,6 ± 0,1
4- méthylphénol	55,7 ± 2,2	16,9 ± 0,5	18,6 ± 0,6	12,7 ± 0,8	11,6 ± 0,1	8,1 ± 1,1
Acide Benzoïque	32,6 ± 0,5	9,2 ± 0,8	5,8 ± 0,5	-	-	-
n-Undécane	38,6 ± 1,8	11,2 ± 0,2	12,7 ± 0,9	10,1 ± 1,2	12,1 ± 0,1	6,3 ± 0,9
Total	919,9 ± 24,6	306,9 ± 16,7	235,8 ± 21,1	173,5 ± 9,6	114,3 ± 9,7	78,7 ± 5,5

(-) signifie inférieur au seuil de détection de 10 ng.

IV. Discussions

Cette étude constitue une application assez originale de la technique d'échantillonnage passif avec des tubes Radielo[®] contenant le Tenax TA. Nous avons montré que ce système permet le piégeage de molécules organiques autres que les BTEX, n-alcanes linéaires (hexane, heptane, octane, dodécane, tridécane, tétradécane, pentadécane, hxadécane) ainsi que l'acétate de butyle, le styrène et le m-dichlorobenzène, rapportés dans la littérature (Thammakhet et al., 2004 ; Zabiegala et al., 2002 ; Brusiewicz et Zabiela Palus, 2007). En effet, il a été rapporté que le tenax TA est plus performant que le Carbotrap 300 vis-à-vis de l'adsorption des composés non polaires (Brusiewicz et Zabiela Palus, 2007). En dehors des composés dits non polaires, les résultats montrent la présence de divers composés polaires (benzaldehyde, phénol, acétophénone, 4- méthylphénol et acide benzoïque). Des résultats similaires ont été rapportés par Borusiewicz et Zabieba-Palus (2007) indiquant la possibilité d'adsorption de certains composés polaires légers de type éthanol, acétone et n-butanol.

Par ailleurs, les résultats montrent également la détection des molécules de la famille des HAP (naphtalène, méthylnaphtalène et fluorène), exigeants des températures relativement élevées pour leur désorption (Thammakhet et al., 2004 ; Ketola et al., 2006). La détection de ce type de molécules montre que le Tenax peut supporter les températures élevées sans décomposition et confie à cet adsorbant des capacités de fixation plus étendues.

En plus de la gamme plus large de molécules adsorbées par notre dispositif de prélèvement, nous avons montré l'efficacité du protocole d'analyse adopté basé sur une thermodésorption avec cryofocalisation (concentration des polluants dans un volume très faible d'un piège froid suivie d'une désorption flash) permettant de conduire une injection quasi-ponctuelle dans la colonne du chromatographe couplée à un spectromètre de masse. Cette efficacité est justifiée par des tests de vérification du rendement de récupération thermique (thermodésorption) effectués sur la base de calcul du rapport des signaux obtenus par deux analyses consécutives selon la formule (2.6) établie par Borusiewicz et Zieba-Palus (2007).

$$ET = a / a+b \times 100\% \quad (2.6)$$

Avec, ET : Efficacité de la thermodésorption,

a : signal du pic du composé considéré lors de la 1^{ère} analyse,

b : signal du même composé lors de la 2^{ème} analyse.

Les valeurs des pourcentages de récupération des composés obtenus (ET) données dans le tableau 2.5 montrent une bonne efficacité du procédé de thermodésorption avec des valeurs de ET supérieures à 97% pour la totalité des composés identifiés.

L'exploitation quantitative des résultats obtenus par l'analyse des tubes exposés aux différents sites, fait apparaître des concentrations plus élevées pour les BTEX (tableau 2.6 et figure 2.12) au niveau du point de prélèvement S_1 situé à proximité de la décharge municipale, avec une somme totale des BTEX de $166,7 \mu\text{g.m}^{-3}$, suivie de celle du site S_2 localisé au niveau de la zone industrielle avec une somme de BTEX de $111,7 \mu\text{g.m}^{-3}$. Ces résultats sont justifiés par le fait que les deux sites sont proches des sources d'émissions. Toutefois, ces concentrations diminuent au fur et à mesure que l'on s'éloigne de ces deux sites avec des valeurs de 82,9 ; 57,3 et $43,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ respectivement pour des sites S_3 , S_4 , S_5 . Cette diminution est due à une dispersion sous l'effet du vent de l'est prédominant dans la région de Tanger, en particulier durant l'été.

Par ailleurs, la légère augmentation des concentrations enregistrée au niveau du site S_6 , surtout pour les isomères de xylènes, l'éthylbenzène et le toluène, est apparemment attribuée au fort trafic routier au niveau de ce point de prélèvement. Il à noter que pour l'ensemble des tubes exposés, le toluène demeure le majeur polluant suivi du m, p- xylène, du benzène et de l'o-xylène (Figure 2.12). Toutefois, Il est à signaler que les valeurs de concentrations, après dispersion, sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par l'Organisation Mondiale de la Santé pour les polluants atmosphériques présents dans les zones urbaines européennes, et qui sont par exemple de l'ordre de 5 à $20 \mu\text{g m}^{-3}$ pour le benzène et de 5 à $150 \mu\text{g m}^{-3}$ pour le toluène (World Health Organization, 2000). Aussi, pour certains composés identifiés tels que le benzonitrile, nous avons détecté, comme prévu, une concentration élevée au niveau du point de prélèvement S_1 à proximité de la décharge. Cette valeur diminue en se déplaçant vers le centre ville sous l'effet de la dispersion due au vent de l'est pour atteindre des valeurs inférieures à la limite de détection (L.D) permise par notre dispositif analytique.

Conclusion

La présente étude visait l'évaluation de la qualité de l'air de la région de Tanger (Maroc) et le suivi de la dispersion des polluants atmosphériques générés par l'incinération spontanée des déchets urbains et l'activité industrielle. La méthode adoptée consiste à procéder par un prélèvement passif utilisant un adsorbant à base de Tenax TA contenu dans un tube Radiello puis analyse en différé au laboratoire après thermodésorption suivie d'une cryo-concentration permettant une injection de la totalité des masses pré concentrées dans l'analyseur. Cette approche, relevant de la chimie analytique verte, permet d'éviter l'utilisation des solvants avec une possibilité d'automatisation. Elle conduit aussi à une réduction du coût et du temps d'analyse.

Nous avons montré que l'utilisation d'un adsorbant à base de Tenax TA permet la fixation d'une gamme variée de polluants de types hydrocarbures linéaires, aromatiques et aromatiques polycycliques. Les résultats obtenus révèlent, comme attendu, que les concentrations les plus élevées se situent au voisinage des points de prélèvements proches de la décharge publique. Il est à noter également une légère augmentation des concentrations en xylènes, éthylbenzène et toluène au point de prélèvement situé au voisinage d'une zone à fort trafic routier. D'une manière générale les concentrations des polluants identifiés diminuent en se déplaçant vers le centre ville, et ce, en raison de leur dispersion favorisée par le vent de l'est prédominant dans la région du détroit. Ceci permet d'atteindre des valeurs de concentrations du même ordre de grandeurs que celles rapportées au niveau européenne par l'Organisation Mondiale de la Santé pour le benzène et le toluène, par exemple, ou inférieures à la limite de détection de notre dispositif analytique comme c'est le cas du benzonitrile par exemple.

Références bibliographiques

- Angiuli L., Bruno P., Caputi M., Caselli M., De Gennaro G., De Rienzo M., (2003).** Radial passive samplers for air quality monitoring in field comparison with a BTEX automatic analyser preliminary results. *Fresenius Environ. Bull.*12, 1167.
- Baek S. O., Perry R., (1995).** Concentrations of selected volatile organic compounds in indoor and ambient air of urban areas in Korea. In : Proceedings of the volatile organic compounds in the environment conference, Knight, J. J.; Perry, R. Eds., Indoor Air International, Londres, 1995; pp 247-252.
- Ballach J., Greuter B., Schultz E., Jaeschke W., (1999).**Variations of uptake rates in benzene diffusive sampling as a function of ambient conditions. *The Science of the Total Environment* 243/244 203-217.
- Bates M., Gonzalez-flesca N., Cocheo V. and Sokhi R. (1997):** Ambient volatile organic compound monitoring by diffuse sampling comptability of high uptake rate sampler with thermal desorption. *Analyst*, vol 122, ppa1481-1484
- Brown V.M., Crump D.R., Gardiner D., (1992).** Measurement of volatile organic compounds in indoor air by passive technique. *Environment Technology*, 13, 367-375.
- Borusiewicz et Zieba-Palus J., (2007).** Comparison of the effectiveness of Tenax TA and Carbotrap 300 in concentration of flammable liquids compounds. *J. Forensic Sci.*, 52: 70-74.
- Camel V., and Caude M., (1995).** Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air . *Journal of Chromatography A*, 710 : 3-19.
- Cocheo V., Boaretto C. et Zaratin L., (1999).** BTX sampled at high and constant uptake rate by means of radiello and thermal desorbed. Air quality in Europe : challenges for the 2000s, Venice, may 19-21.
- Cruz, L.P.S., Campos, V.P., Novaes, J.A.P., Tavares, T.M., (2004).** Laboratory validation of a passive sampler for SO₂ atmospheric monitoring. *Journal of the Brazilian Chemical Society*.
- Elke K., Jermann E., Begerow J., Dunemann L., (1998).** Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in indoor air at environmental levels using diffusive samplers in combination with headspace solid-phase microextraction and high-resolution gas chromatography-flame ionization detection. *J. Chromatogr. A*, 826, 191.
- Gass JL, (2003).** Brevets CEA / CNRS n°0015415 du 29 novembre 2000 et n°0300343 du 14 janvier 2003.
- Gonzalez-Flesca N., Bates M. S., Delmas V., Cocheo V., (2000).** Benzene exposure assessment at indoor, outdoor and personal levels. The French contribution to the life MACBETH programme. *Environ. Monit. Assess.*, 65, 59.

Górecki, T., Namiesnik J., (2002). Passive sampling. *Trends in Analytical Chemistry.*, 21, n° 4, 276-291.

Guillot J. M., Teetaert, V., Le Cloirec P., (1995). Experimental methodology as a tool to improve adsorbent mixture for trapping oxygenated VOC's. In : Proceedings of the volatile organic compounds in the environment conference, Knight, J. J.; Perry, R. Eds., Indoor Air International, Londres, 1995; pp 117-123.

Hippelein M., (2006). Analysing selected VVOCs in indoor air with solid phase microextraction (SPME): A case study. *Chemosphere*, 65 : 271-277.

INRS, (2000). Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques, Étude comparative. Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail - N° 179. 16p.

Jacob D. (1999). Introduction to atmospheric chemistry, *Princeton University Press*, Princeton, New Jersey.

Jacob V., Denis I. et Foster P., (1998). La métrologie des Composés Organiques Volatils (COV) : méthodes et difficultés. *Analisis Magazine*: 26, N° 9,33-37.

Jia C., Bttermann S., Godwin C., (2007). Continuous, intermittent and passive sampling of airborne VOCs, *Journal of Environment Monitoring*, 9, 1220.

Juillet Y., Le moulec S., Bégos A, and Bellier B., (2005). Optimisation of sorbent trapping and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometric conditions for sampling and analysis of hydrogen cyanide in air. *The Analyst*, 130: 977-982.

Ketola RA., Kiuru JT., Tarkiainen, V., Kokkonen JT., Räsänen J. and Kotiaho T., (2006). Detection of volatile organic compounds by temperature-programmed desorption combined with mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 562: 245-251.

Krupa SV. et Legge AH., (2000). Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from ecological perspective. *Environmental Pollution*, 107: 31-45.

Namiesnik J, Bozena Zabiegala, Agata Kot-Wasik, Monika Partyka and Andrzej Wasik., (2005). Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* , 381: 279–301

Nicolas J. et Denne P., (2004). Seconde campagne de mesure des odeurs sur le CET « Champ de Beaumont » à Monceau-sur-sambre, estimation des nuisances olfactives, rapport d'étude pour l'ISSEP, 36p.

Palmer E.D. and Gunnison A.F., (1973). Personal monitoring device for gaseous contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal* ; vol. 32 : 78-81.

Palmer E.D., Gunnison A.F., Dimattio J. and Tomczyk C., (1976). Personal sampler for nitrogen dioxide. *American Industrial Hygiene Association Journal* ; vol. 37 : 570-577.

Papet et al., 2010. Headspace (HS) et micro-extraction en phase solide (SPME) : Théorie et applications. *Ann Toxicol Anal.*, 22(2): 75-79.

Paschke H. and Popp P., (2005). New passive samplers for chlorinated semivolatile organic pollutants in ambient air. *Chemosphere* 58: 855-863.

Pennequin-Cardinal A., Plaisance H., Locoge N., Ramalho O., Kirchner S., Galloo J. C., (2005a). Performances of the Radiello® diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. *Atmos. Environ.*, 39, 2535.

Pennequin-Cardinal A., Plaisance H., Locoge N., Ramalho O., Kirchner S., Galloo J. C., (2005b). Dependence on sampling rates of Radiello® diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time, *Talanta*, **65** -1233.

Pennequin-Cardinal A., (2005c). Développement et qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour mesurer les composés organiques volatils dans l'air intérieur. Thèse de doctorat. Ecole des Mines de Douai. 392p.

Peters R.J.B., Bakkeren H.A., (1994). Sorbents in sampling. Stability and breakthrough measurements. *Analyst*, 119, pp. 71-74.

Pristas R., (1994). Passive badges for compliance monitoring internationally, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 55(9):841-844.

Ras-Mallorquí MR., Marcé-Recasens RM., and Borrull-Ballarín F., (2007). Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, 72: 941-950.

Schummer C., (2010). Evaluation de l'intérêt de l'échantillonnage passif d'air et des analyses de cheveux dans le biomonitoring de l'exposition humaine aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et aux pesticides. *Thèse de doctorat*, Université de Strasbourg, France, 205p.

Skov H., Hansen A. B., Lorenzen G., Andersen H. V., Lofstrom P., Christensen C. S., (2001). Benzene exposure and the effect of traffic pollution in Copenhagen, Denmark. *Atmos. Environ.*, 35, 2463.

Thammakhet, C., Villeneuve, T., Munisawang, V., Thavarungkul, P. and Kanatharana, P., (2004). Monitoring of BTX by passive sampling in Hat Yai Songklanakarin *J. Sci. Technol.*, 26 : 151-160.

Tobias DE., Perlinger JA., Morrow PS., Doskey PV. and Perram DL., (2007). Direct thermal desorption of semivolatile organic compounds from diffusion denuders and gas chromatographic analysis for trace concentration measurement. *Journal of Chromatography A*, 1140:1-12.

Wan-Kuen J. and Chang-Ho Y., (2001). Public Bus and Taxicab Drivers' Exposure to Aromatic Work-Time Volatile Organic Compounds. *Environmental Research Section A* 86, 66-72.

Wideqvist U., Vesely V., Johansson C., Potter A, Brorström-Lundén E., Sjöberg K., and Jonsson T., (2003). Comparison of measurement methods from benzene and toluene. *Atmospheric Environment*, 37: 1963-1973.

World Health Organization, (2000). Air Quality Guidelines for Europe, WHO Regional Publications European series, No. 91. ISSN 0378-2255.

Zabiegala B., Górecki T., Przyk E. and Namiesnik J., (2002). Permeation passive sampling as a tool for the evaluation of indoor air quality. *Atmospheric Environment*, 36 : 2907-2916.

Zdanevitch A., Frezier N., Francois, (2003). Mesure des BTEX par tubes passifs : étude sur site et mesures en chambre d'exposition. Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air. INERIS DRC – 03 -45584/AIRE.

Zouir A., Esteve-Turrillas F. A., Morales-Rubio A., Chafik T., Pastor A., and De la Guardia M., (2009). Use of semipermeable membrane devices for assessment of air quality in Tangier (Morocco). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 89, 917–928.

CHAPITRE III

Evaluation de la qualité de l'air de Tanger par utilisation des membranes semi-perméables (SPMD) suivie d'extraction assistée par micro-ondes (MAE) et analyse par GC/MS

Dans ce chapitre nous allons utiliser une nouvelle application de la technique d'échantillonnage passif basée sur l'utilisation des membranes semi-perméables pour l'évaluation de la pollution de l'air de Tanger par les BTEX, les HAP et les PCB. Un rappel sur la technique d'échantillonnage par SPMD et les techniques d'extractions associées est présenté en premier lieu suivi de la description du procédé analytique employé. Les polluants organiques de type HAP et PCB ont été extraits par la technique par micro-ondes puis d'analyses par GC-MS. Concernant les BTEX, une nouvelle méthode a été appliquée et qui est basée sur l'injection directe des composés dans le système GC-MS avec un injecteur Headspace (HS).

INTRODUCTION

Les membranes semi-perméables (SPMD : *Semi-permeable Membrane Device*) sont des nouveaux dispositifs d'échantillonnage passif qui ont été développés depuis les années 90 par l'USGS « US Geological Survey » (Huckins et al., 1990). A l'origine, les SPMD ont été utilisés pour prélever les fractions biodisponibles des polluants organiques présents dans la colonne d'eau des milieux aquatique (Prest et al., 1995a,b). L'application de cette technique d'échantillonnage pour le suivi de la contamination chimique de ces milieux a été validée dans de nombreuses études, sur des milieux aussi divers que les eaux de stations d'épuration, les rivières, les lacs ou en pleine mer (par exemple Petty et al., 2000; Zimmerman et al., 2000; Wang et al., 2001; Verweij et al., 2004). Sa capacité à concentrer des quantités traces de micropolluants organiques *in situ* et intégrer l'exposition offre de grands d'avantages sur le prélèvement ponctuel d'échantillons d'eau. Cet outil de prélèvement permet en particulier d'atteindre des teneurs en polluants largement supérieures aux limites de détection de nombreuses méthodes standard d'analyse et d'avoir une mesure intégrative de la contamination. Compte tenu de tels avantages que présentent cette technique surtout sa facilité de mise en oeuvre et de la diversité des situations auxquelles elle peut répondre, l'utilisation des SPMD a été progressivement expérimentée au cours des dix dernières années pour caractériser la qualité de l'air ambiant mais le nombre de publications est encore limité (Bartkow et al, 2004 ; Esteve-Turrillas, 2007a,b). Après exposition, (généralement pour des durées allant de quelques heures à plusieurs mois) les composés prélevés sont extraits soit par simple dialyse en plongeant les SPMD dans un solvant organique ou à l'aide d'un appareillage de type Soxhlet. Ces techniques sont cependant fastidieuses et présentent les inconvénients d'une consommation importante de solvants et d'un temps d'extraction relativement long. Afin de remédier à ces désavantages et d'améliorer les rendements de l'extraction, d'autres techniques, plus acceptable d'un point de vue environnemental (chimie verte), ont été développés dernièrement comme la microextraction en phase solide (Davoli et al., 2003) et l'extraction assistée par micro-ondes (Esteve-Turrillas, 2007a,b).

Etant donné que la manière optimale d'utilisation des SPMD dans le milieu environnement est encore objet de discussions dans la communauté scientifique, et en se basant sur une expérience acquise par notre groupe dans le domaine d'échantillonnage et d'analyse de la pollution de l'air, particulièrement par utilisation des membranes semi perméables, nous avons expérimenté de nouveaux dispositifs SPMD moins coûteux pour la recherche de trois groupes de polluants, les BTEX, les HAP et les PCB dans des sites urbains et industriels de la ville de Tanger.

I. Les membranes semi-perméables (SPMD)

I.1- Présentation et principe des SPMD

Les SPMD sont constituées de tubes membranaires en polyéthylène (PET), renfermant une couche mince d'un lipide, le plus souvent de la trioléine. Cet ensemble sac membranaire et trioléine constitue le dispositif SPMD que l'on place dans le milieu à analyser pour des durées allant de quelques heures à plusieurs mois. La membrane en PET est considérée comme non poreuse. Cependant, le mouvement thermique des polymères au sein de la membrane permet la formation temporaire de «cavités» dont le diamètre maximal est d'environ 10 Å . Les pores temporaires, ainsi que le caractère hydrophobe des polymères du PET permettent une solubilisation des composés organiques hydrophobes dans la membrane et leur migration jusqu'à la phase lipidique (Huckins et al., 1990). Le dispositif, assimilé à un organisme synthétique, accumule les contaminants organiques non ioniques de coefficient de partage octanol/eau (Log Kow) supérieure à 2 (Gourlay, 2004). Les SPMD standards (figure 3.1) sont disponibles et vendues pour l'analyse in situ. Ce sont des tubes plats d'en général 91,4 cm de long, 2,5 cm de large et contiennent 1 ml (915 mg) de trioléine (Esteve-Turrillas et al., 2007).

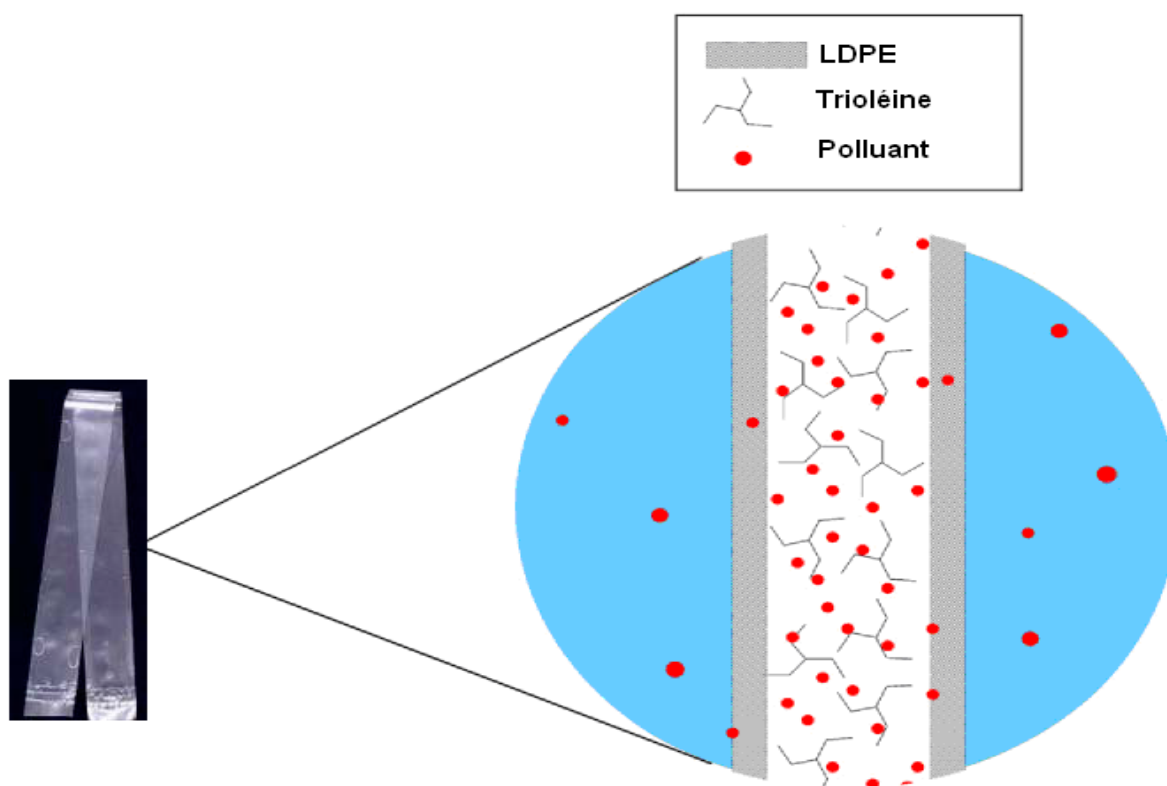


Figure 3.1. Configuration schématique d'une membrane semi-perméable standard (Esteve-Turrillas et al., 2007).

I.2- Modélisation de l'accumulation

Le principe à la base du dispositif SPMD est la diffusion passive des polluants à travers la membrane. Les POH (polluants organiques hydrophobes) sont séquestrés à la fois dans la trioléine et dans la membrane en PET. L'accumulation peut être modélisée de façon très simple en considérant la SPMD comme un compartiment unique ayant une cinétique d'accumulation des POH du premier ordre (Huckins et al., 1990). Selon ce model, l'entrée des contaminants dans le dispositif est supposée proportionnelle à la concentration externe et la sortie est supposée proportionnelle à la concentration interne (Huckins et al., 1993).

$$\frac{dC_{SPMD}}{dt} = K_u C_{air} - K_e C_{SPMD} \quad (3.1)$$

avec,

- C_{SPMD} : concentration du composé dans la SPMD,
- C_{air} : concentration du composé dans l'air,
- K_u : constante d'accumulation,
- K_e : constante d'élimination
- t : temps d'exposition.

La cinétique d'accumulation des composés dans les SPMD en fonction du temps comporte trois phases (figure 3.2). Au début de l'exposition l'accumulation est linéaire, puis la vitesse d'accumulation décroît. L'équilibre est atteint entre le milieu et la SPMD si l'exposition dure assez longtemps.

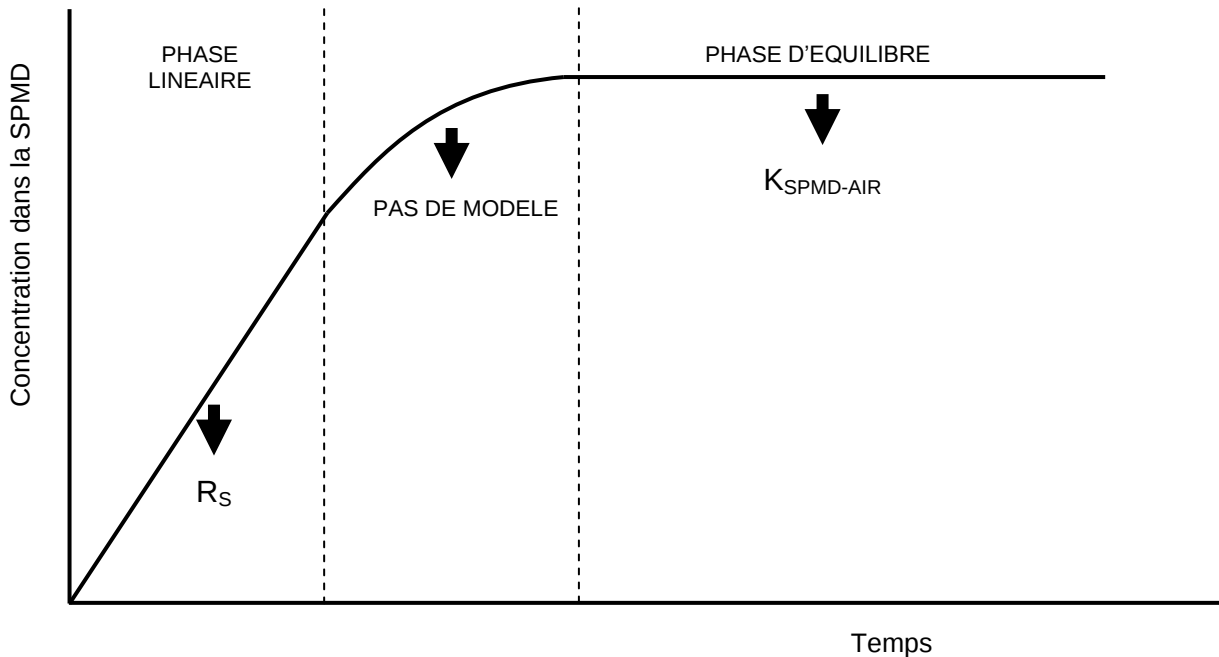


Figure 3.2- Modèle de variation de la concentration des composés organiques dans la SPMD en fonction du temps d'exposition (Huckins et al., 2002).

En phase d'accumulation linéaire, l'élimination est négligeable ($K_u C_{air} \gg K_e C_{SPMD}$) et la concentration dans l'air peut être exprimée selon la relation (3.2).

$$C_{air} = \frac{N_{SPMD}}{R_S t} \quad (3.2)$$

Avec :

- C_{air} : concentration du composé dans l'air en ng.m^{-3} ,
- N_{SPMD} : masse du composé dans la SPMD en ng,
- R_S : taux d'échantillonnage en phase linéaire $\text{m}^3.\text{j}^{-1}$,
- t : temps d'exposition en (jour).

A l'équilibre, la concentration dans l'air s'exprime selon la relation (4.3).

$$C_{air} = \frac{N_{SPMD}}{K_{SA}} \quad (3.3)$$

Avec,

- C_{air} : concentration du composé dans l'air en ng.m^{-3} ,
- N_{SPMD} : masse du composé dans la SPMD en ng,
- K_{SA} : coefficient de partage entre la SPMD et l'air (SPMD-air distribution factor),

I. 3- Utilisation pratique de la SPMD

En pratique, la SPMD s'utilise le plus souvent dans la phase linéaire qui dure plusieurs jours pour les POH. Pour cette phase, seule la constante R_s est nécessaire pour passer d'une teneur en POH dans la SPMD à une concentration dans l'air. Pour chaque composé, les valeurs de R_s sont déterminées au laboratoire en étudiant la cinétique d'accumulation du composé dans la SPMD en fonction des différents paramètres environnementaux. Pour les SPMD standards, les valeurs R_s sont disponibles pour une grande gamme de POH (Huckins et al., 1994). Cependant, pour appliquer le modèle d'accumulation linéaire, il est important de vérifier la linéarité de l'accumulation des contaminants ou d'adapter la durée d'exposition. Par exemple, Luellen et Shea (2002) ont montré que l'accumulation des HAP dont $\log K_{OW} > 4.5$ est linéaire pendant 30 jours, alors que l'accumulation des HAP dont $\log K_{OW} < 4.5$ n'est plus linéaire après 15 jours d'exposition.

II. Techniques d'extraction des membranes semi-perméables

Les techniques d'extraction ont évolué de l'extraction liquide-liquide, fastidieuse et encombrante, vers des techniques d'extraction liquide-solide progressivement automatisées et les techniques dites de micro-extraction telles que la microextraction en phase solide (Davoli et al., 2003 ; Togola, 2006).

L'extraction des contaminants organiques hydrophobes accumulés dans la SPMD s'effectue conventionnellement par simple dialyse en plaçant la SPMD dans un solvant organique et à température ambiante. Pour les HAP et PCB, par exemple, l'extraction se fait dans l'heptane (250 ml pour chaque SPMD) pendant 48 heures. L'extrait dans le solvant est ensuite concentré par évaporation. Malgré sa facilité de mise en œuvre, cette technique d'extraction par dialyse nécessite un volume élevé de solvant organique et ne permet pas d'avoir de bons rendements d'extraction (Petty et al., 2000). D'autres méthodes alternatives ont été développées dernièrement comme l'extraction grâce aux ultrasons ou à l'aide d'un appareillage Soxhlet, qui sont peu coûteuses mais extrêmement consommatrices en énergie et en solvants (Pastor et al., 1997).

Parmi les technologies d'extraction les plus prometteuses, l'extraction par micro-ondes est l'une des méthodes les plus récentes pour l'extraction de molécules d'intérêt avec un impact environnemental positif : faible consommation en énergie et solvants et avec un taux de rejets d'eaux usées minimal (Yusà et al., 2005). Cette technologie était bien implantée depuis longtemps dans divers domaines comme la synthèse organique, l'environnement, l'agroalimentaire, la médecine et l'extraction des huiles essentielles. Les premiers travaux utilisant les micro-ondes pour extraire des composés organiques ont été publiés en 1986. Depuis cette date, les micro-ondes sont de plus en plus utilisées dans le domaine de l'extraction des produits végétaux. Les trois principaux procédés sont : l'extraction par solvant assistée par micro-ondes «MAE» (Ganzler et al., 1986), l'hydrodistillation par micro-ondes sous vide pulsé «VMHD» (Mengal et Mompon, 1996) et l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes « MHG » (Chemat et al., 2008). Ainsi, grâce à un chauffage volumique et sélectif, la technologie de l'extraction par micro-onde paraît être une alternative intéressante aux techniques conventionnelles puisqu'elle permet l'utilisation réduite de solvant, des temps de traitement plus courts, des rendements plus élevés et une meilleure sélectivité (Yusà et al., 2005 ; Loupy, 2006).

III. Matériel et méthodes

L'objectif de la présente étude est l'évaluation de la qualité de l'air de la zone urbaine et industrielle de Tanger par échantillonnage passif au moyen des membranes semi perméables (SPMD). Dans cette étude nous avons adopté une approche originale basée sur l'utilisation de membranes semi perméables SPMDs moins coûteuses pour l'évaluation de la concentration des BTEX, de 12 HAP (naphtalène, acénaphthylène, acénaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(k)fluoranthène et benzo(a)pyrène et enfin de 7 congénères PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180).

III. 1- Réactifs

Les solvants utilisés durant cette étude sont de qualité «analyse de trace». Le toluène (99,8%, v/v), le benzène (99,7%, v/v), le dichlorométhane, l'isooctane ainsi que l'hexane ont été fournis par Scharlau (Barcelone, Espagne). Les isomères du xylène, *ortho*, *meta* et *para* (99 %, v/v) et l'éthylbenzène (99 %, v/v) ont été fournis par Fluka (Buchs, Switzerland). Le décane (98 %, v/v), utilisé comme solvant dans l'étalonnage des BTEX afin d'éviter une forte évaporation pendant l'analyse, provient de Fluka (Buchs, Switzerland). L'isooctane a été utilisé comme solvant dans la calibration des HAP et des PCB avec $50\mu\text{g.L}^{-1}$ du PCB-209 (étalon interne).

III.2- Préparation des SPMD

Les tubes membranaires en polyéthylène basse densité de 2,5 cm de large et la trioléine ou 1,2,3-tri[cis-9-octadécénoyl] glycérol (99% de pureté) utilisée dans les SPMDs ont été fournis par Sigma Chemicals Co. (St. Louis, MO, USA). Les tubes SPMD, préalablement placés pendant 24 heures dans une solution d'hexane afin d'éliminer d'éventuels contaminants interférents possibles, ont été découpés en segments de 11 cm de long et thermo-soudés à une extrémité. A l'aide d'une micro-seringue on introduit ensuite 0,1 mL de la trioléine dans chaque tube de façon à former un film continu le long du tube ; l'autre extrémité de la membrane a été également thermo-soudée à l'aide d'un soude-sac (longueur effective de 10 cm). La manipulation des SPMD s'est déroulée sous une hotte de laboratoire et en utilisant des gants pour éviter toute contamination possible. Avant utilisation, les SPMD ont été enveloppés avec du papier aluminium et conservés au congélateur à -20°C dans des boîtes en

inox hermétiques afin d'éviter toute éventuelle contamination. Les boîtes ont été transportées sur le terrain en glacières réfrigérées.

Une partie des membranes préparées a été utilisée pour l'évaluation des taux de récupération des composés retenus par les SPMD. A cet effet, la membrane est percée dans une extrémité par laquelle, et à l'aide de seringue en verre de 10 μL , on fait introduire 5 μL de solutions d'étalons en HAP et en PCB ou d'autres solutions étalons en BTEX préparées dans le décane. Les membranes semi perméables SPMD sont ensuite thermo-soudées et subissent le même traitement que celles exposées dans la zone d'étude.

III.3- Echantillonnage

La campagne d'échantillonnage a été effectuée par exposition des membranes SPMD pendant 7 jours au niveau de six points de prélèvements précédemment évoqués en chapitre II pour l'échantillonnage de l'air avec les tubes passifs Radiello® et dont le but est de faire une comparaison des résultats entre ces deux dispositifs d'échantillonnage passif (figure 3.3). Les membranes SPMD ont été placées en duplicata à une hauteur de 2 m du sol pour les protéger d'agressions et sous ombre afin d'éviter toute photo-dégradation des polluants prélevés. Durant la période de prélèvement, les polluants organiques diffusent à travers les pores de la membrane et sont absorbés sur la trioléine. Cette diffusion est le résultat d'un gradient de concentration entre l'air à l'extérieur (plus élevée) et celui à l'intérieur de la SPMD.

Les pores de la membrane ont un diamètre de l'ordre de 10 Å, 1000 daltons, voisin du diamètre des pores des membranes biologiques. Le dispositif accumule donc les contaminants organiques non ioniques de taille inférieure à 10 Å (fraction supposée être la fraction biodisponible). L'accumulation des polluants organiques hydrophobes est basée sur l'affinité des polluants pour la trioléine. Les composés trop peu hydrophobes ($\log K_{ow} < 2$) ne sont pas assez concentrés par cette dernière. Après retrait, les membranes extérieures sont nettoyées soigneusement pour éliminer les débris ou particules éventuellement adsorbés sur la surface extérieure. Elles sont remises dans du papier aluminium, transportées à froid dans des boîtes hermétiques en inox et puis conservées à -20°C jusqu'au moment de l'analyse. Des SPMD blancs non exposées, mais qui ont été traitées de la même manière que celles exposées sur site, ont été analysés pour s'assurer de la non contamination des membranes utilisées.

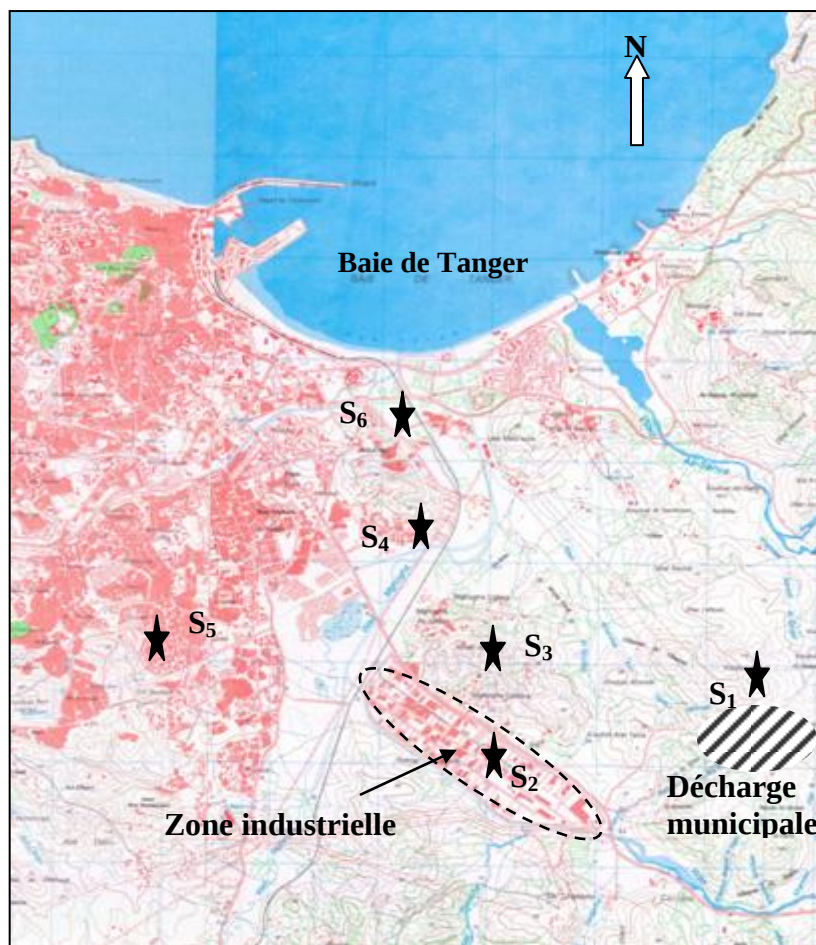


Figure 3.3- Carte de localisation des sites de prélèvement

(S₁ : Décharge municipale ; S₂ : Zone industrielle ; S₃ : Quartier Moghogha ; S₄ : Anciennes arènes ; S₅ : zone urbaine Aouama ; S₆ : Gare routière de Tanger).

III.4- Procédure analytique

La procédure analytique adoptée dans la présente étude est résumée dans la figure 3.4 . Elle est inspirée sur de nombreux travaux antérieurs de notre groupe de recherche. L'analyse des HAP et des PCB a été effectuée par GC/MS après extraction par micro-ondes et purification par Chromatographie à Perméation de Gel (GPC). Pour les composés de type BTEX, une analyse directe par technique HS-GC/MS a été effectuée sans étape d'extraction préalable.

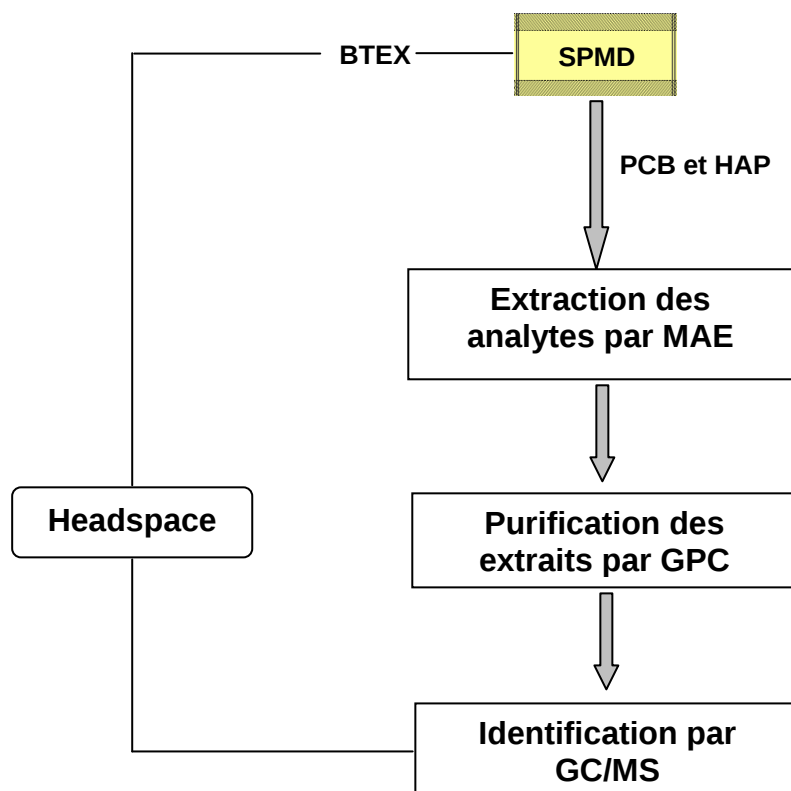


Figure 4.4- Etapes de la procédure analytique adoptée.

Une attention bien particulière a été portée au matériel utilisé lors de l'ensemble de la procédure analytique afin d'éviter toute contamination des échantillons. Avant toute utilisation, la verrerie est systématiquement nettoyée pendant 24 heures à l'aide d'un mélange oxydant préparé à partir d'acide sulfurique concentré et du bichromate de potassium. La verrerie est ensuite rincée plusieurs fois avec de l'eau ultrapure et séchée dans l'étuve à 300°C.

III.4.1- Traitement et analyse des HAP et des PCB

a- Extraction par micro-ondes

Le choix d'une telle technique d'extraction en chimie analytique est basé sur son efficacité de séparation des analytes de leur matrice dans un temps réduit avec un minimum de solvants utilisés. L'extraction assistée par micro-onde (MAE) est une nouvelle méthode qui répond à cette exigence. Cette procédure permet d'accélérer l'extraction des composés organiques d'une matrice solide en utilisant un solvant ou un mélange de solvant porté à une température élevée. L'extraction des HAP et des PCB contenues dans les SPMD a été effectuée par système micro-ondes de laboratoire de type Milestone Ethos SEL (Soriso, Italy).

Suite à des tests préliminaires, un protocole expérimental a pu être dressé. Après exposition, les SPMD ont été soigneusement nettoyées en surface et introduites dans les réacteurs en téflon de 100 mL. Ensuite, on ajoute 30 mL du mélange acétone-hexane (v/v, 1 :1) et 0,5 mL de l'étalon interne.

Les réacteurs ont été fermés et irradiés 10 minutes à 500w jusqu'à une température de 90°C et qui reste maintenue constante durant 10 minutes additionnelles. Après refroidissement, les réacteurs ont été ouverts et la solution extraite est recueillie dans un flacon en verre. Une deuxième extraction a été effectuée avec 30 ml de mélange frais d'acétone-hexane (Yusà et al., 2005). Pour chaque échantillon, les deux fractions extraites ont été rassemblées dans un seul flacon en verre et évaporées sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif. Enfin, l'extrait est repris dans 2,5 mL de dichlorométhane.

b- Purification et séparation des extraits

L'extrait obtenu est un mélange complexe de composés organiques qui sont co-extraits avec les hydrocarbures, mais qui peuvent interférer avec eux lors de l'analyse chromatographique, gêner leur quantification et également endommager les colonnes chromatographiques et les détecteurs. Une étape de purification et de fractionnement des extraits organique s'avère donc nécessaire. Les interférents potentiels sont les acides oléiques et l'oléate de méthyle généralement issus de la trioléine et les oligomères de polyéthylène qui proviennent de la dégradation de la membrane en polyéthylène.

La purification des extraits a été effectuée dans le présent travail en utilisant un chromatographe liquide HP 1050 (Palo Alto, CA, USA) muni de deux colonnes en série Waters Envirogel GPC Clean Up de 19mm×150mm et 19mm×300 mm, une boucle d'injection de 5 ml et une seringue de 10 ml avec une aiguille droite pour le chargement de l'échantillon. La détection en sortie de colonne a été faite par UV à 254nm.

Chaque extrait de 2,5 ml a été filtré à 22 µm pour enlever toutes les impuretés encore en suspension et puis 2 mL de l'extrait est injecté à l'aide d'une seringue dans le système GPC avec un flux constant de 5 mL.min⁻¹ du dichlorométhane utilisé comme phase mobile. La fraction de 15 à 19 min est ensuite collectée dans des flacons en verre. Les extraits ainsi purifiés sont finalement évaporés sur évaporateur rotatif et repris dans 0,5 mL d'isooctane pour l'analyse avec GC-MS.

c- Analyse par GC-MS

L'identification des BTEX, des HAP et des PCB a été réalisée par Chromatographe en phase gazeuse de marque Thermo Finnigan (TRACE GC) couplé à un spectromètre de masse Finnigan Polaris Q (TRACE MS) de type piège à ions. La colonne utilisée est de type Zebron ZB-5MS (Newport Beach, CA, USA) de 30 m de longueur, 0,32 mm de diamètre interne et 0,25µm d'épaisseur de film.

Un volume de 1 µL de l'extrait purifié est injecté en mode *splitless* dans l'injecteur du système GC-MS à 300 °C employant l'hélium comme gaz vecteur avec un débit constant de 1 ml.min⁻¹. Après plusieurs essais d'optimisation, la programmation de la température du four était la suivante :

- Pour les HAP, la température initiale a été de 80 °C, maintenue constante durant 1 min puis augmente avec un taux de 5° C.min⁻¹ jusqu'à 280 °C. Cette température finale a été maintenue constante pendant 5 min.
- Pour les PCB, la température initiale a été de 110 °C, maintenue constante durant 1 min, ensuite 2 rampes successives de montée en température ont été effectuées. Une première avec un taux de 15° C.min⁻¹ jusqu'à 150 °C et une deuxième montée avec un taux de 5° C.min⁻¹ jusqu'à 280 °C. Cette température finale a été maintenue constante durant 5 min.

La température de la ligne de transfert a été fixée à 280 °C et la température de la trappe d'ions est maintenue à 250 °C. Les paramètres du détecteur utilisés pour la détection des HAP en mode d'acquisition *Full Scan* et pour la détection des PCB par spectromètre de masse *Tandem* sont présentés dans le tableau 3.1.

III.4.2- Détermination des BTEX par HS-GC-MS

L'analyse des BTEX contenus dans les membranes SPMD a été effectuée par GC-MS en utilisant l'espace de tête HS (Headspace) comme modèle d'injection. La technique de l'espace de tête statique, couramment utilisée pour le prélèvement des composés très volatiles comme les COV, consiste à prélever la phase gazeuse qui se trouve en équilibre thermodynamique avec la phase solide ou liquide dans un système clos. Dans le présent travail, la détermination des BTEX a été effectuée par un espace tête automatique de type Thermo Finnigan modèle HS 2000 (Waltman, MA, USA).

Après exposition, chaque membrane SPMD est enroulée et puis introduite à l'intérieur d'un vial headspace de 10 mL. Le flacon est ensuite bouché hermétiquement par un septum et une

capsule métallique. La vaporisation de l'échantillon a été effectuée par chauffage à 150 °C pendant 20 minutes. La température de la seringue d'injection est maintenue également à 150 °C. Une fois l'équilibre s'établit entre la phase liquide et la phase gaz, un volume de 2 mL de la phase gazeuse est injecté à 200 °C dans le système chromatographique en mode split (1 :10) utilisant l'hélium comme gaz vecteur avec un débit constant de 1 ml.min⁻¹.

La température initiale du four a été programmée à 40 °C, maintenue constante durant 10 min puis augmente avec un taux de 20° C.min⁻¹ jusqu'à 200 °C. Cette température finale a été maintenue constante pendant 2 min. Les températures de la ligne de transfert et de la trappe d'ions ont été fixées à 300 °C et 250 °C respectivement. La quantification des composés a été effectuée en mode d'acquisition *Full Scan* avec une gamme de masses balayées entre 75 et 110 m/z . Les paramètres du détecteur utilisés lors de la détection des BTEX en mode d'acquisition *Full Scan* sont présentés dans le tableau 3.1 .

III.4.3- Etalonnage et limites de détection

L'analyse quantitative des composés identifiés nécessite au préalable un étalonnage spécifique du dispositif d'analyse. L'étalonnage a été réalisé à partir de solutions diluées des composés dans l'isooctane pour une gamme de concentration allant de 50 à 1000 µg.L⁻¹ pour les HAP et de 1 à 200 µg.L⁻¹ pour les PCB. Dans le cas des BTEX, les solutions d'étalonnage ont été préparées dans le décane pour une gamme de concentration allant de 10 à 10.000 ng par SPMD. 5 µL de chaque solution étalon ont été introduits dans les tubes SPMD. Ces derniers ont été analysés de la même façon que les SPMD placés au niveau des sites de prélèvement.

La limite de détection est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, mais non quantifiée dans les conditions expérimentales décrites de la méthode analytique. Dans la présente étude les limites de détection (L.D) ont été déterminées à partir des courbes d'étalonnages des composés analysés selon l'expression $3 S_b.b^{-1}$ dont **Sb** est l'écart type sur cinq mesures de la plus basse concentration de la gamme d'étalonnage permettant d'obtenir un signal différent de bruit de fond du blanc d'analyse et **b** est la pente de la droite d'étalonnage du composé analysé.

Tableau 3.1- Temps de rétention, paramètres du détecteur et limites de détection pour l'analyse des BTEX, PCB et HAP retenus par les SPMD.

Classe ^a des composés	Composés identifiés	Temps de rétention (min)	ions (m/z)	Limites De détection (ng.SPMD ⁻¹)
BTEX	Benzène	2.2	77 + 78	1
	Toluène	3.8	91 + 92	1
	Ethylbenzène	6.7	91+ 106	0.5
	<i>m</i> -Xylène	7.1	91+ 106	0.5
	<i>p</i> -Xylène	7.2	91+ 106	0.5
	<i>o</i> -Xylène	8.5	91+ 106	0.5
PCB	PCB 28	11.4	256 (1.40) ^b → 186	5
	PCB 52	12.6	292 (1.35) ^b → 220 + 222	5
	PCB 101	15.6	326 (1.50) ^b → 254 + 256	5
	PCB 118	17.9	326 (1.50) ^b → 254 + 256	5
	PCB 138	19.6	360 (1.40) ^b → 288 + 290	5
	PCB 153	18.7	360 (1.40) ^b → 288 + 290	5
	PCB 180	22.1	394 (1.40) ^b → 322 + 324	5
PAH	Naphtalène (Nap)	7.5	128	15
	Acenaphthylène (Acy)	14.6	152	15
	Acenaphtène (Ace)	14.8	153+154	15
	Fluorène (Flo)	17.6	165+166	15
	Phenanthrène (Phe)	22.3	178	15
	Anthracène (Ant)	22.4	178	15
	Fluoranthène (Flu)	27.3	202	15
	Pyrène (Pyr)	28.1	201+202	15
	Benzo(a)anthracène (BaF)	34.0	228	15
	Chrysène (Chr)	34.0	228	15
	Benzo(k)fluoranthène (BkF)	38.6	252	15
	Benzo(a)pyrène (BaP)	39.7	252	15

Note :

^a Chaque classe de composés a été analysée sous différentes conditions chromatographiques^b Ion précurseur et énergie d'excitation pour la détection des PCB par spectrométrie de masse en tandem.

IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1- Conditions expérimentales et paramètres analytiques

La technique de dialyse, utilisée comme méthode de référence pour l'extraction des polluants accumulés dans les SPMD, nécessite un volume très important en solvants organiques de 100 à 900 mL et une durée d'extraction très large allant de 6 à 48h (Esteve-Turrillas et al., 2008). Dans le contexte de «chimie et procédés durables » une nouvelle technique alternative d'extraction assistée par micro-ondes a été proposée par notre groupe de recherche pour l'extraction des HAP et des PCB prélevés par les SPMD (Yusà et al., 2005). Cette méthode a permis de réduire considérablement le temps d'analyse (9min), de diminuer de façon remarquable le volume de solvant employé (100mL) et de générer moins de rebus. Il s'agit donc d'une méthode plus rapide et plus acceptable de point de vue environnemental par rapport au procédé classique d'extraction par dialyse. Des résultats comparables ont été obtenus en utilisant cette nouvelle technique dans l'analyse des pesticides présents dans l'air intérieur de 20 locaux en Espagne (Esteve-Turrillas et al., 2009). Des résultats similaires en terme de rendement d'extraction ont été également rapportés par Esteve-Turrillas et al. (2005) dans une étude d'évaluation des résidus d'insecticides d'un sol pollué.

Les impuretés, également extraites par le procédé d'extraction assistée par micro-ondes, ont été facilement éliminées de l'extrait par utilisation de la GPC. Cette méthode de purification a permis également une meilleure séparation des HAP et des PCB des impuretés co-extraits. La figure 3.5 présente un exemple de chromatogramme GPC obtenu par injection de 2 mL de l'extrait d'une solution étalon de $150 \mu\text{g.L}^{-1}$ d'HAP introduite dans une membrane SPMD et extraite par micro-ondes. On constate que le passage sur GPC a permis d'enlever facilement les impuretés de la trioléine (pic à 9,2 min) et les oligomères de polyéthylène (pic à 14,4 min). La figure 3.6 montre le chromatogramme GC-MS obtenu à la fin du procédé d'extraction et du purification susmentionné pour l'échantillon S₁, un blanc de SPMD et une solution étalon contenant 750 mg.L^{-1} de chacun des HAP étudiés. Le chromatogramme obtenu montre que le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(k)fluoranthène et le benzo(a)pyrène ont été mal résolus indiquant ainsi un mauvais état de la colonne chromatographique utilisée, probablement dû à son utilisation intensive.

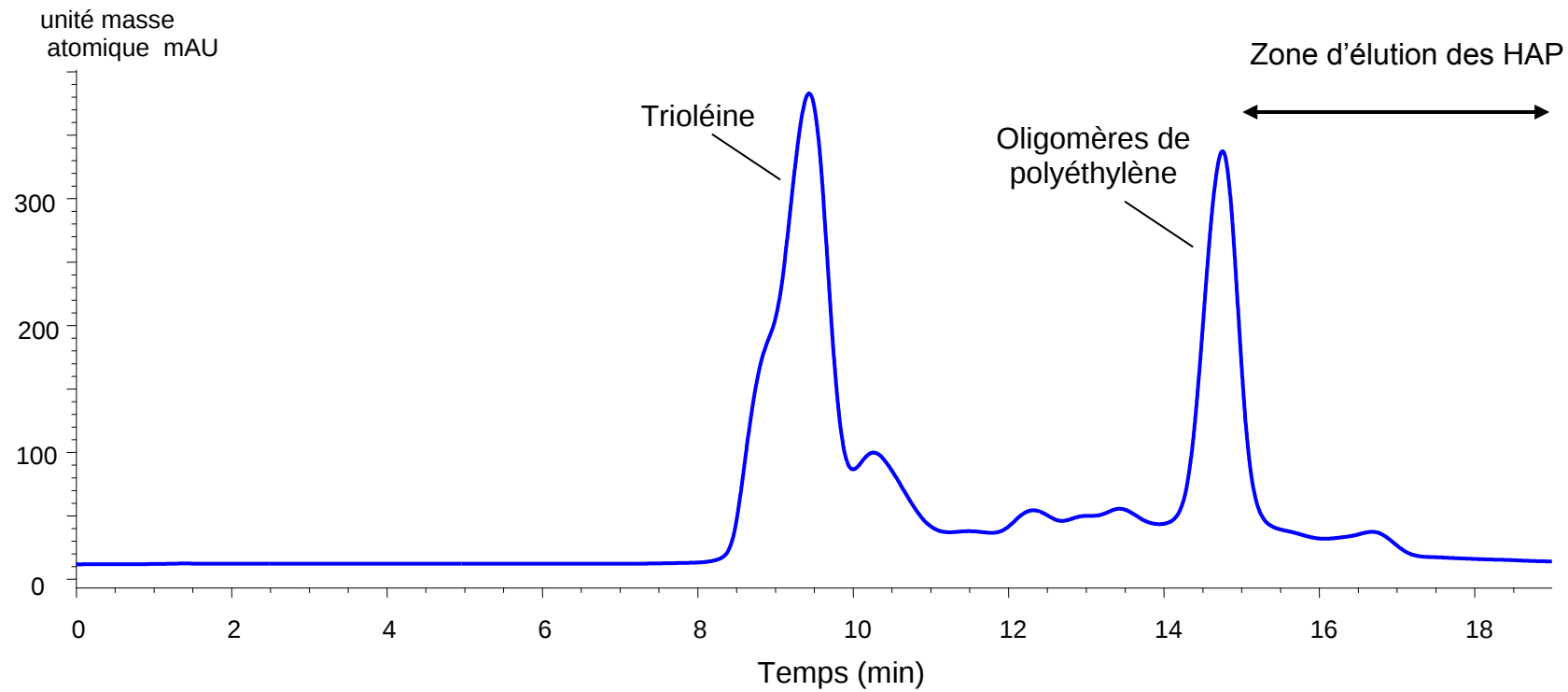


Figure 3.5- Chromatogramme GPC obtenu par injection de 2 ml de l'extrait d'une membrane SPMD dopée avec une solution étalon d'HAP de $150 \mu\text{g.L}^{-1}$.

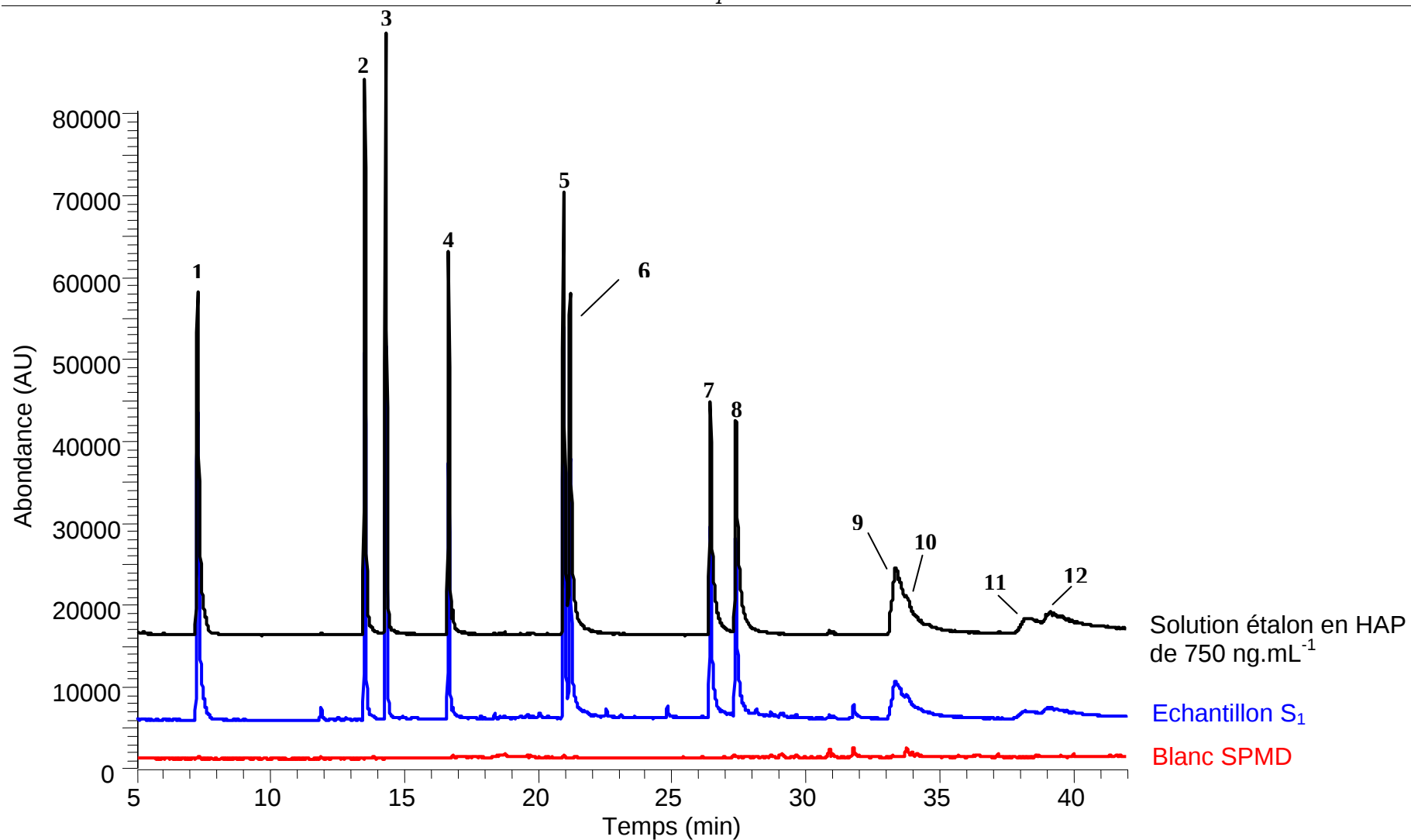


Figure 3.6- Chromatogramme GC-MS de l'échantillon S₁, d'une solution étalon en HAP de 750 ng.mL⁻¹ et du blanc SPMD.

Note: Nap (1), Acy (2), Ace (3), Flo (4), Phe (5), Ant (6), Flu (7), Pyr (8), B(a)A (9), Chr (10), B(k)F (11), B(a)P (12).

Par ailleurs, un nouveau procédé simple et rapide a été développé récemment pour la détermination directe des composés BTEX des SPMDs en employant un injecteur d'espace de tête HS (Esteve-Turrillas et al., 2007). En fait, cette méthode permet une analyse directe des composés sans recours à n'importe quel genre de traitement préalable de l'échantillon, évite complètement l'utilisation des solvants organiques et réduit les contaminations possibles pendant le procédé analytique (figure 3.7). Comme exemple de la qualité des résultats fournis par cette méthodologie respectueuse de l'environnement, la figure 3.8 montre les chromatogrammes obtenus dans les conditions décrites ci-dessus pour un blanc de SPMD, un étalon de 50 ng.SPMD⁻¹ et pour l'échantillon prélevé au niveau du site S₁.

Les deux méthodes, MAE et HS, ont été largement expérimentées sur différentes matrices environnementales et ont montré d'excellents résultats. Les paramètres analytiques comme la répétabilité de la méthode, la linéarité de la réponse du détecteur ainsi que les limites de détection ont été très bien vérifiées et validées dans de nombreux travaux antérieurs (Yusà et al., 2005 ; Yusà et al., 2006 ; Esteve-Turrillas et al., 2004 ; Esteve-Turrillas et al., 2007). Comparées aux concentrations recommandées par l'OMS, les limites de détections obtenues dans le présent travail (tableau 3.1) montrent que le dispositif analytique adopté est assez sensible pour évaluer les polluants présents dans l'air. Les courbes d'étalonnage étaient linéaires dans les intervalles de concentrations utilisées et ont présentées des coefficients de détermination satisfaisant ($R^2 > 0,99$) pour l'ensemble des composés analysés.

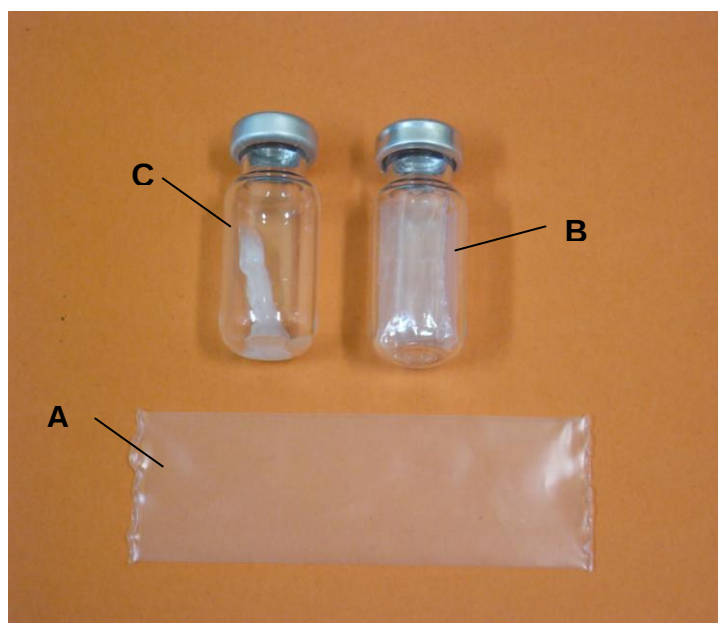


Figure 3.7– Photos d'une membrane SPMD avant analyse (A), introduite dans un vial Headspace (B) et après analyse par HS-GC-MS (C).

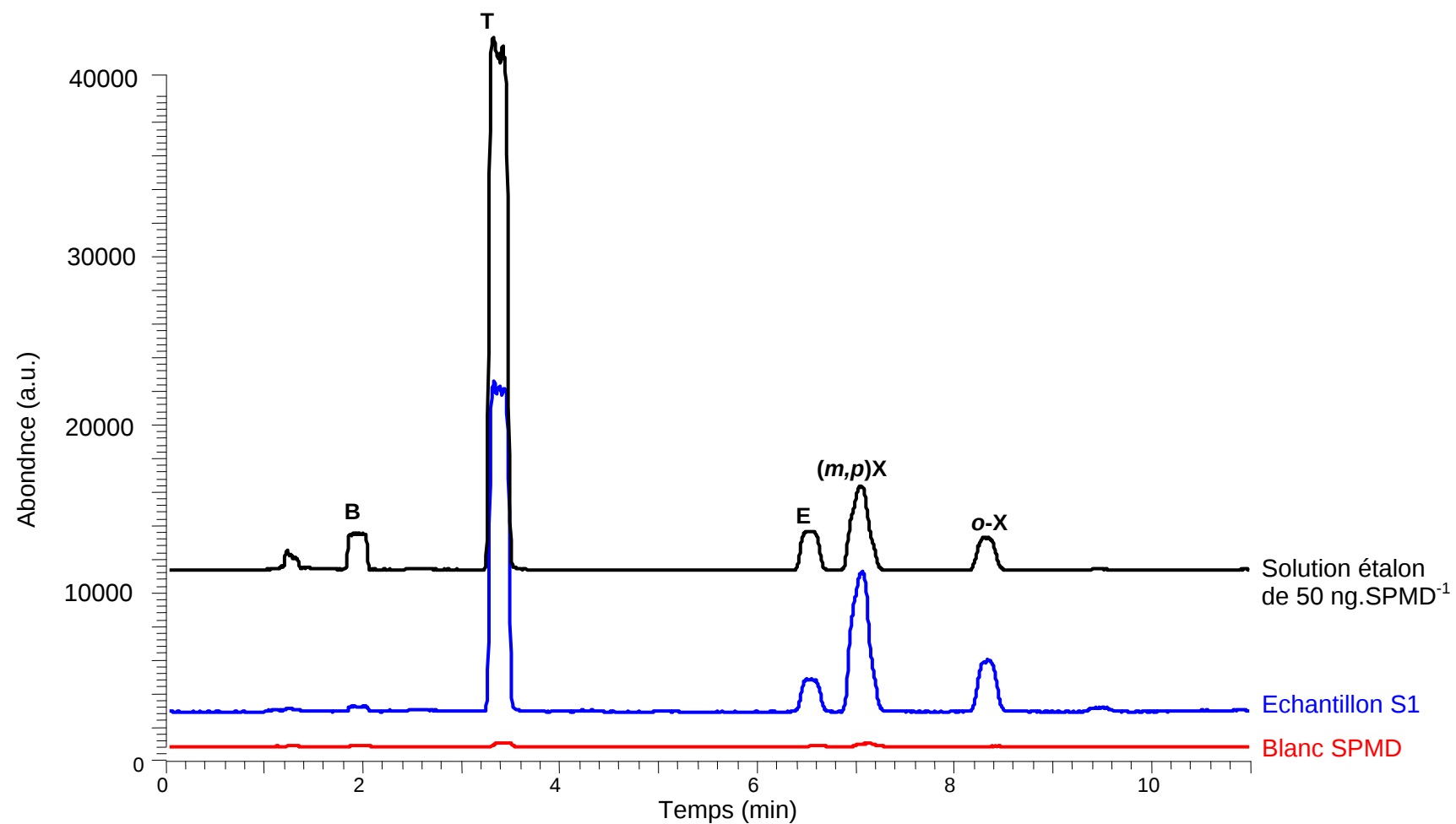


Figure 3.8- Chromatogramme HS-GC-MS de l'échantillon S1, d'une SPMD dopée avec solution étalon de 750 ng.mL^{-1} et du blanc SPMD.

IV.2- Quantités de polluants prélevées par les SPMDs

Pour chaque site de prélèvement, les tubes SPMD ont été placés en *duplicata* pendant 7 jours et puis analysés en utilisant les deux procédures décrites précédemment ; la méthode HS-GC-MS pour l'analyse directe des BTEX et l'extraction par MAE suivie de l'analyse par GC-MS pour les HAP et les PCB. Le tableau 3.2 présente les quantités de polluants accumulées dans les SPMD. Les PCB évalués dans la présente étude étaient au dessous des limites de détection. D'après les résultats obtenus, on constate que les quantités moyennes les plus élevées en BTEX prélevés sur les SPMD, sont enregistrées au niveau des sites S₁ et S₂ correspondants respectivement à la décharge urbaine de Tanger et à la zone industrielle Moghogha avec des valeurs se situant entre 10 et 67 ng.SPMD⁻¹. Néanmoins, les valeurs les plus basses ont été observées au niveau des sites S₅ et S₆. En fait, au niveau de ces deux sites, le toluène et l'éthylbenzène ont montré les niveaux de contamination les plus bas et la quantité du benzène prélevée était inférieure à la limite de détection.

Tableau 3.2- Quantités de polluants prélevées sur les SPMD au niveau des sites de prélèvement.

Composés	Quantités de polluants retenues (ng.SPMD ⁻¹)					
	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
Benzène	17	10	6	3	- ^a	- ^a
Toluène	49	40	25	16	13	11
Ethylbenzène	53	25	17	15	12	13
(<i>m,p</i>)-Xylène	67	65	43	29	26	37
<i>o</i> -Xylène	55	54	19	15	19	37
Nap	651	619	280	173	241	92
Acy	492	164	38	31	- ^a	- ^a
Ace	486	124	91	54	28	15
Flo	55	305	178	112	67	15
Phe	559	528	345	164	201	35
Ant	446	244	127	137	- ^a	- ^a
Flu	420	388	262	251	- ^a	16
Pyr	354	237	118	205	- ^a	28
BaA + Chr	238	212	68	118	- ^a	- ^a
BkF	43	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
BaP	55	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a

^a signifie inférieure à la limite de détection (voir détails dans le tableau 3.1)

Comme pour les BTEX, les mêmes remarques ont été observées dans le cas des HAP retenus par les échantillonneurs SPMD. En effet, les valeurs les plus élevées ont été relevées au niveau des sites S_1 et S_2 avec des valeurs supérieures à 400 ng.SPMD^{-1} pour la majorité des HAP analysés. Une diminution notable des quantités moyennes prélevées a été observée au fur et à mesure qu'on s'éloigne des sources de la pollution. Les sites S_5 et S_6 ont été relativement les moins pollués par les HAP par rapport aux autres sites et ont montré la présence de 4 composés de type HAP pour S_5 et 6 composés dans le cas de S_6 avec des quantités totales respectives de 537 et 201 ng.SPMD^{-1} .

IV.3- Corrélation entre les quantités des polluants dans les SPMD et leurs concentrations dans l'air

La cinétique d'accumulation des composés organiques dans les SPMD a fait objet d'études par beaucoup de travaux antérieurs (Esteve-Turrillas et al., 2008). Ces travaux ont démontré qu'au début de l'exposition, l'accumulation est linéaire, puis le taux de prélèvement décroît avant de s'approcher à un état d'équilibre entre les SPMD et le milieu quand l'exposition dure très longtemps. Pour les BTEX et les composés très volatils, le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre est assez réduit (inférieur à un jour) alors que pour le reste des composés organiques, l'équilibre est atteint après exposition pendant plusieurs semaines (Bartkow et al., 2004 ; Esteve-Turrillas et al., 2007). Les concentrations dans l'air ont été alors calculées en utilisant le modèle linéaire pour les HAP selon la relation (3.2 page 64) et le modèle d'équilibre pour les BTEX selon la relation (3.3 page 64).

L'expression des résultats en concentration massique rapportée au volume d'air prélevé suppose la connaissance des débits ou taux de prélèvement qui sont propres à chaque composé. Ils représentent le volume d'air par unité de temps parcouru par les membranes SPMD pendant la période d'échantillonnage.

Dans notre cas, les taux de prélèvement (R_s) nécessaires pour passer d'une teneur en HAP dans la SPMD à une concentration dans l'air ont été donnés par Bartkow et al. (2004), alors que les constantes K_{SA} utilisées pour l'estimation de la concentration des BTEX, ont été obtenues à partir des travaux antérieurs de notre groupe de recherche (Esteve-Turrillas et al., 2007).

Le tableau 3.3 présente les différents paramètres utilisés pour les deux modèles de calibration (modèle d'accumulation linéaire et celui d'équilibre).

Dans le présent travail nous avons utilisé des membranes SPMD de 10 cm de longueur, soit 10 fois plus petites que le dispositif SPMD standard ; raison pour laquelle les valeurs R_s appliquées pour le calcul de la concentration des HAP dans l'air sont 10 fois inférieures à celles utilisées pour les SPMD standard de 1m de long. Dans le tableau 3.4 sont reportées les concentrations dans l'air des HAP et des BTEX mesurés après 7 jours d'exposition au niveau des sites de prélèvement choisis. Ces valeurs ont été calculées à partir des teneurs en HAP et en BTEX accumulées dans les SPMD et en utilisant les constantes cinétiques de calibration préalablement établies (tableau 3.3) et les deux équations (3.2) et (3.3).

Tableau 3.3- Paramètres de calibration employés pour relier les quantités des BTEX (modèle d'équilibre) et des HAP (modèle linéaire) retenus dans les SPMD aux concentrations moyennes correspondantes dans l'air.

Composés	$K_{SA} (m^3)$	Composés	$R_s (m^3 j^{-1})$
Benzène	0.20×10^{-3}	Nap	- ^a
Toluène	0.55×10^{-3}	Acy	- ^a
Ethylbenzène	1.05×10^{-3}	Ace	- ^a
<i>m</i> -Xylène	1.21×10^{-3}	Flo	1.8^b
<i>p</i> -Xylène	1.21×10^{-3}	Phe	4.4^b
<i>o</i> -Xylène	1.35×10^{-3}	Ant	4.1^b
		Flu	4.5^b
		Pyr	2.0^b
		BaA	4.1^b
		Chr	6.1^b
		BkF	2.1^b
		BaP	0.6^b

Note : ^a Taux de prélèvement R_s non trouvés dans la littérature pour ces composés.

^b valeurs R_s relatives aux SPMD standards de 1m de long.

Tableau 3.4- Limites de détection (L.D) et concentrations moyennes des composés de type BTEX et HAP accumulés dans les SPMD exposés aux différents sites de prélèvement.

		^a Concentration moyenne dans l'air ($\mu\text{g.m}^{-3}$)					
BTEX	L.D	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Benzène	2.0	87.5	52.0	31.1	17.4	_b	_b
Toluène	1.0	90.4	73.8	45.1	29.1	23.4	20.2
Ethylbenzène	0.5	50.6	23.5	15.9	14.6	11.1	12.4
(<i>m+ p</i>)- Xylène	0.4	55.1	53.8	35.6	24.2	21.8	30.9
<i>o</i> -Xylène	0.4	40.8	39.7	13.9	10.7	14.0	27.2
		^a Concentration moyenne dans l'air (ng.m^{-3})					
HAP							
Flo	1.2	40.1	24.3	14.2	8.9	5.3	1.2
Phe	0.5	18.2	17.2	11.2	5.4	_b	1.2
Ant	0.5	15.6	8.5	4.5	4.8	_b	_b
Flu	0.5	13.3	12.3	8.3	8.0	_b	0.5
Pyr	1.1	25.3	17.0	8.5	14.7	_b	2.0
BaA + Chr	0.5	6.7	6.0	1.9	3.3	_b	_b
BkF	0.4	2.9	_b	_b	_b	_b	_b
BaP	1.2	13.2	_b	_b	_b	_b	_b

Note : ^a Concentrations obtenues à partir des quantités accumulées dans les SPMD (Tableau 3.2) et en utilisant les paramètres de calibration (Tableau 3.3).

^b Valeurs Rs relatives aux SPMD standards de 1m de long.

D'après les résultats obtenus, on constate que les concentrations maximales en BTEX ont été enregistrées au niveau des sites S₁ et S₂ situés près des sources d'émission des polluants avec des valeurs comprises entre 40 et 90 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et entre 23 et 74 $\mu\text{g.m}^{-3}$, respectivement. Le benzène est parmi les BTEX les plus recherchés dans l'air du fait de sa toxicité élevée. Les informations issues de la littérature ne laisse pas de doute quant à la nature dangereuse de ce polluant. C'est un agent cancérigène (catégorie 1) reconnu par l'union européen (ORS, 2007). Selon l'OMS (2000), il n'y a aucune valeur limite pour le benzène au dessous de laquelle il n'y a pas de risque sur la santé. Cependant, les concentrations moyennes en milieu urbain se situent entre 5 et 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le benzène et entre 5 et 150 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le toluène.

Au niveau européen, la valeur limite en benzène a été fixée par la directive 2000/69/CE du 16 novembre 2000 à 5 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Au Maroc la valeur limite annuelle est de 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Pour le reste

des BTEX, ils ne sont pas soumis à la réglementation, l'OMS (2000) préconise cependant de ne pas dépasser les valeurs guides fixées pour le toluène et les xylènes. Pour le toluène cette valeur est de $260 \mu\text{g.m}^{-3}$ sur une semaine d'exposition et $870 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour les xylènes pour une année d'exposition.

Pour cette étude, les concentrations du benzène sont relativement peu élevées surtout dans les sites de proximité de la décharge publique et de la zone industrielle. Ces valeurs qui varient entre $87 \mu\text{g.m}^{-3}$ au niveau du site S_1 et $17 \mu\text{g.m}^{-3}$ au niveau du site S_4 sont nettement supérieures à la valeur limite fixée aussi bien au Maroc ($10 \mu\text{g.m}^{-3}$) qu'au niveau européen ($5 \mu\text{g.m}^{-3}$). Cependant, les concentrations du benzène restent inférieures à la limite de détection ($2 \mu\text{g.m}^{-3}$) au niveau des sites S_5 et S_6 situés au niveau des zones urbaines (également nommés sites de fond). En ce qui concerne les BTEX, les valeurs de concentrations obtenues sont relativement faibles et sont du même ordre de grandeur que celles rapportées au niveau des zones urbaines européennes (OMS, 2000).

Globalement, nous pouvons conclure que la contamination par les BTEX de la décharge publique et de la zone industrielle, n'affecte pas de façon significative la qualité de l'air de la ville de Tanger. Ce résultat est dû probablement aux conditions météorologiques plutôt dispersives (vent fort du secteur *Est*) et ne favorisant pas l'accumulation des polluants.

Pour les HAP et les PCB, il n'y a pas de valeurs limites ou lignes directrices ni au niveau européen ni au niveau marocain étant donné que la principale voie d'exposition à ces composés est l'ingestion alimentaire. L'exposition par inhalation ne représente qu'une faible portion de l'exposition totale (OMS, 2000). Néanmoins, le benzo(a)pyrène est le seul HAP réglementé par la directive 2004/107/CE du Parlement Européen avec une valeur cible de 1 ng.m^{-3} en moyenne annuelle. Dans les zones urbaines européennes, les concentrations moyennes annuelles du benzo(a)pyrène, choisi en tant que bon traceur des émissions d'HAP par les processus de combustion, se situent dans l'intervalle de 1 à 10 ng.m^{-3} et celles en zones rurales sont inférieures à 1 ng.m^{-3} (OMS, 2000). Ainsi, d'après les résultats reportés dans le tableau 3.4, les niveaux de concentrations des HAP enregistrés au niveau du site S_1 dépassent légèrement les concentrations indiquées par l'OMS avec une teneur en benzo(a)pyrène de $13,2 \text{ ng.m}^{-3}$. Toutefois, les concentrations du benzo(a)pyrène relevées au niveau des autres sites de prélèvement étaient, dans tout les cas, inférieures à la limite de détection. Nous pouvons donc conclure que la teneur en benzo(a)pyrène trouvée au niveau de la décharge urbaine ne contribue pas de façon significative à la contamination globale de l'air de la ville de Tanger par les HAP.

Conclusion

L'utilisation des membranes SPMD comme moyen d'échantillonnage passif et moyen de détermination des concentrations en polluants était très utile pour l'évaluation de la qualité de l'air au niveau de la ville de Tanger. A travers cette étude, nous avons confirmé que ce nouveau dispositif permet une meilleure estimation de la pollution de l'air par les composés organiques de types BTEX et HAP.

Dans le présent travail, nous avons utilisé des tubes SPMD de longueur dix fois inférieurs aux SPMD standard. Les résultats obtenus sont analogues à ceux obtenus en employant d'autres échantillonneurs passifs mais avec un coût considérablement réduit. Aussi, la technique d'extraction assistée par micro-ondes a permis une meilleure extraction des HAP et des PCB avec réduction considérable du temps d'analyse et du volume de solvants organiques.

Nous pouvons également conclure d'après les résultats obtenus que les valeurs de concentrations des polluants trouvés au niveau des sites qualifiés de proximités des sources de pollution (décharge municipale zone industrielle) ne contribuent pas de façon significative à la pollution de la ville de Tanger avec des teneurs en BTEX et en HAP similaires aux concentrations moyennes de l'air ambiant relevées au niveau des zones urbaines européennes. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux précédemment obtenus au niveau de la même zone d'étude par utilisation des échantillonneurs passifs de type Radiello®. Nous avons, aussi, conclu dans cette précédente étude que les niveaux élevés de la contamination de l'air par les BTEX se trouvaient près de la décharge et la zone industrielle de Tanger avec des concentrations totales en BTEX atteignant $166,7 \mu\text{g.m}^{-3}$ au niveau du site S_1 et $111,7$ au niveau du site S_2 . Ces concentrations diminuaient par la suite au fur et à mesure qu'on se rapproche du centre de la ville pour atteindre un niveau de contamination de l'ordre de $43,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ au niveau du site S_5 du fait de l'action dispersive du vent for dominant du secteur Est caractéristique de la région.

Références Bibliographiques

- Bartkow M.E., Huckins J.N., Müller J.F., (2004).** Field-based evaluation of semipermeable membrane devices (SPMDs) as passive air samplers of polyaromatic hydrocarbons (PAHs). *Atmospheric Environment* 38, 5983-9590.
- Chemat F., Vian M., Visoni F., (2008).** Microwave hydrodiffusion for isolation of natural products. Brevet Européen, EP 1 955 749 A1.
- Davoli E., Gangai M.L., Morselli L., Tonelli D., (2003).** Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. *Chemosphere*, 51, 357-368.
- Esteve-Turrillas F.A., Pastor A., De la Guardia M., (2007).** Assessing air quality inside vehicles and filling stations by monitoring benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes with the use of semi-permeable devices. *Anal. Chim. Acta* 593:108-116.
- Esteve-Turrillas F.A., Pastor A., De la Guardia M., (2007b).** Assessing air quality inside vehicles and filling stations by monitoring benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes with the use of semi-permeable devices. *Anal. Chim. Acta* 593:108-116.
- Esteve-Turrillas F.A., Pastor A., Yusa V., De la Guardia M., (2007a).** Using semi-permeable membrane devices as passive samplers Trends in Analytical Chemistry, Vol. 26, No. 7.
- Esteve-Turrillas FA, Pastor A, De La Guardia M. (2005).** Comparison of different mass spectrometric detection techniques in the gas chromatographic analysis of pyrethroid insecticide residues in soil after microwave-assisted extraction. *Anal Bioanal Chem*, 17, 1-9
- Esteve-Turrillas FA, Pastor A, De La Guardia M. (2009).** Use of semipermeable membrane devices for monitoring pesticides in indoor air. *J AOAC Int.* 92(5):1557-65.
- Esteve-Turrillas, F.A., Aman, C.S., Pastor, A., and de la Guardia, M. 2004.** Microwave assisted extraction of pyrethroid insecticides from soil. *Analytica Chimica Acta*, 522, 73–78.
- Esteve-Turrillas F.A , Yusà V., Pastor A., De la Guardia M., (2008).** New perspectives in the use of semipermeable membrane devices as passive samplers. *Talanta*, 15, 74 (4):443-57.
- Ganzler K., Salgo A., Valko K.J., (1986).** Microwave extraction: a novel sample preparation method for chromatography. *Journal of chromatography*, 371, 299-306.
- Gourlay C., (2004).** Biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les écosystèmes aquatiques : influence de la matière organique naturelle et anthropique. *Thèse de doctorat*, Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts. Paris, France.
- Huckins J.N., Tubergen, M.W., Manuweera, G.K., (1990).** Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20, 533-552.

Huckins J.N., Manuweera G.K., Petty J.D., Mackay D., Lebo J.A., (1993). Lipid containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2489-2496.

Huckins J.N., Petty J.D., Orazio C.E., Zajicek J.L., Gibson V.L., Clark R.C., Echols K.R., (1994). Semipermeable membrane devices (SPMD) sampling rates for trace organic contaminants in air and Water. In: 15th annual Meeting, Society of environmental toxicology and chemistry, Denver, CO. MB01.

Huckins J.N., Petty J.D., Prest, H.F., Clark R.C., Alvarez D.A., Orazio C.E., Lebo J.A., Cranor W.L., Jonson B.T., (2002). A guide for the use of semipermeable membrane devices (SPMD) as samplers of water borne hydrophobic organic contaminants, American Petroleum Institute, Publication Number 4690.

Loupy A., (2006). Microwaves in Organic Synthesis, 2^{ème} édition, Tome I et II. Wiley VCH, Weinheim, 2006.

Luellen, D.R., Shea, D., (2002). Calibration and field verification of semipermeable membrane devices for measuring polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1791-1797.

Mengal P., Mompon B., (1996). Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes. Brevet Européen, EP 698 076 B1.

O.M.S., (2000). Air Quality Guidelines for Europe, WHO Regional Publications European series No. 91. ISSN 0378-2255.

ORS (2007). Les composés organiques volatils (COV). Etat des lieux : définition, sources d'émissions, exposition, effets sur la santé. Etude réalisée à l'Observatoire Régional de Santé d'Ile-de-France (ORS) par Dorothée GRANGE et Sabine HOST, 127p.

Pastor, A., Vázquez, E., Ciscar, R., and de la Guardia, M. (1997). Efficiency of the microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments. *Anal. C him. Acta* 344, 241-249.

Petty J.D., Orazio C.E., Huckins J.N., Gale R.W., Lebo J.A., Meadows J.C., Echols K.R., Cranor W.L., (2000). Considerations involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants. *J. Chromatogr. A* 879, 83-95.

Petty J.D., Orazio C.E., Huckins J.N., Gale R.W., Lebo J.A., Meadows J.C., Echols K.R., Cranor W.L., (2000). Considerations involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants. *J. Chromatogr. A* 879, 83-95.

Prest, H.F., Huckins, J.N., Petty, J.D., Herve, S., Paasivirta, J. et Heinonen, P. (1995a). A survey of recent results in passive sampling of water and air by semipermeable membrane devices. *Marine Pollution Bulletin* 31(4-12), 306-312.

Prest, H.F., Richardson B.J., Jacobson L.A., Vedder J. et Martin M. (1995b). Monitoring organochlorines with semipermeable membrane devices (SPMDs) and Mussels (*Mytilus edulis*) in Corio Bay, Victoria, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 30(8), 543-554.

Togola, A., (2006). Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques. *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux - France. N°3314.

Verweij, F., Booij, K., Satumalay, K., van der Molen, N., van der Oost, R. (2004). Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp. *Chemosphere* 54, 1675-1689.

Wang, Y., Wang, Z., Ma, M., Wang, C., Mo, Z. (2001). Monitoring priority pollutants in a sewage treatment process by dichloromethane extraction and triolein-semipermeable membrane device (SPMD). *Chemosphere* 43, 339-346.

Yusà V., Pastor A., de la Guardia M., (2005). Microwave-assisted extraction of OCPs, PCBs and PAHs concentrated by semi-permeable membrane devices (SPMDs). *Analytica Chimica Acta* 540, 355–366.

Yusà V., Pastor A., de la Guardia M., (2006). Microwave-assisted extraction of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated naphthalenes concentrated on semipermeable membrane devices. *Analytica Chimica Acta* 565, 103–111.

Zimmerman, L.R., Thurman, E.M., Bastian, K.C. 2000. Detection of persistent organic pollutants in the Mississippi Delta using semipermeable membrane devices. *Sci. Tot. Environ.* 248, 169-179.

CHAPITRE IV

Evaluation de la qualité du sol de Tanger par analyse des composés organiques xénobiotiques

Ce chapitre présente les résultats d'évaluation de la contamination du sol de Tanger par les BTEX, les HAP et les PCB générés en grande partie par l'incinération spontanée des déchets solides et l'activité industrielle de la ville. Un rappel sur les origines et le devenir des polluants organiques dans le sol est présenté en premier lieu avant de décrire le procédé analytique employé et les résultats obtenus.

Introduction

Le sol, couche superficielle de l'écorce terrestre, est un milieu vivant complexe et hétérogène. C'est une interface au carrefour des échanges entre l'atmosphère, la lithosphère, la biosphère et l'hydrosphère terrestre. La pollution des sols et des sous-sols résulte des conséquences cumulées au cours du temps des diverses activités humaines : industrielles (production d'énergie, métallurgie, industrie chimique,...), urbaines (gestion et traitement des déchets, transport) et agricoles (utilisation massive des produits phytosanitaires). Vu ses caractéristiques physicochimiques, en particulier, ses capacités d'adsorption, le sol peut jouer le rôle d'un échantillonneur passif des polluants organiques de différentes natures (HAP, PCB, BTEX, pesticides et dioxines) générés par les activités humaines et qui sont à l'origine de sa contamination (Esteve-Turrillas et al., 2007). Cette contamination, négligée jusqu'à une époque relativement récente, est préoccupante par ces conséquences sanitaires, environnementales et socio-économiques. Une analyse du sol s'avère donc primordiale afin d'éviter les répercussions néfastes des polluants sur la santé humaine et sur les écosystèmes terrestres.

Les BTEX sont habituellement analysés après extraction de ces composés avec de volumes élevés de solvants organiques (Iturbe et al., 2005), cependant d'autres méthodes alternatives d'extraction, beaucoup plus acceptables de point de vue environnementale, se sont développés dernièrement. Il s'agit surtout des méthodes, basées sur l'injection par headspace et analyse par chromatographie gazeuse (HS-GC) (Pérez-Pavón et al., 2006), ou analyse directe par Headspace - Spectrométrie de masse (HS-MS) (Esteve-Turrillas et al., 2007). Ces techniques d'analyses permettent de réduire la consommation des solvants organiques et un gain considérable en temps d'analyse, ce qui est en accord avec les principes de bases de la chimie analytique verte (Armenta et al., 2008).

Pour les HAP et les PCB, ils sont généralement extraits du sol par diverses méthodes d'extraction à savoir l'extraction par Soxhlet (Mater et al., 2006), le système d'extraction par solvant accélérée (ASE), l'extraction par ultrasons (Wyrzykowska et al., 2007) ou l'extraction assistée par micro-ondes (MAE) (Pastor et al., 1997). Par ailleurs, l'analyse de ces composés nécessite, au préalable, une étape de purification des extraits qui peut être faite soit par extraction en phase solide (SPE) (Nam et al., 2008; Wyrzykowska et al., 2007) ou en utilisant la chromatographie de perméation sur gel (GPC) (Yusà et al., 2005 ; Martinez-López et al., 2005). Finalement, l'analyse de ces composés peut être effectuée par chromatographie gazeuse avec détecteur à capture d'électron (GC-ECD) dans le cas des PCB (Pastor et al.,

1997) ou par couplage GC-MS pour les HAP et les PCB (Yusà et al., 2005). L'analyse et l'identification des HAP peut être également effectuée par la chromatographie liquide à haute performance avec détecteur de fluorescence (HPLC-FD) (Martinez-López et al., 2005).

L'objectif de la présente étude est l'évaluation du degré de contamination du sol de Tanger par détermination des BTEX, sept congénères de PCB et douze HAP présents dans des échantillons de sol prélevés au niveau de six sites : urbains, industriels et au voisinage de la décharge municipale de Tanger. Les résultats obtenus seront comparés à ceux rapportés dans la littérature au niveau d'autres sites du monde.

I. Caractéristiques naturelles des sols

I.1- Le sol : un système polyphasique

Le sol peut être défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes. Le sol est donc un système hétérogène et complexe. C'est une interface au carrefour des échanges entre l'atmosphère, la lithosphère, la biosphère et l'hydrosphère terrestre. Il intervient dans la régulation des flux d'eau, il est le lieu d'échanges et de transformations biogéochimiques intenses (Gobat *et al*, 2003).

I.2- Composition des sols

Le sol est composé de phases minérales (90 à 99 % en masse) et de phases organiques (0,2 à 10 % en masse) dont les proportions et la nature varient fortement d'un milieu à un autre, ainsi qu'avec la présence et la nature des microorganismes (Brady, 1990).

La partie minérale provient de la décomposition physique et de l'altération chimique de la roche mère. Les minéraux du sol peuvent être séparés par une analyse granulométrique recelant une fraction entre 2mm et 50 μ m (sables), une fraction entre 50 et 2 μ m (limons) et la fraction inférieure à 2 μ m (argiles). Les deux premières catégories sont relativement inertes contrairement aux argiles qui possèdent des surfaces spécifiques énormes (Ksiezopolska, 2002). Le sol possède également une phase gazeuse qui est conditionnée par plusieurs phénomènes, notamment, les échanges des gaz avec l'atmosphère par diffusion moléculaire couplée à la volatilisation et à la dissolution, la respiration des organismes vivants, les échanges de gaz avec la solution du sol et les apports volontaires ou accidentels de diverses substances organiques volatiles. Quant à la partie organique du sol, elle peut être distinguée en quatre groupes : la matière organique vivante qui englobe la totalité de la biomasse végétale et animale en activité, la matière organique fraîche qui regroupe les débris d'origine

végétale et d'origine animale, la matière organique transitoire qui se compose des substances organiques en cours d'évolution entre la matière organique fraîche et les substances humiques, et les matières humiques qui sont des composés organiques stabilisés. La matière organique vivante constitue le compartiment actif de la matière organique du sol car elle agit en fonction des caractéristiques physico-chimiques du milieu sur la matière organique fraîche et l'humus (Blaise et al., 1995).

II. Pollution des sols

II.1- Origines de la pollution des sols

La pollution des sols résulte de l'accumulation anormale d'éléments toxiques ou d'agents pathogènes liés à l'activité humaine. L'industrie chimique et métallurgique, l'activité pétrolière, et la combustion des déchets libèrent des éléments toxiques qui sont à l'origine de la pollution des sols. Cette pollution est due aux rejets directs à partir des sites producteurs, ou bien par retombées atmosphériques après la dispersion des éléments toxiques dans l'atmosphère. L'agriculture contribue également à la pollution des sols par l'épandage d'engrais et d'amendements, l'usage de pesticides et de fertilisants. Une fois dans le sol, les contaminants évoluent différemment suivant leur nature. Certains sont neutralisés, d'autres s'intègrent au sol sans dommages pour ses qualités ou sont évacués ; une partie seulement est absorbée par les plantes (Barriuso et al., 1996). Le sol peut être contaminé par deux types de pollution, organique et minérale. Dans ce travail, nous allons surtout nous intéresser à la pollution du sol par les composés organiques.

II.2- Processus de dépôts sur sol et de ré-émissions des polluants atmosphériques

On distingue entre deux types principaux de mécanismes qui interviennent dans le dépôt des polluants sur sol, le dépôt sec et le dépôt humide par précipitation (Barriuso et al., 1996 ; Waite et al., 2002). Les dépôts humides sont associés aux précipitations qui vont lessiver une partie des polluants présents dans l'air. Ce lessivage a lieu pour les polluants gazeux qui sont solubles dans l'eau et pour les particules qui entrent en collision avec les gouttes de pluie. Plus un polluant gazeux est soluble, mieux il sera lessivé. En absence des précipitations, les processus fondamentaux qui mènent à des dépôts secs sont la sédimentation et la diffusion (Waite et al., 2002). Les vitesses de dépôt sec varient selon les polluants (molécules gazeuses

et particules de différentes tailles), les conditions météorologiques (qui affectent la turbulence) et le type de surface (sol, végétation, bâti, eau...) (Waite et al., 2002).

Certains polluants qui ont été déposés sur une surface peuvent être ré-émis dans l'atmosphère. Ce processus de ré-émission peut prendre plusieurs formes. Dans sa forme la plus simple, le polluant est ré-émis sous la même forme que celle qu'il avait lors de son dépôt. Par exemple, les polluants semi-volatils peuvent se déposer plus facilement lorsque la température est basse (par exemple sous forme particulaire), mais pourront être réémis (par exemple sous forme gazeuse) lorsque la température s'élèvera de nouveau. Une succession de dépôts et de ré-émissions d'un polluant semi-volatil est parfois appelé « l'effet sauterelle » car le polluant peut ainsi parcourir de très grandes distances (plusieurs milliers de kilomètres) en effectuant plusieurs « sauts » successifs dans l'atmosphère. Les particules qui ont été déposées peuvent aussi être remises en suspension, soit sous l'effet du vent (re-suspension éolienne), soit sous l'effet d'une perturbation anthropique (par exemple activités agricoles ou trafic routier). La ré-émission d'un polluant peut aussi avoir lieu après transformation chimique. C'est le cas par exemple pour l'émission d'oxydes d'azote (NO et N₂O) qui sont émis des sols après dénitrification de composés comme les nitrates ou l'ammoniac (Calvet R., 2003).

II.3- Devenir des polluants dans le sol

Dès leur arrivée sur le sol, les polluants organiques se distribuent dans les trois phases : solide, liquide et vapeur, selon des constantes d'équilibre d'adsorption, de désorption et de volatilisation. Le devenir des polluants dans les sols dépend donc d'un ensemble de processus responsables de la volatilisation, de l'immobilisation, de la mise en solution, du transport et des transformations chimiques et biochimiques des molécules (Barriusso et al., 1992). Ainsi, la mobilité des polluants dans les sols fait intervenir les phénomènes suivants :

- **La solubilisation**, qui implique un transfert des polluants vers la phase aqueuse. La solubilité peut être fonction de la structure chimique, de la polarité, de la masse atomique et de l'encombrement de la molécule. Elle joue un rôle important dans la détermination du degré de dispersion et de migration des contaminants ainsi que leur degré d'exposition aux microorganismes responsables de la dégradation biologique (Guerrin et Boyd, 1997).
- **La percolation**, qui consiste en l'entraînement par l'eau de pluie dans le sol, des composés les plus facilement solubles, vers la profondeur, voir jusqu'aux nappes phréatiques (Barriusso et al., 1996).
- **L'adsorption**, qui consiste en la rétention plus au moins réversible du polluant au niveau de la matrice solide. L'adsorption fait intervenir des phénomènes assez complexes

aboutissant à plusieurs types de liaisons adsorbant/polluant (Barriusso et al., 1996 ; Guerrin et Boyd, 1997). De nombreux facteurs peuvent influencer sur les mécanismes d'adsorption /désorption à savoir les caractéristiques de la molécule organique (structure et taille), la nature du sol (taux et maturation de la matière organique, acides humiques, etc.), l'eau contenue dans le sol et les facteurs environnementaux (pH et température).

La rétention des composés organique par les sols est classiquement caractérisée par le coefficient linéaire d'adsorption K_d ou son expression normalisée par rapport à la teneur en carbone organique K_{oc} . Ces grandeurs permettent de classer des molécules organiques selon leur degré de rétention par le sol (figure 4.1). Plus la valeur de K_d est grande plus la rétention du composé est importante (Calvet, 2003).

➤ **La volatilisation**, qui implique un transfert des composés du sol vers la phase gazeuse et éventuellement jusqu'à l'atmosphère (Calvet, 2003).

De façon générale, l'augmentation des phénomènes de rétention sur la phase solide provoque la diminution des risques de dispersion du polluant, mais rend plus difficile son élimination complète.

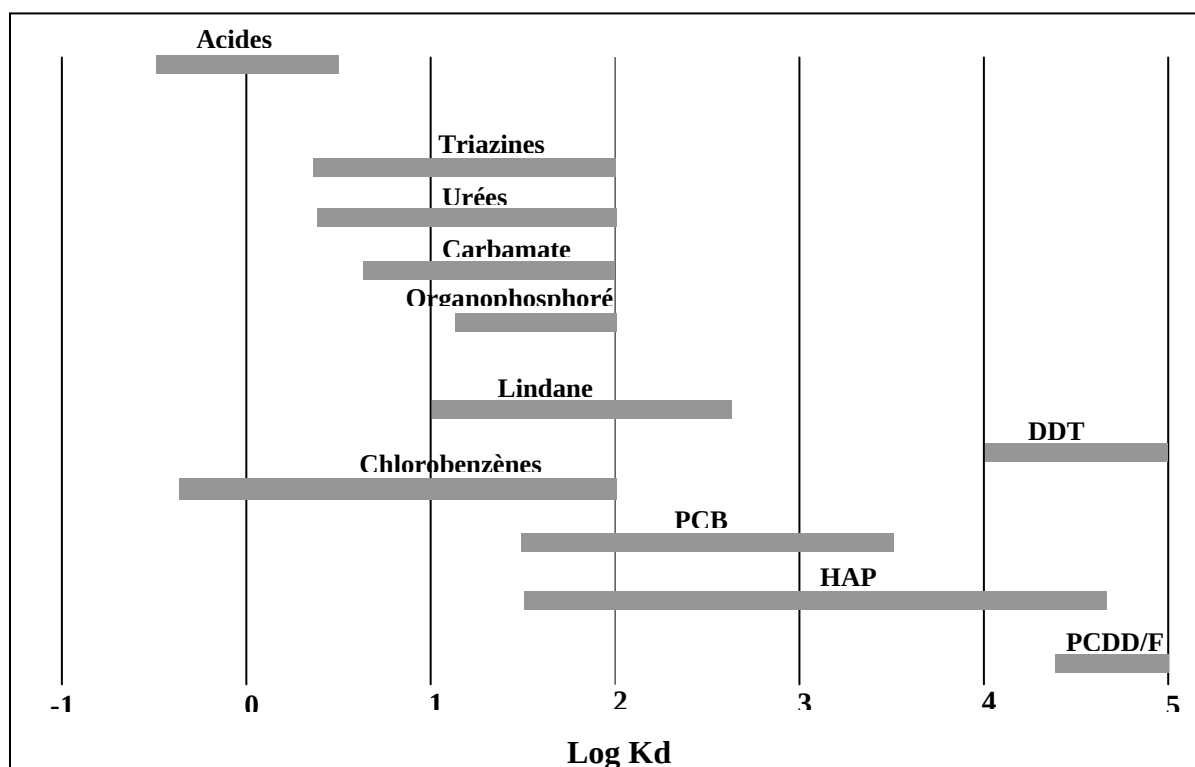


Figure 4.1- Ordres de grandeur des valeurs du coefficient linéaire d'adsorption pour quelques familles chimiques de composés organiques (Calvet, 2003).

II.4- Niveaux de contamination du sol

Les niveaux de contaminations du sol sont généralement variables selon les zones de prélèvement, la proximité d'une source d'émission, le type de source ou encore la distance à la source. König et al. (1991) ont étudié la répartition des teneurs des sols en Benzo(a)pyrène (BaP) en fonction de leur localisation rurale ou péri-urbaine. En milieu rural, 85% des sols analysés ont des teneurs en BaP inférieures à $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$, tandis que tous les sols échantillonnés en milieu péri-urbain ont des concentrations supérieures à celle-ci et 15 % des échantillons ayant des concentrations supérieures à $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$. D'après Wilcke (2000), les concentrations en HAP dans les sols suivent généralement l'ordre suivant :

Sol agricole < sol de forêt < prairie permanente < sol urbain < sol d'un site d'émission ponctuel.

Concernant les PCB et les PCDD/F (dioxines et furanes), on assiste à une pollution chronique des sols par ces polluants. L'ubiquité de ces polluants est principalement due aux modalités de leur déposition atmosphérique (Barriuso et al., 1996). Alcock et al. (1993) ont procédé à l'analyse d'échantillons de sols prélevés dans différentes localisations d'Angleterre. 85% des sols anglais analysés ont des concentrations en PCB entre 14 et $53 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$, avec une moyenne de $28 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$. Néanmoins, ces auteurs ont trouvé des concentrations supérieures à $200 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ dans des échantillons prélevés près de centres industriels.

Généralement, dans les zones rurales et semi-rurales, les teneurs moyennes en HAP sont relativement très faibles et n'excèdent pas 0,001 à $0,01 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ par molécule (valeurs exprimées par rapport à matière sèche - MS). Il s'agit d'une contamination de bruit de fond due aux émanations naturelles (Tableau 4.1). Le Fluorène, Phénanthrène, Pyrène et le Benzo(a)pyrène qui sont les composés majoritaires dans les sols ont des concentrations ubiquitaires inférieures à 0,01 ; 0,01 ; 0,02 ; $0,002 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ MS respectivement (INERIS, 2005). Dans le cas des zones urbaines et industrielles, les données rapportées dans la littérature illustrent la diversité des niveaux de contamination particulièrement élevés au voisinage des sites d'émission (Tableau 4.2). Les sols les plus contaminés sont proches de sites industriels ou de centres d'incinérations des déchets ou encore des endroits à trafic routier intense comme c'est le cas des bordures d'autoroutes (Lutz, 2006).

Parmi toutes ces données, il faut bien noter qu'il existe des variations liées à la diversité de méthodes de prélèvement, d'extraction et d'analyse des polluants dans le sol. Ces fluctuations de valeurs sont le reflet de méthodes peu reproductible dont les faibles rendements d'extraction ne sont pas répétables (Lutz, 2006).

Tableau 4.1– Concentrations en µg/g MS des HAP mesurés dans des sols prélevés en zones rurales et semi-rurales (Jones et al. (1989) ; Wild & Jones (1995) ; Wilcke et al. (1999) ; Wilcke et al. (2000) ; Wilcke et Amelung (2000); Nadal et al. (2004) ; Lutz, 2006)

Auteurs	Type de site	Nombre d'HAP	Localisation	Concentration µg/g MS
Wilcke et Amelung (2000)	rural	20	Etats-Unis	0,06 à 0,32
Wong et al. (2004)	rural	12	Tillsonburg Etats-Unis	0,15
Nadal et al. (2004)	rural	16	Espagne	0,11
Wild & Jones (1995)	rural	10	Angleterre	0,19
Wilcke et al. (2000)	rural	20	Amérique du nord	0,06 à 0,32
Wilcke et al. (1999)	rural	20	Brésil	0,07 à 0,09
Wild & Jones (1995)	Forêt de pin	10	Angleterre	4,81
Jones et al. (1989)	Semi-rural	14	40 km de Londres, (Angleterre)	1,04

Tableau 4.2– Concentrations en µg/g MS des HAP mesurés dans différents sols prélevés en zones urbaines et industrielles (Wild & Jones (1995) ; Wilcke et al. (1996) ; Meharg et al. (1998) ; Wilcke et al. (1999) ; Lutz, 2006)

Auteurs	Type de site	Nombre d'HAP	Localisation	Concentration µg/g MS
Wilcke et al. (1999)	urbain	20	Bangkok, Thaïlande	0,04 à 0,20
Wild & Jones (1995)	urbain	10	Angleterre	4,24
Wilcke et al. (1999)	urbain	20	Brésil	0,01 à 0,39
Wilcke et al. (1996)	industriel	16	Ziar, Slovaquie (site de production d'aluminium)	35 à 73
Meharg et al. (1998)	incendie de produits chimiques	16	Angleterre	2,7 à 18

Objectif de l'étude

L'objectif de la présente étude est de déterminer les niveaux de pollution par les BTEX, les HAP, et les PCB contenus dans les différents échantillons prélevés à proximité de la décharge municipale de Tanger, de la zone industrielle Moghogha et des sols urbains non éloignés de ces sources de pollution. La procédure analytique utilisée est analogue à celle précédemment employée pour la mesure des polluants organiques prélevés par les membranes semi-perméables.

III. Matériel et méthodes

III.1- Réactifs

Tous les produits et réactifs chimiques utilisés durant cette étude sont de qualité analyse de traces. Les HAP purs (naphtalène, acénaphthylène, acénaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(k)fluoranthène et benzo(a)pyrène) ont été fournis sous forme solide par Sigma Aldrich (Madrid, Espagne). Les solutions des 7 congénères de PCB ont été fournies par Dr. Ehrensorfer GmbH (Augsburg, Germany). L'isooctane, fourni par Scharlau (Barcelone, Espagne), a été utilisé comme solvant dans la calibration des HAP et des PCB avec $50\mu\text{g.L}^{-1}$ du PCB-209 employé comme étalon interne. Le Toluène (99,8%, v/v) et le benzène (99,7%, v/v), proviennent de Scharlau (Barcelone, Espagne). Les isomères du xylène, *ortho*, *meta* et *para*- xylène (99 %, v/v) et l'éthylbenzène (99 %, v/v) ont été fournis par Fluka (Buchs, Switzerland). Le pristane (2,6,10,14-tetraméthylpentadécane) a été utilisé dans la préparation des solutions étalons des BTEX afin d'éviter l'évaporation de ces composés durant l'étape d'analyse avec Headspace.

III.2- Echantillonnage

L'échantillonnage a été effectué en juin 2007 au niveau de six sites de prélèvements situés dans un périmètre au voisinage de la décharge urbaine de Tanger et la zone industrielle Moghogha. La localisation des différents points de prélèvement est donnée par la figure 4.2 . 1 kg, approximativement, de la fraction superficielle (0-10 cm) du sol a été collecté au niveau de chaque site d'échantillonnage puis conservé à -20°C dans des sacs plastiques hermétiques. Avant leur analyse, les échantillons du sol ont été, conventionnellement, homogénéisés, lyophilisés, et tamisés à 250 μm . Ce prétraitement permet de garantir une meilleure extraction des composés organiques du sol.

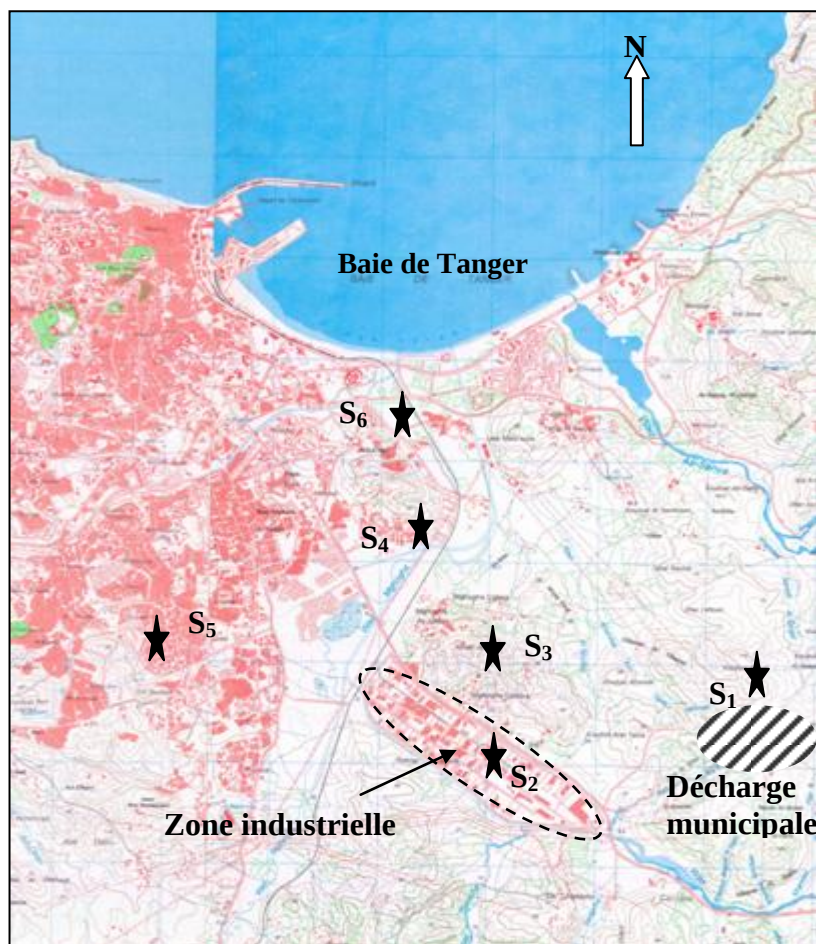


Figure 4.2- Carte de localisation des sites d'échantillonnage.

III. 3- Préparation des échantillons de sol pour étalonnage

Le sol que nous avons utilisé pour préparer les étalons a été traité pendant une nuit à 300°C. Une analyse de ce sol a été effectuée pour confirmer qu'il est exempt de toute trace de contamination. 2g du sol lyophilisé et tamisé, ne contenant ni PCB ni HAP, ont été dopés avec 0,5 mL de solutions étalons de PCB et d'HAP préparées dans l'acétone. Une fois le solvant est complètement évaporé à température ambiante, un volume de 1 mL d'eau est ajouté et les flacons contenant les étalons sont hermétiquement fermés et conservés à 8°C pendant 48h afin de permettre l'adsorption des polluants sur la phase organique du sol (Esteve-Turrillas et al., 2004). Les valeurs de pourcentages de récupération des composés analysés ont été établies à partir du quotient entre la concentration trouvée et celle qui a été ajoutée. De la même manière, des échantillons de 1g du sol, traité et ne contenant pas de BTEX, ont été placés directement dans des flacons standards HS de 10 ml, ensuite dopés avec 10 µL de solutions

étalons des BTEX préparées dans le pristane (2,6,10,14-tetraméthylpentadécane). Finalement, les flacons ont été hermétiquement fermés avec un septum et une capsule métallique puis conservés à 8°C pendant 48h avant analyse.

III. 4- Détermination des BTEX par HS-GC-MS

La détermination des BTEX contenus dans les échantillons de sol prélevé a été effectuée par GC-MS en utilisant l'espace de tête HS comme module d'injection. Dans cette étude nous avons employé un dispositif expérimentale constitué d'un espace tête ou «Headspace» type Thermo Finnigan modèle HS 2000 (Waltman, MA, USA), d'un chromatographe de marque Thermo Finnigan (TRACE GC) couplé à un spectromètre de masse Finnigan Polaris Q (TRACE MS) de type piège à ions (figure 4.3).

Le système heaspace HS employé est constitué :

- d'un plateau permettant de recevoir 32 flacons de 10 ml (23mm x 46mm) dans lesquels sont placés les échantillons ;
- d'un four réglable thermiquement qui permet la génération de l'espace de tête par chauffage de l'échantillon.
- d'un système mobile de prélèvement automatique de l'échantillon gazeux à l'aide d'une seringue chauffée.

Un gramme de chaque échantillon de sol lyophilisé et tamisé a été placé à l'intérieur d'un vial HS de 10 ml bouché hermétiquement par un septum et une capsule métallique. Les flacons contenant les échantillons sont placés dans le passeur automatique du HS et chauffés à 90 °C pendant 10 minutes afin de vaporiser les BTEX du sol. Lorsque un équilibre s'établit entre la matrice et la phase gazeuse, 1ml de l'espace de tête est prélevé à l'aide de la seringue chauffée à 100 °C puis injecté en mode split (1 :10) dans le système chromatographique en utilisant l'hélium comme gaz vecteur avec un flux constant de 1mL.min⁻¹.

La température initiale du four a été programmée à 40 °C, maintenue constante durant 10 min puis augmente avec un taux de 20° C.min⁻¹ jusqu'à 200 °C. Cette température finale a été maintenue constante pendant 2 min. Les températures de la ligne de transfert et de la trappe d'ions ont été fixées à 300 °C et 250 °C respectivement. La quantification des composés a été effectuée en mode d'acquisition *Full Scan* avec une gamme de masses balayées entre 75 et 110 m/z . Les paramètres d'identification utilisés pour la détection des BTEX en mode d'acquisition *Full Scan* sont présentés dans le tableau 4.3 . Les solutions d'étalonnage ont été préparées avec un sol traité, non contaminé par les BTEX, pour une gamme de concentration allant de 10 à 10.000 ng.g⁻¹.

Tableau 4.3- Temps de rétention et paramètres du détecteur pour l'analyse des BTEX, des PCB et des HAP contenus dans le sol.

Famille ^a	Composés	Abréviation	Temps de rétention (min)	Ions caractéristiques (m/z)
BTEX	Benzène	B	2.2	77 + 78
	Toluène	T	3.8	91 + 92
	Ethylbenzène	E	6.7	91+ 106
	<i>m</i> -Xylène	<i>m</i> -X	7.1	91+ 106
	<i>p</i> -Xylène	<i>p</i> -X	7.2	91+ 106
	<i>o</i> -Xylène	<i>o</i> -X	8.5	91+ 106
	2,4,4'-Trichlorobiphényle	PCB 28	11.4	256 (1.40) ^b → 186
PCB	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphényle	PCB 52	12.6	292 (1.35) ^b → 220 + 222
	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphényle	PCB 101	15.6	326 (1.50) ^b → 254 + 256
	2,2',4,4',5-Pentachlorobiphényle	PCB 118	17.9	326 (1.50) ^b → 254 + 256
	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	PCB 153	18.7	360 (1.40) ^b → 288 + 290
	2,2',3,4,4',5-Hexachlorobiphényle	PCB 138	19.6	360 (1.40) ^b → 288 + 290
	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphényle	PCB 180	22.1	394 (1.40) ^b → 322 + 324
PAH	Naphtalène	Nap	7.5	128
	Acenaphtylène	Acy	14.6	152
	Acenaphtène	Ace	14.8	153+154
	Fluorène	Flo	17.6	165+166
	Phenanthrène	Phe	22.3	178
	Anthracène	Ant	22.4	178
	Fluoranthène	Flu	27.3	202
	Pyrène	Pyr	28.1	201+202
	Benzo(a)anthracène	BaF	34.0	228
	Chrysène	Chr	34.0	228
	Benzo(k)fluoranthène	BkF	38.6	252
	Benzo(a)pyrène	BaP	39.7	252

Note :

^a Chaque famille de composés a été analysée sous différentes conditions chromatographiques^b Ion précurseur et énergie d'excitation pour la détection des PCB par spectrométrie de masse en tandem.

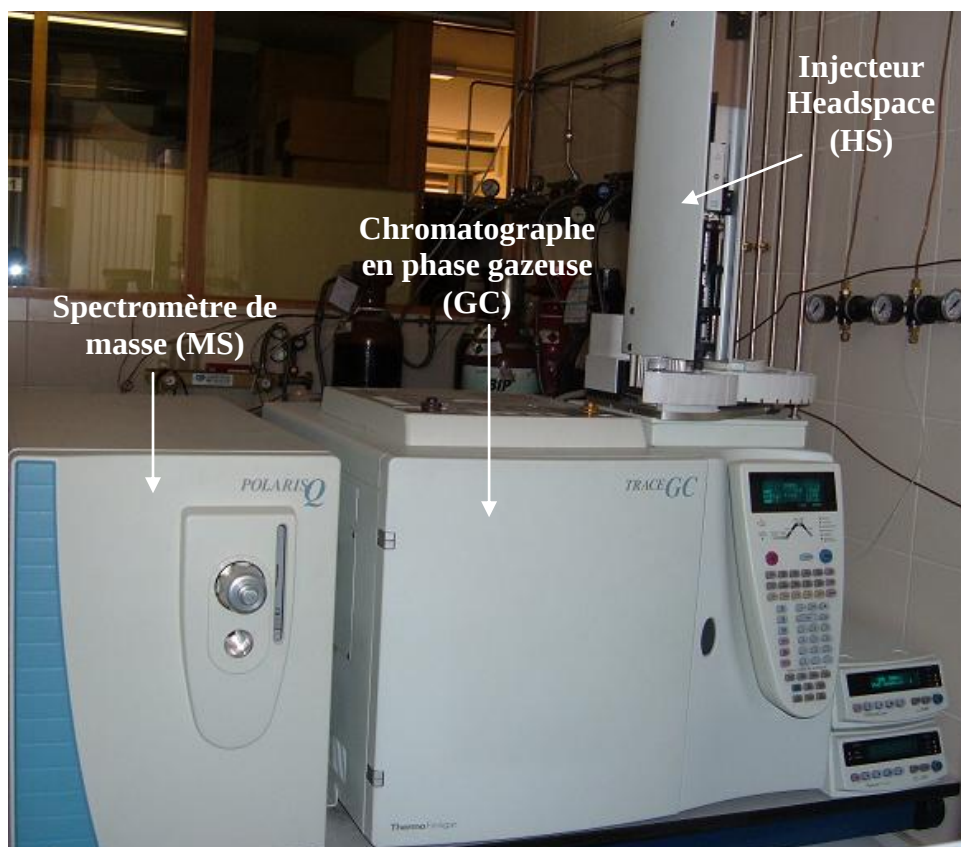


Figure 4.2- Photo du dispositif expérimental (HS-GC-MS) utilisé pour l'analyse des BTEX contenus dans les échantillons de sol prélevé

III. 5- Détermination des HAP et des PCB

III.5.1- Extraction par micro-ondes

L'extraction des HAP et des PCB contenus dans les échantillons du sol prélevé a été effectuée à l'aide d'un micro-onde de type Milestone Ethos SEL (Sorisole, Italy). Deux grammes des échantillons du sol ont été introduits à l'intérieur des réacteurs en Teflon de 100 mL. Ensuite, 10 mL de toluène, 1 mL d'eau et 0,5 mL de l'étalon interne (PCB-209) ont été ajoutés (Pasteur et al., 1997). Les réacteurs ont été fermés et irradiés 10 minutes à 500w jusqu'à une température de 90°C, maintenue constante durant 10 minutes additionnelles. Après refroidissement, les réacteurs ont été ouverts, l'extrait est évaporé sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif et ensuite repris dans 2,5 mL de dichlorométhane.

III.5.2- Purification des extraits par GPC

L'extrait obtenu est un mélange complexe de composés organiques qui sont co-extraits avec les HAP et les PCB. La purification des extraits a été effectuée à l'aide d'un chromatographe

à perméation de gel (GPC) de marque HP 1050 (Palo Alto, CA, USA). La détection en sortie de colonne a été faite par UV à 254nm. L'extrait est filtré sur une seringue menue d'un filtre PTFE de 22 μm pour enlever toutes les impuretés restantes en suspension ; puis 2 mL de l'extrait sont injectés dans le système GPC avec un débit constant de 5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ du dichlorométhane utilisé comme phase mobile. La fraction recueillie entre 15 et 19 min est ensuite collectée dans des flacons en verre. Les extraits ainsi purifiés sont finalement évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif et repris dans 0,5 mL d'isooctane pour l'analyse avec GC-MS.

III.5.3- Analyse par GC-MS

L'analyse des HAP et des PCB a été réalisée par Chromatographie en phase gazeuse de marque Thermo Finnigan (TRACE GC) couplée au spectromètre de masse Finnigan Polaris Q (TRACE MS) de type piège à ions. La colonne utilisée est de type Zebron ZB-5MS (Newport Beach, CA, USA) de 30 m de longueur, 0,32 mm de diamètre interne et 0,25 μm d'épaisseur de film.

1 μL de l'extrait purifié est injecté en mode *splitless* dans le système GC-MS à 300 °C employant l'hélium comme gaz vecteur avec un flux constant de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Après plusieurs essais d'optimisation, la programmation de la température du four était la suivante :

- Pour les HAP, la température initiale a été de 80 °C, maintenue constante durant 1 min puis augmente avec un taux de 5° $\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 280 °C. Cette température finale a été maintenue constante 5 min.
- Pour les PCB, la température initiale a été de 110 °C, maintenue constante durant 1 min, ensuite 2 paliers successifs de montée en température ont été effectués. Une première montée de température avec un taux de 15° $\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 150 °C et une deuxième montée avec un taux de 5° $\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 280 °C. Cette température finale a été maintenue constante 5 min.

La température de la ligne de transfert a été fixée à 280 °C et la température de la trappe d'ions est maintenue à 250 °C. Les paramètres d'identification utilisés pour la détection des HAP en mode d'acquisition *Full Scan* (Yusà et al., 2006) et pour la détection des PCB par spectromètre de masse *Tandem* (Esteve-Turrillas et al., 2008) sont reportés dans le tableau 4.3. L'étalonnage a été effectué à partir des solutions d'HAP et de PCB diluées dans l'isooctane pour une gamme de concentration allant de 50 à 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les HAP et de 1 à 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les PCB.

IV. Résultats et discussions

IV. 1- Validation de la méthode d'analyse

Afin de contrôler la qualité de l'analyse, certains paramètres analytiques comme la limite de détection, la répétabilité des mesures et le taux de récupération ou rendement des composés analysés ont été déterminés.

Les limites de détection (L.D) ont été déterminées à partir des courbes d'étalonnages des composés analysés selon l'expression $3 S_b.b^{-1}$ dont **Sb** est l'écart type sur cinq mesures de la plus basse concentration de la gamme d'étalonnage et **b** est la pente de la droite d'étalonnage du composé analysé.

La répétabilité des mesures a été évaluée par le calcul du coefficient de variation (CV) ou RSD (relative standard deviation) de la concentration la plus basse des étalons de chaque composé. Ce paramètre traduit la variation des mesures autour de leur moyenne et représente l'erreur aléatoire de la méthode.

Les taux de récupération des composés analysés ont été établis en utilisant un sol non pollué dopé avec 50 ng.g⁻¹ de BTEX, 25 ng.g⁻¹ de PCB et 100 ng.g⁻¹ d'HAP dans des expériences indépendantes.

Les valeurs obtenues des différents paramètres analytiques décrits ci-dessus sont reportées dans le tableau 4.4. D'après les résultats obtenus, on constate que les réponses du détecteur ont été linéaires sur les gammes de concentrations étudiées avec des coefficients de corrélation s'étendant de 0,991 à 0,999 selon le composé analysé. La répétabilité des mesures obtenues s'est avérée satisfaisante pour l'ensemble des composés avec des coefficients de variation se situant entre une moyenne de 2 à 9 %. Les taux de récupération des BTEX, des HAP et des PCB sont compris entre 74 et 99 %. Et enfin les limites de détection obtenues varient entre 1 et 10 ng.g⁻¹ et s'avèrent satisfaisantes pour l'analyse des composés étudiés.

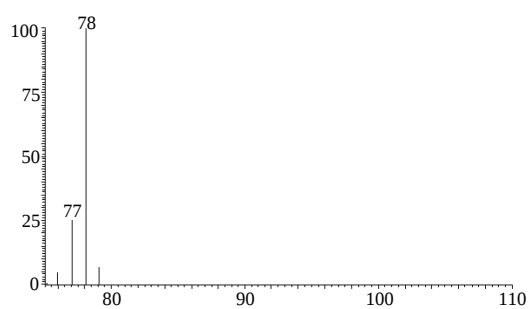
La figure 4.4 présente les spectres de masse des BTEX obtenus par injection de 0,1 nL de chaque composé lors de l'analyse par HS-GC-MS en mode Scan. Les ions caractéristiques (*m/z*) de ces composés sont le benzène (77,78), le toluène (91,92), l'éthylbenzène (91, 106), le (m,p)-xylènes (91, 106), et l'o-xylène (91, 106). Les figures 4.5 et 4.6 présentent respectivement des exemples de chromatogrammes GC-MS des BTEX et des HAP obtenus pour un échantillon de sol traité (Blanc), un étalon externe et pour l'échantillon du sol prélevé au niveau du site S₁.

Tableau 4.4- Paramètres analytiques de la méthode employée pour la détection des BTEX, des PCB et des HAP contenus dans les échantillons prélevés du sol.

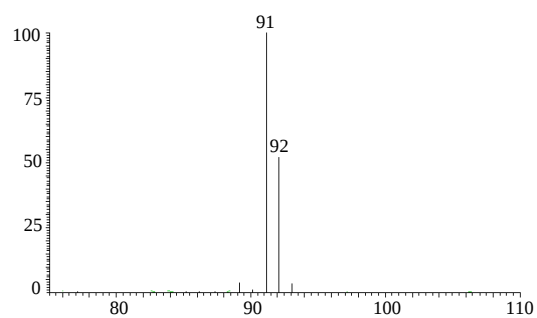
composés	Linéarité (R²)	Taux de récupération ^a (%, n =3)	Coefficient de variation C.V (%)	Limites De détection ^b L.D (ng.g⁻¹)
Benzène	0.993	96 ± 7	6.7	5
Toluène	0.997	99±5	4.1	5
Ethylbenzène	0.998	97 ± 5	2.4	5
(<i>m,p</i>)-Xylène	0.999	98 ± 4	3.3	5
<i>o</i> -Xylène	0.998	98 ± 4	2.7	5
PCB 28	0.999	94 ± 4	8.6	1
PCB 52	0.995	88 ± 6	7.3	1
PCB 101	0.991	97 ± 2	6.1	1
PCB 118	0.996	99 ± 9	8.2	1
PCB 153	0.997	87 ± 6	7.3	1
PCB 138	0.999	96 ± 4	6.2	1
PCB 180	0.996	94 ± 2	4.6	1
Naphtalène	0.997	69 ± 4	6.2	10
Acénaphtylène	0.999	80 ± 3	5.4	10
Acénaphène	0.994	77 ± 5	6.7	10
Fluorène	0.996	74 ± 4	8.1	10
Phenanthrène	0.995	77 ± 7	2.5	10
Anthracène	0.999	78 ± 5	5.3	10
Fluoranthène	0.998	82 ± 4	6.9	10
Pyrène	0.999	77 ± 9	8.9	10
Benzo(a)anthracène	0.996	84 ± 5	5.3	10
Chrysène	0.997	80 ± 1	4.8	10
Benzo(k)fluoranthène	0.999	82 ± 3	6.2	10
Benzo(a)pyrène	0.998	84 ± 5	5.8	10

Note :

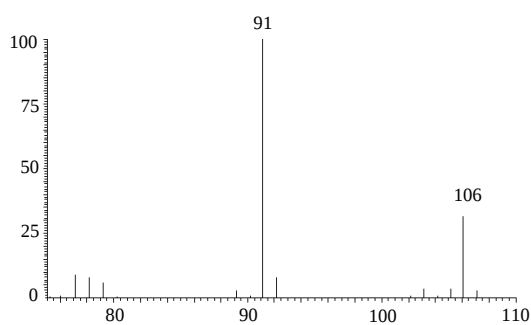
^a Chaque classe de composés a été analysée sous différentes conditions chromatographiques^b Ion précurseur et énergie d'excitation pour la détection des PCB par spectrométrie de masse en tandem.



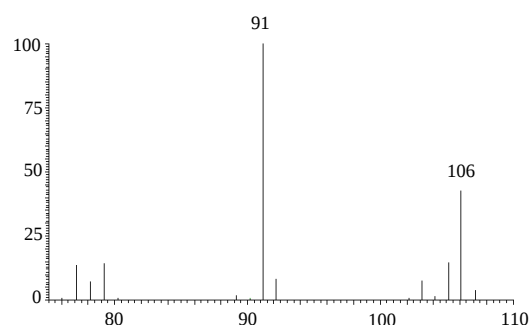
Benzène



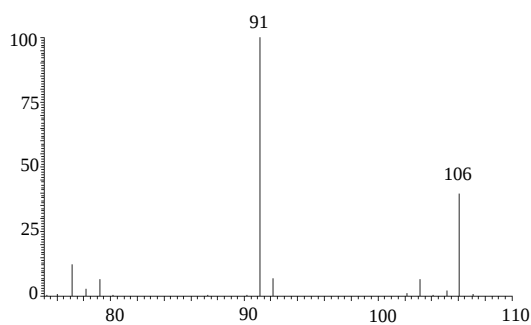
Toluène



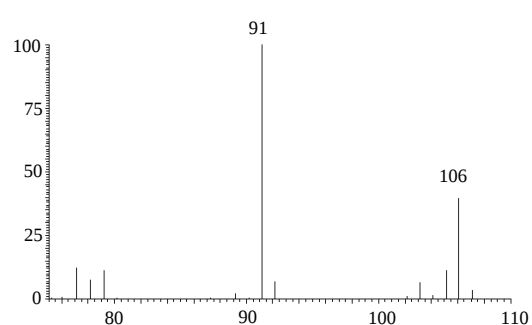
Ethylbenzène



m-Xylène



p-Xylène



o-Xylène

Figure 4.4- Spectres de masse du benzène, toluène, et isomères du xylène obtenus par injection de 0,1 nL de chaque composé lors de l'analyse par HS-GC-MS en mode Scan.

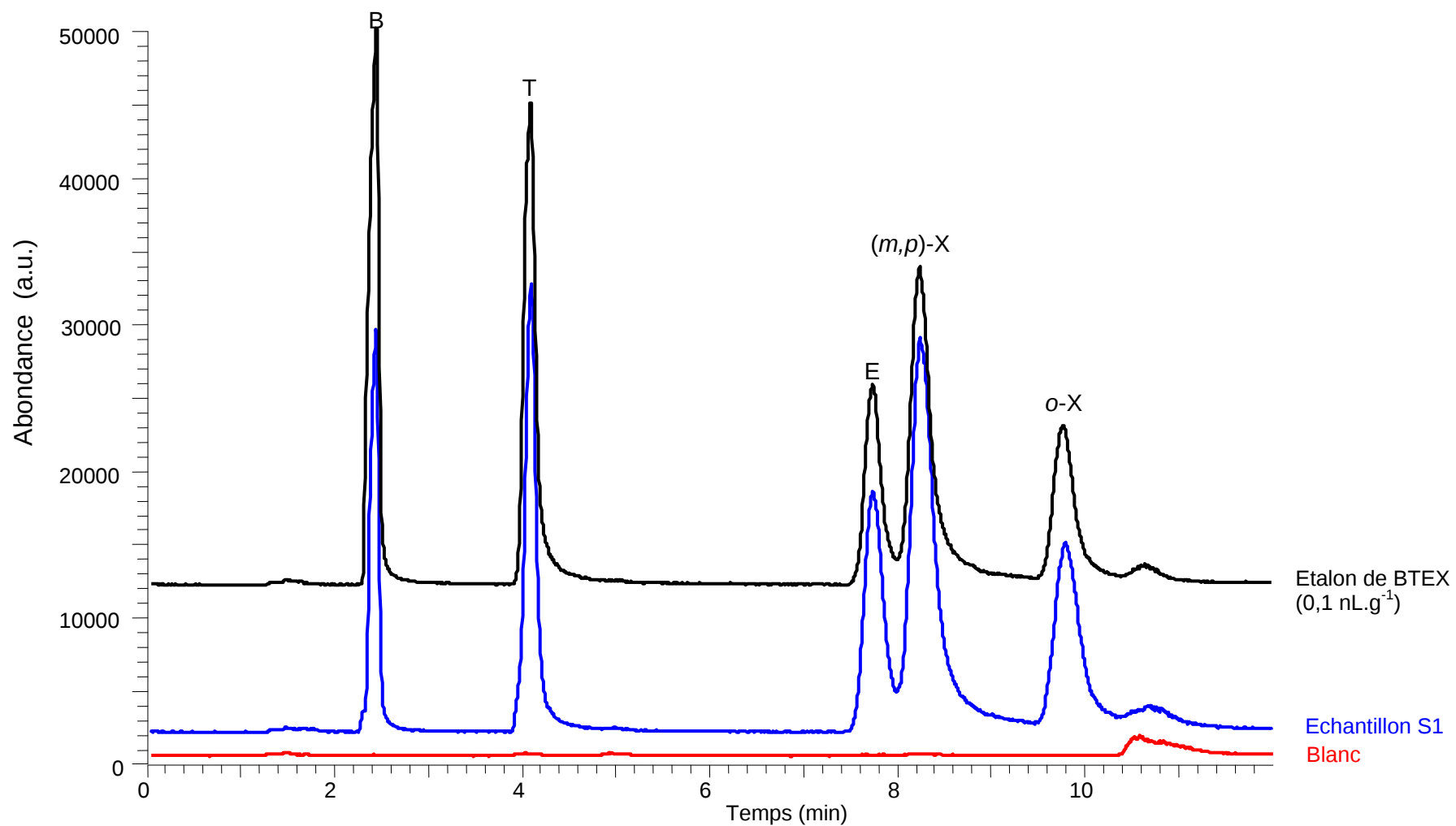


Figure 4.5- Chromatogrammes HS-GC-MS des BTEX obtenus pour un échantillon de sol traité (Blanc), un étalon de BTEX de $0,1 \text{ nL.g}^{-1}$ et pour l'échantillon du sol prélevé au niveau du site S_1 .

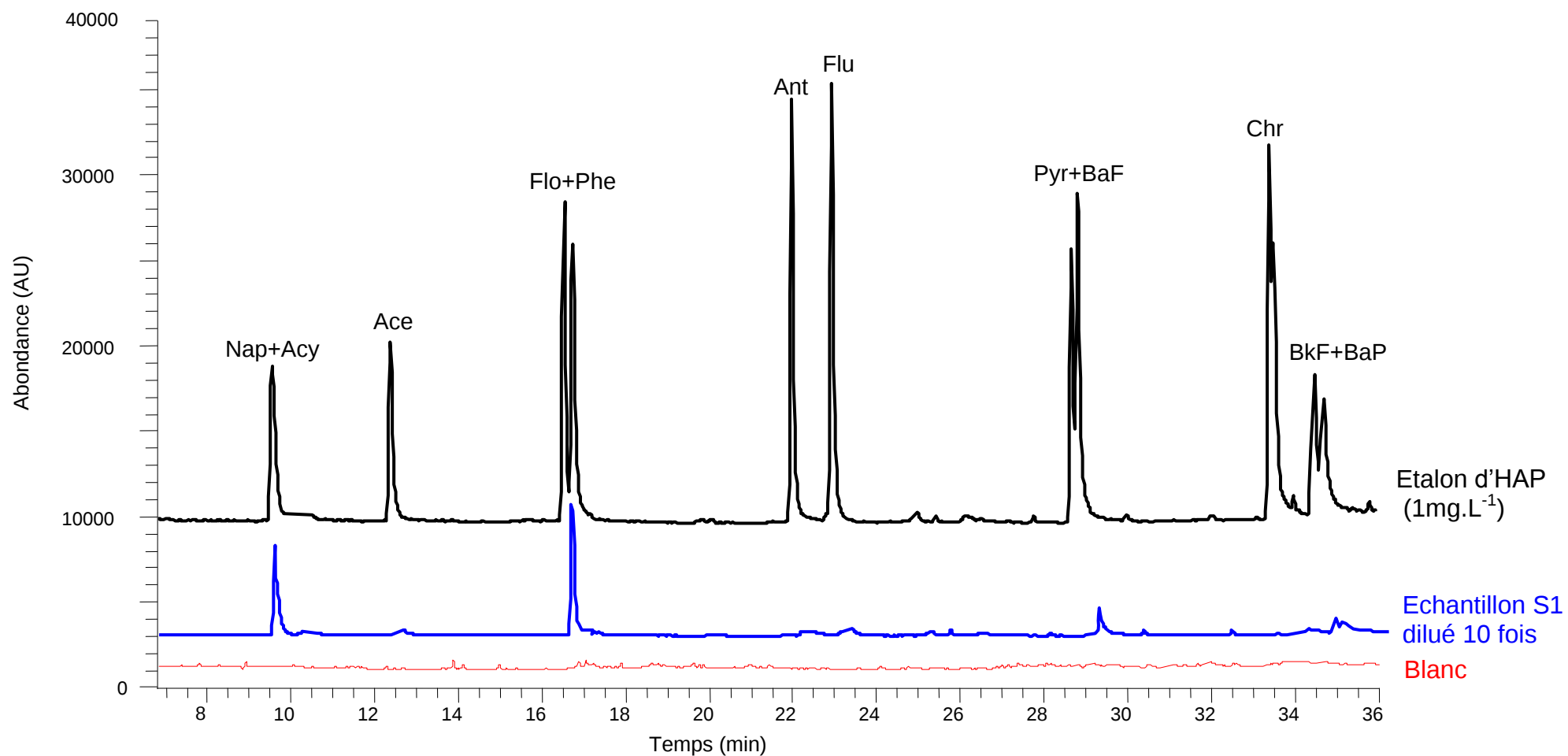


Figure 4.6- Chromatogrammes GC-MS des HAP obtenus pour un échantillon de sol traité (Blanc), un étalon d'HAP de 1mg.L⁻¹ et pour l'échantillon du sol prélevé au niveau du site S₁.

Les résultats obtenus montrent que les composés identifiés sont bien séparés dans un intervalle de temps de 10 minutes pour les BTEX et de 35 minutes pour les HAP. Les chromatogrammes obtenus, aussi bien pour les BTEX que pour les HAP, montrent que la procédure analytique adoptée a permis une bonne sélectivité des composés analysés, une élimination des pics interférents et une sensibilité satisfaisante pour la détection des polluants présents à l'état de traces dans le sol.

IV. 2- Concentrations des BTEX dans les échantillons de sols prélevés

La connaissance de la concentration des polluants organiques dans le sol est indispensable afin d'évaluer son degré de contamination. La contamination des sols par les BTEX se fait essentiellement par dépôts atmosphériques. Ces composés déposés au niveau du sol ont tendance à séjourner dans les 15 premiers centimètres qui constituent l'horizon superficiel du sol (Waite et al., 2002). Le tableau 4.5 présente les concentrations des BTEX trouvés dans les échantillons de sols prélevés au niveau des sites étudiés. Il ressort des résultats obtenus que les concentrations des BTEX mesurés au niveau de la décharge de Tanger (S_1) sont nettement supérieures à celles trouvées au niveau de la zone industrielle (S_2) et des autres sites urbains de Tanger (S_3 et S_4) alors que les teneurs en BTEX enregistrées au niveau des sites S_5 et S_6 restent inférieures aux limites de détection.

Au Maroc, comme en France, il n'existe pas de valeurs limites de pollution au-delà desquelles une décontamination du sol doit être envisagée. Cependant, il existe en France, des Valeurs de Constat d'Impact (VCI) établies pour évaluer l'effet d'un sol sur l'homme pour un usage donné : usage sensible, où le sol est utilisé pour la culture d'un jardin en milieu résidentiel et l'usage non sensible, où l'usage du sol est exclusivement industriel (Lutz, 2006).

Par rapport à la législation espagnole, les échantillons de sol analysés peuvent être considérés comme non contaminés par les BTEX. En effet, Les niveaux de concentrations trouvés dans les échantillons de sols de Tanger, qui sont compris entre 10 et 42 ng.g⁻¹, ne constituent pas un danger pour les écosystèmes et la santé humaine (Décret royal espagnol n° 9/2005).

La figure 4.5 montre une comparaison des concentrations des BTEX, des HAP et des PCB trouvés dans les sols prélevés au niveau de différents pays avec un large éventail de sols contaminés : agricoles, urbains et ruraux (Esteve-Turrillas et al., 2007 ; Mater et

al., 2006 ; Iturbe et al., 2005 ; Haugland et al., 2008 ; Klánová et al., 2008 ; Ezquerro et al., 2004 ; Wyrzykowska et al., 2007 ; Cai et al., 2008). La comparaison des résultats obtenus dans la présente étude pour les BTEX avec les données précédemment rapportées montre que les niveaux de concentrations trouvées sont nettement inférieurs à ceux rapportés dans les études effectuées au niveau des sols contaminés. On peut donc conclure que le sol de Tanger n'est pas contaminé par les BTEX.

Tableau 4.5- Concentrations des BTEX et HAP trouvées dans les échantillons de sols prélevés au niveau de la ville de Tanger.

	^a Concentration moyenne $\pm \sigma$ (ng.g ⁻¹)					
	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
<u>BTEX</u>						
Benzène	28.3 $\pm$ 2,5	10.4 $\pm$ 1.2	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
Toluène	41.7 $\pm$ 3.1	19.9 $\pm$ 2.2	16.4 $\pm$ 1.8	11.5 $\pm$ 0.8	— ^a	— ^a
Ethylbenzène	13,4 $\pm$ 1.1	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
(<i>m</i> + <i>p</i>)- Xylène	39.4 $\pm$ 3.3	24.8 $\pm$ 2.6	13.1 $\pm$ 1.4	13.4 $\pm$ 0.4	— ^a	— ^a
<i>o</i> -Xylène	14.8 $\pm$ 1.1	10.0 $\pm$ 2.4	11.5 $\pm$ 1.6	10.9 $\pm$ 0.8	— ^a	— ^a
<u>HAP</u>						
Naphtalène	981 $\pm$ 72 ^b	93 $\pm$ 6	63 $\pm$ 3	29 $\pm$ 2	— ^a	— ^a
Acenaphtylène	1035 $\pm$ 50 ^b	75 $\pm$ 5	54 $\pm$ 3	56 $\pm$ 3	— ^a	— ^a
Pyrène	86 $\pm$ 6	55 $\pm$ 3	56 $\pm$ 2	29 $\pm$ 3	— ^a	— ^a
Benzo(a)anthracène	29 $\pm$ 3	28 $\pm$ 2	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
Benzo(k)fluoranthène	54 $\pm$ 4	57 $\pm$ 3	39 $\pm$ 3	— ^a	— ^a	— ^a

Note :

^a Signifie inférieur à la limite de détection (voir plus de détails dans le tableau 4.4)

^b L'échantillon S₁ a été dilué 10 fois afin de quantifier le Naphtalène et l'Acénaphtylène.

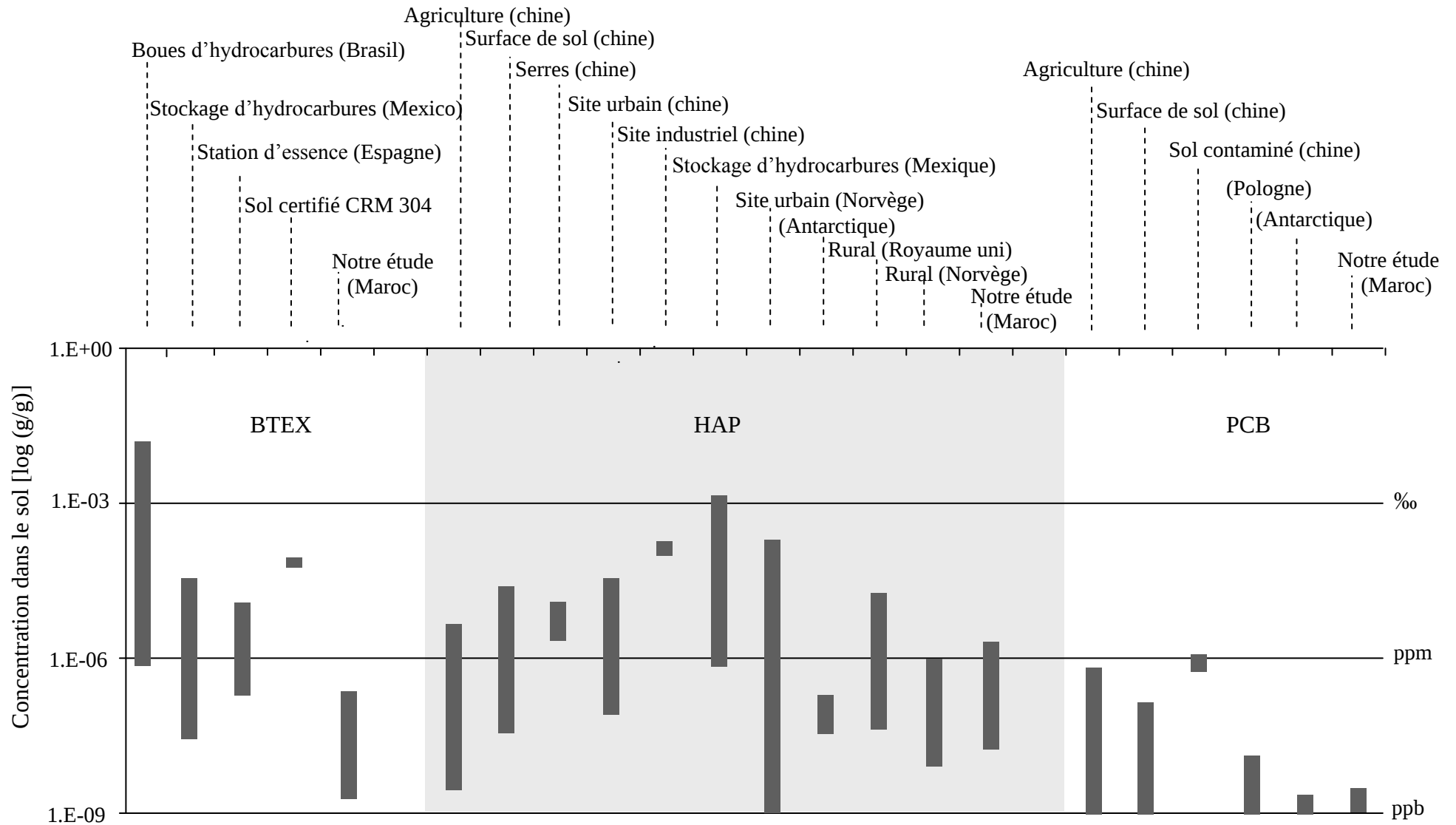


Figure 4.7- Concentrations des BTEX, HAP et PCB trouvées dans divers échantillons de sols à travers le monde

IV. 3- Concentrations des HAP dans les échantillons de sols prélevés

Les seuils de concentrations en HAP dans les sols ne sont pas souvent règlementés dans de nombreux pays entre autres le Maroc. La législation espagnole exige que les concentrations en HAP dans le sol doivent être inférieures à 1000 ng.g⁻¹ pour le naphtalène, 6000 ng.g⁻¹ pour le pyrène, 200 ng.g⁻¹ pour le benzo(a)anthracène et 2000 ng.g⁻¹ pour le benzo(k)fluoranthène (Décret royal espagnol n° 9/2005). Par ailleurs, certaines recommandations ont été proposées pour la classification des sols contaminés. Maliszewska-Kordybach en 1996 a proposé une classification des sols contaminés sur la base de leurs concentrations totales en HAP : sols non contaminés (< 200 ng.g⁻¹), faiblement contaminés (200 – 600 ng.g⁻¹), contaminés (600 – 1000 ng.g⁻¹) et très contaminés (> 1000 ng.g⁻¹). Une autre classification des sols pollués a été proposée par le conseil du ministère canadien de l'environnement et qui est basée sur le niveau de pollution par le BaP. Ainsi, les sols contaminés peuvent être classés non pollués (< 100 ng.g⁻¹ BaP), légèrement pollués (< 1000 ng.g⁻¹ BaP) et très pollués (> 10000 ng.g⁻¹ BaP) (CCME, 1991).

Le tableau 4.5 présente les concentrations moyennes en ng.g⁻¹ des HAP mesurés dans différents échantillons de sols prélevés au niveau des zones d'étude. D'après les résultats obtenus, on constate que les teneurs les plus élevées en HAP ont été enregistrées au niveau de site de la décharge publique de Tanger avec des valeurs de concentrations qui sont comprises entre 29 et 1035 ng.g⁻¹. Les polluants les plus abondants au niveau de ce site sont le naphtalène et l'acenaphtylène avec des concentrations atteignant 981 et 1035 ng.g⁻¹ respectivement. Les valeurs de concentration en HAP des échantillons de sols prélevés au niveau des autres sites varient entre 29 et 93 ng.g⁻¹ pour le naphtalène et entre 56 et 75 ng.g⁻¹ pour l'acenaphtylène.

En tenant compte des valeurs guides des HAP mentionnés précédemment, l'échantillon du sol prélevé au niveau de la décharge publique de Tanger (S₁) peut être considéré comme étant très contaminé pour sa teneur totale en HAP qui dépasse 1000 ng.g⁻¹. Cependant, il peut être considéré comme non pollué étant donné que les concentrations en BaP trouvées au niveau de tous les sites restent inférieures à la limite de détection de ce composé. En se référant à la législation espagnole, le sol prélevé au niveau du site S₁ reste dans la limite d'être qualifié comme sol contaminé, ceci est dû à sa teneur élevée en naphtalène.

D'autre part en comparant les valeurs de concentrations des HAP trouvées dans la présente étude avec celles obtenues dans d'autres pays (figure 4.7), nous pouvons conclure que les sols

de Tanger ne sont pas globalement contaminés par les HAP (exception faite sur la zone de la décharge publique).

IV. 4- Concentrations des PCB dans les échantillons de sols prélevés

Pour tous les échantillons de sols prélevés au niveau de la zone d'étude, les concentrations des sept PCB analysés sont inférieures aux limites de détection de ces composés. La figure 4.7 présente les niveaux de concentrations des PCB rapportés dans des études effectuées dans d'autres sites contaminés à travers le monde avec des valeurs qui varient entre 0,18 et 649 ng.g⁻¹. Ainsi, nous pouvons conclure que les échantillons de sols prélevés au niveau de la ville de Tanger ne sont pas contaminés par les PCB.

Conclusion

Dans cette étude nous avons évalué la qualité du sol de Tanger par détermination des BTEX, des HAP et des PCB dans différents sites urbains, industriels et au voisinage de la décharge municipale. De nouvelles techniques d'extraction et d'analyse comme l'analyse directe des BTEX par Headspace et l'extraction par micro-ondes suivie d'analyse par GC-MS des HAP et des PCB ont été utilisés et validés dans le présent travail. Ces méthodes sont très appréciées lors de l'extraction et l'analyse environnementale. Elles ont permis ainsi un gain considérable en termes de temps d'analyse et de réduction en volume de solvants utilisés (réduction du coût) dans l'analyse des composés étudiés. Par ailleurs, la procédure analytique adoptée a permis une bonne sélectivité des composés analysés, une élimination des pics interférents et une sensibilité satisfaisante pour la détection des polluants présents à l'état de traces dans le sol.

Les résultats obtenus dans la présente étude montrent également que seuls les échantillons de sols prélevés au niveau de la décharge publique de Tanger (site S₁) contiennent des teneurs élevées en HAP. Cependant, les autres sites n'ont enregistré que de faibles taux de contamination qui restent inférieures aux valeurs de concentrations trouvées dans d'autres sites à travers le monde. Finalement, les résultats d'analyse des BTEX et des PCB dans les échantillons de sols prélevés ont mis en évidence que le sol de Tanger n'est pas contaminé par ces polluants organiques.

Globalement, vu les résultats obtenus, nous pouvons conclure que le sol de Tanger n'est pas contaminé par les BTEX, les HAP et les PCB et ne constitue pas, de ce fait, un danger pour l'homme et pour les écosystèmes.

Références bibliographiques

- Alkocke R., Johnson A.E, McGrath S.P, Berrow M.L, Jones K.C., 1993.** Long term changes in the polychlorinated biphenyl content of United Kingdom soils. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1918-1923.
- Armenta, S., Garrigues, S., and De la Guardia, M. (2008).** Origin and state-of-the-art of Green Analytical Chemistry. *TRAC Trend. Anal. Chem.* 27, 497–511.
- Barriuso E, Baer U, Calvet R (1992).** Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine and carbetamide by soil. *J. Environ. Qual.* 21, 359-367.
- Barriuso E., Calvet R., Schiavon M. et Soulas G., (1996).** Les pesticides et les polluants organiques des sols, transformations et dissipation. Forum « le sol, un patrimoine menacé? Paris, France.
- Blaise L, Dominique A, Marc B, Beau C. (1995).** Guide des matières organiques. Institut Technique de l'Agriculture Biologique, (ITAB), 245 pp.
- Brady N.C., (1990).** The nature and properties of soils. 10th edition. 621 pp. *Macmillan Publishing Co.*, New York, NY.
- Cai, Q.Y., Mo, C.H., Wu, Q.T., Katsoyiannis, A., and Zeng, Q.Y. (2008).** The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review. *Sci. Total Environ.* 389, 209–224.
- Calvet R., (2003).** Le sol, propriétés et fonctions -Tome 2, phénomènes physiques et chimiques-applications agronomiques et environnementales. Editions France Agricole.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). (1991).** Interim Canadian environmental quality criteria for contaminated sites. Report CCME EPC-CS34 1–20, Manitoba, Canada.
- Esteve-Turrillas, F.A., Aman, C.S., Pastor, A., and de la Guardia, M. (2004).** Microwave assisted extraction of pyrethroid insecticides from soil. *Analytica Chimica Acta*, 522, 73–78.
- Esteve-Turrillas, F.A., Armenta, S., Garrigues, S., Pastor, A., and de la Guardia, M. (2007).** Headspace–mass spectrometry determination of benzene, toluene and the mixture of ethylbenzene and xylene isomers in soil samples using chemometrics. *Anal. Chim. Acta* 587, 89–96.
- Ezquerro, Ó., Ortiz, G., Pons, B., and Tena, M.T. (2004).** Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A* 1035, 17–22.
- Gobat J M, Aragno M, Matthey W. (2003).** Le sol vivant- Bases de pédologie- Biologie des sols. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne, Suisse, 592pp.
- Guerin W.F., Boyd S.A. (1997).** Bioavailability of naphthalene associated with natural and synthetic sorbents. *Wat. Res.* 31, 1504-1512.
- Haugland, T., Ottesen, R.T., and Volden, T. (2008).** Lead and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soil from day care centres in the city of Bergen, Norway. *Environ. Pollut.* 153, 266–272.
- INERIS, (2005).** « Fiches toxicologiques et environnementales des substances chimiques ». <http://ineris.fr>

- Iturbe, R., Flores, C., Flores, R.M., and Torres, L.G. (2005).** Subsoil TPH and other petroleum fractions contamination levels in an oil storage and distribution station in north-central Mexico. *Chemosphere* **61**, 1618–1631.
- Jones K C, Voogt P. (1999).** Persistent organic pollutants: state of the science. *Environmental Pollution*, 100 (1-3): 209-221.
- Jones K.C., Stratford J.A., Tidridge P., Waterhouse K.S., Johnson A.E., (1989).** Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: long term changes in profile distribution. *Environ Poll* **56**, 337-351.
- Klánová, J., Matykiewiczová, N., Máčka, Z., Prošek, P., Láska K., and Klán, P. (2008).** Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica. *Environ. Pollut.* **152**, 416–423.
- König W., Hembrock-Heger A., Wilkens M., (1991).** Persistente Organische Chemikalien im Boden. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox, **3**, 33-36.
- Ksiezopolska A. (2002).** Physico-chemical characterization of organic-mineral complexes. *World Congress of Soil Science*, 17th, 14-21 August 2002, Thailand.
- Lutz Sophie, (2006).** Evaluation du risque de transfert des hydrocarbures aromatiques polycycliques du sol vers le lait chez le ruminant laitier. *Thèse do doctorat*. Institut Nationale polytechniques de Lorraine, France. 184p.
- Maliszewska-Kordybach, B. (1996).** Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *App. Geochem.* **11**, 121–127.
- Martinez-Lopez, S., Morales-Noe, A., Pastor-Garcia, A., Morales-Rubio, A., and De la Guardia, M. (2005).** Sample preparation improvement in polycyclic aromatic hydrocarbons determination in olive oils by gel permeation chromatography and liquid chromatography with fluorescence detection. *J. AOAC Int.* **88**, 1247–1254.
- Meharg A.A., Wright J., Dyke H., Osborn D., (1998).** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire. *Environmental Pollution* **99**, 29-36.
- Mater, L., Sperb, R.M., Madureira, L.A.S., Rosin, A.P., Correa, A.X.R., and Radetski, C.M. (2006).** Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil. *J. Haz. Mat.* **136**, 967–971.
- Nadal M., Schhmacher M., and Domingo J.L., (2004).** Levels of PAHs in soil and vegetation samples from tarragona county, Spain, *Environ Pollut.*, **132**, 1-11.
- Nam, J.J., Thomas, G.O., Jaward, F.M., Steinnes, E., Gustafsson, O., and Jones, K.C. (2008).** PAHs in background soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere* **70**, 1596–1602.

Pastor, A., Vázquez, E., Ciscar, R., and De la Guardia, M. (1997). Efficiency of the microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments. *Anal. Chim. Acta* **344**, 241–249.

Pérez-Pavón, J.L., Guerrero Peña, A., García Pinto, C., and Moreno Cordero, B. (2006). Differentiation of types of crude oils in polluted soil samples by headspace-fast gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1137**, 101–109.

Real decreto 9/2005 De 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Boletín Oficial del Estado, Madrid, Spain.

Waite D.T., Sproull J.F., Quiring D.V., Cessna A.J., (2002.). Dry atmospheric deposition and deposition velocities of dicamba, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and gamma-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane. *Analytica Chimica Acta*, 467, pp: 245–252

Wilcke W., (2000). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soil, a review. *J.Plant Nutr.Soil Sci.* 163, 229-248.

Wilcke W., Amelung W., Martius C., Garcia M.V.B, Zech W., (2000). Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the amazonian rain forest. *J. Plant Nutr. Soil. Sci.* 163, 27-30.

Wilcke W., Amelung W., (2000). Persistent organic pollutants in native grassland soils along a climosequence in north America. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 2140-2148.

Wilcke W., Zech W., Kobza J., (1999). PAH-pools in soil along a PAH-deposition gradient. *Environ Poll* 92, 307-313.

Wild S.R., Jones K.C., (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environ Poll* 88, 91-108.

Wong F., Harner T., Liu Q.T., Diamond M.L., 2004. Using experimental and forest soils to investigate the uptake of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) along a urban-rural gradient. *Environ Poll* 129, 387-398.

Wyrzykowska, B., Hanari, N., Orlikowska, A., Bochentin, I., Rostkowski, P., Falandysz, J., Taniyasu, S., Horii, Y., Jiang, Q., and Yamashita, N. (2007). Polychlorinated biphenyls and—naphthalenes in pine needles and soil from Poland—Concentrations and patterns in view of long-term environmental monitoring. *Chemosphere* **67**, 1877–1886.

Yusà, V., Pastor, A., and de la Guardia, M. (2005). Microwave-assisted extraction of OCPs, PCBs and PAHs concentrated by semi-permeable membrane devices (SPMDs). *Anal. Chim. Acta* **540**, 355–366.

CHAPITRE V

Utilisation des ventes de médicaments à visée respiratoire comme indicateur de la pollution de l'air

Dans la présente étude, nous allons tester une approche épidémiologique originale, de type observationnel, et qui consiste à estimer de façon indirecte l'importance de l'affection respiratoire dans la ville de Tanger à partir des registres de vente des médicaments. Afin de voir l'impact de l'effet de la pollution atmosphérique sur la santé de la population tangéroise, nous avons comparé les ventes des médicaments broncho-dilatateurs à ceux de la population résidante à Asilah, ville non industrialisée prise comme témoin.

Introduction

L'impact de la pollution de l'air et ses effets sur la santé humaine sont de plus en plus au cœur des préoccupations des spécialistes de la santé publique et des agences gouvernementales chargées de la protection de l'environnement. Une littérature scientifique abondante a fait état des très nombreux travaux épidémiologiques menés au cours de ces vingt dernières années et qui ont conduit à mieux connaître l'impact de la dégradation de la qualité de l'air, notamment en zone urbaine où les sources prépondérantes sont très nombreuses. Cependant, la prise de conscience collective des dangers de la pollution atmosphérique sur la santé humaine date depuis longtemps, elle a été effective au milieu du XX^e siècle à la suite d'épisodes dramatiques de la pollution de l'air (rendues maintenant célèbres) qui ont entraîné lors de situations météorologiques exceptionnelles, une augmentation significative et brutale de la mortalité et de la morbidité [vallée de la Meuse, 1930 (Firket, 1936) ; Londres, 1952 (Logan, 1953) ; New York, 1963 (Greenburg et al., 1967)]. Ces événements dramatiques ont mis en évidence les conséquences des niveaux élevés de la pollution de l'air (émissions du dioxyde de soufre et particules) et ont amené les laboratoires de recherche à s'intéresser de plus près aux études d'impact de la pollution de l'air. C'est ainsi que de nombreuses études d'analyses des impacts sanitaires de la pollution atmosphérique ont été réalisées dans le monde, notamment aux États-Unis (Peters *et al.*, 2001) et en Europe (Künzli et al., 2000; Medina et al., 2002).

Dans la plupart de ces études, les risques d'impact de la pollution atmosphériques sur la santé ont été évalués grâce aux données statistiques de mortalité, ou de morbidité. De telles études visent à tester l'existence et à estimer l'intensité des relations à court terme entre les variations journalières de concentrations des polluants mesurés sur une zone géographique donnée (le plus souvent une ville) et les indicateurs témoignant de l'existence d'effets adverses de ces polluants sur l'appareil respiratoire ou cardiovasculaire (admissions journalières hospitalières pour ces troubles par exemple).

Or, pour des pays défavorisés où la couverture sociale fait pleinement défaut, ce genre d'approche devient inefficace. En effet, les malades ont souvent eu recours direct aux officines, et les pharmaciens deviennent alors de véritables informateurs sur la santé de leurs quartiers. C'est ainsi que les recherches se sont orientées dernièrement sur le développement d'un nouvel indicateur sanitaire représenté par les ventes de médicaments à visée respiratoire. Cet outil informatif a été récemment proposé et utilisé dans deux villes françaises, Rouen et Le Havre, pour mesurer les effets de la pollution atmosphérique (Quénel, *et al.*, 1999 ;

Zeghnoun *et al.*, 1999; Goldenberg *et al.*, 2002 ; Vergu *et al.*, 2006). Ces travaux de recherche ont montré que l'indicateur «ventes de médicaments» contient une information relative à l'incidence journalière des cas soignés en ambulatoire, particulièrement pertinente dans l'étude des facteurs environnementaux. De même, cet indicateur est sensible et permet l'étude d'unités géographiques relativement modestes, il est également modulable (composition libre de médicaments) et peut être adapté à de nombreux problèmes concernant la population générale ou des groupe particuliers (enfant, personnes sensibles ou âgées, etc).

Dans ce travail nous avons examiné la possibilité d'utilisation des ventes des médicaments à visée respiratoire comme indicateur sanitaire des effets à court terme de la pollution atmosphérique dans la ville de Tanger. En effet, l'essor industriel et l'accroissement de la production ainsi que la densité de la population dans la ville de Tanger font aujourd'hui que cette ville ne saura échapper aux menaces de la pollution. Ces menaces s'accroissent lorsqu'on sait que la décharge publique, ainsi que la principale zone industrielle sont situés à l'Est de la ville de Tanger et que le vent de l'Est y est prédominant. Ainsi, les fumées toxiques provenant de ces sources de pollution vont être entraînées à l'intérieur même de la ville de Tanger par le vent de l'Est aggravant ainsi la qualité de l'air déjà corrompu par le trafic routier. Cependant, certains secteurs sont exposés aux sources de la pollution et d'autres en sont abrités. D'autres facteurs doivent être pris en compte comme le degré d'humidité et la variation de la température sont variables en fonction des saisons de l'année.

Afin d'évaluer l'effet de la pollution atmosphérique sur la santé de la population tangeroise, nous allons le comparer à celui d'une population résidant dans une autre ville non industrialisée et par conséquent moins polluée tel le cas d'Asilah. Pour évaluer la variabilité de cet effet entre les divers secteurs de Tanger, notre choix s'est porté sur deux quartiers, l'un en pleine exposition aux sources de la pollution, l'autre en est protégé.

Notre approche est donc de type épidémiologique qui consiste, d'une façon indirecte, à estimer l'importance de l'affection respiratoire dans la ville de Tanger, à partir des registres de vente des médicaments.

I. Données épidémiologiques et pollution de l'air

I.1- Importance des études épidémiologiques

Les études épidémiologiques étudient les relations qui existent entre les niveaux de pollution et les différents indicateurs sanitaires. Elles ont l'avantage d'étudier l'impact de la pollution atmosphérique dans des conditions réelles d'exposition, en prenant en compte l'ensemble des sources et des facteurs individuels qui peuvent influencer l'impact de la qualité de l'air sur la santé (effet conjugué de plusieurs polluants, tabagisme, expositions professionnelles, âge, pathologies sous-jacentes...) (Hollander et al., 1999).

Classiquement, les études épidémiologiques s'intéressent à deux types d'effets de la pollution atmosphériques (Spix et al., 1998) :

- Les effets à court terme qui peuvent être définis comme des "manifestations" cliniques, fonctionnelles ou biologiques survenant dans des délais brefs (quelques jours, semaines) suite aux variations journalières des niveaux ambiants de la pollution atmosphérique,
- Le second groupe concerne les effets à long terme qui peuvent être des affections ou pathologies survenant après une exposition chronique (plusieurs mois ou années) à la pollution atmosphérique.

A ce jour, les effets à court terme ont été les plus étudiés. La mortalité, toutes causes ou spécifique (respiratoire et cardio-vasculaire), est l'indicateur le plus souvent employé pour des raisons de disponibilité des données (Zeghoun et al., 1999 ; Peters *et al.*, 2001)

I.2- Liens entre santé et pollution atmosphérique

Le lien entre la pollution de l'air et la santé est un sujet scruté à la loupe depuis de nombreuses années. Une étude approfondie, menée par Brunekreef et Holgate (2002) a systématiquement passé en revue les recherches publiées à propos du sujet sur une période de 20 ans. Les chercheurs de cette étude ont conclu qu'une augmentation des polluants dans l'air entraîne directement une augmentation des maladies cardiorespiratoires et de la mortalité qui y est associée, ainsi qu'une réduction de l'espérance de vie pouvant atteindre un ou deux ans. À Boston, aux États-Unis, les résultats d'une étude ont démontré que pendant les heures et les jours précédant les hausses du nombre d'admissions pour des infarctus du myocarde, les concentrations de particules respirables dans l'air (PM_{2,5}) étaient plus élevées (Peters *et al.*, 2001). En Suisse, une recherche comparant diverses villes a permis de conclure que les problèmes pulmonaires et la bronchite étaient clairement plus fréquents dans celles où les

concentrations de particules respirables, de dioxyde de soufre et de dioxyde d'azote étaient plus élevées (Ackermann-Liebrich *et al.*, 1997). Les auteurs d'une étude menée au Canada et aux Etats-Unis (Avol *et al.*, 2001) ont constaté que le développement des fonctions pulmonaires des enfants était affecté par la pollution de l'air : ceux qui avaient déménagé d'une ville polluée à une autre plus saine amélioraient leur situation.

Soumise à une exposition prolongée à la pollution de l'air, toute la population urbaine est jugée à risque, surtout les personnes sensibles ou vivantes auprès de grandes artères ou d'industries. Mais, on ne peut prédire qui sera plus susceptible de souffrir d'une maladie : certaines prédispositions génétiques pourraient être en cause (Jacques-Louis, 2005 ; Cakmak *et al.*, 2006). Chez les personnes sensibles, l'exposition à la pollution de l'air augmenterait de 22 à 32 % leurs risques de succomber à une quelconque maladie, conclusion faite par des chercheurs de l'Université Harvard. Selon eux, une hausse de 10 microgrammes à peine de particules fines par mètre cube d'air, sur une période d'un ou deux ans, entraînait davantage de décès chez les personnes atteintes de diabète, de maladie pulmonaire obstructive chronique, d'insuffisance cardiaque ou de troubles inflammatoires, notamment l'arthrite rhumatoïde et le lupus (Lefrançois, 2006). Une étude menée en France, en Autriche et en Suisse a conclu que, pour ces trois pays, 6 % de la mortalité totale pouvait être attribuée à la pollution de l'air. Cela équivaut à 40 000 décès par an. Cette pollution causerait chaque année l'apparition de 25 000 nouveaux cas de bronchite chronique chez les adultes, 300 000 épisodes de bronchite chez les enfants et 500 000 crises d'asthme (Kunzli, 2000). Ces diverses études montrent clairement que la communauté scientifique est aujourd'hui à peu près unanime sur le fait que la pollution de l'air a des impacts négatifs importants sur notre santé. Elle est, entre autres, à l'origine de nombreux décès prématurés, de séjours à l'hôpital, de l'apparition de plusieurs maladies respiratoires, cardiovasculaires et de cancers (Kunzli *et al.*, 2000).

I.3- Indicateurs de la santé

Les indicateurs de santé sont des instruments ou plus précisément des mesures quantitatives qui reflètent l'état de santé d'une population. Plusieurs critères devraient intervenir dans le choix des indicateurs de la santé à savoir l'utilité, l'accessibilité, l'aspect éthique et la représentativité. La plupart des études épidémiologiques portant sur les effets de l'exposition aux contaminants de l'air se basent, comme il a été signalé précédemment, sur deux principaux indicateurs de santé qui sont la mortalité et la morbidité (Zeghoun *et al.*, 1999 ; Brunekreef *et al.* 2002).

I.3.1- Mortalité

La mortalité, toutes causes ou spécifique (respiratoire et cardio-vasculaire) est l'indicateur le plus souvent employé dans les études épidémiologiques pour des raisons de disponibilité des données. Aussi marquant que soit cet indicateur, il faut garder à l'esprit qu'il ne doit pas être considéré comme le seul problème de santé dû à la pollution de l'air. En effets, les indices de mortalités, bien qu'utiles et intéressants, sont imprécis car les informations cliniques des dernières heures sont rarement suffisantes pour établir les liens de causalité acceptables de point de vue scientifique. Les cas autopsiés fournissent de bien meilleures informations, mais ces cas ne représentent qu'une infime minorité par rapport à la totalité des décès et dès lors, une généralisation n'est pas toujours possible (Dockery et al., 1992 ; Pope et al., 1995)

Les études utilisant la mortalité comme indicateur sanitaire à court terme de pollution atmosphérique sont très nombreuses. Les travaux de Pope (2000) rapporte qu'une augmentation de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ des niveaux de PM_{10} (particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à $10 \mu\text{m}$) ainsi qu'une augmentation de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ des niveaux de $\text{PM}_{2,5}$ (diamètre inférieur à $2,5 \mu\text{m}$) entraîne une élévation de la mortalité toutes causes à court terme entre 0,5 et 1,5 % . D'autres travaux réalisés en Europe, en Australie, en Amérique du sud et en Asie ont confirmé ces résultats en montrant des associations entre les faibles niveaux de pollution et la mortalité à court terme. Pour la mortalité spécifique, l'étude européenne APHEA (Air Pollution and Health : a European Approach), Zmirou et al. (1998) ont montré que le risque de mortalité pour cause respiratoire dans les villes d'Europe de l'Ouest augmentait respectivement de 2 %, 4 % et 5 % et pour des élévations de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ d'ozone (O_3), de fumées noires (FN), et de dioxyde de soufre (SO_2). Pour la mortalité cardio-vasculaire, le risque s'élevait respectivement de 2 %, 2 % et 4 %. Ces résultats ont été confirmés en 1999 par une étude de l'Institut de Veille Sanitaire (Saviuc et al., 2000) réalisée dans 9 villes (Bordeaux, Lille, Lyon, Marseille, Le Havre, Paris, Rouen, Strasbourg et Toulouse) qui mettait en évidence des associations à court terme entre la pollution atmosphérique urbaine et la mortalité.

I.3.2- Morbidité

En dehors de la mortalité, la morbidité désigne d'autres problèmes sanitaires (apparition et aggravation de certaines maladies respiratoires ou cardio-vasculaires, visites médicales ...) imputables à la pollution de l'air. Ces maladies, bien que moins graves, sont plus fréquentes et touchent une bien plus grande partie de la population. La morbidité est le témoin de la

fréquence et de l'évolution des maladies dans les populations. Certains auteurs préfèrent de distinguer entre les deux types de morbidité : celle ressentie et qui reste subjective car elle témoigne sur les symptômes ressentis par l'individu, et la morbidité réelle ou objective observée avec un moyen de dépistage. Il en ressort que cette notion de morbidité est très difficile à définir, mais celle qu'on mesure est la morbidité diagnostiquée. Deux indicateurs de morbidité généralement sont utilisés à cet effet : l'incidence et la prévalence. L'incidence représente le nombre de nouveaux cas de maladies rapportées à une population donnée pendant une période de temps, alors que la prévalence est le nombre total de cas (les nouveaux et les anciens) dans une population donnée et sur une période de temps donnée. En terme de morbidité, nombreux sont les indicateurs de santé qui ont été utilisés à savoir les admissions hospitalières, problèmes des fonctions respiratoires et les pathologies cardio-vasculaire (Spix et al, 1998).

a/ Admissions hospitalières

Le nombre d'admissions hospitalières est un critère intéressant mais qui fait encore l'objet de recherches en épidémiologie afin de l'améliorer. Comme pour la mortalité, il est possible de corréler la pollution d'un jour donné et ses conséquences sur la santé les jours suivants, appréhendées dans ce cas par les admissions hospitalières. Zmirou et al. (1998) ont, par exemple, mis en évidence une association entre les admissions dans les hôpitaux pour les cas de pathologies cardio-vasculaires chez les 15-64 ans lors d'une augmentation de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_2 (dioxyde de soufre) : le risque d'hospitalisation augmente de 1,4 %. Il a été estimé, selon ces auteurs, que pour 8 villes qui ont fait l'objet de l'étude, 748 hospitalisations par an auraient pu être évitées si la pollution de l'air n'avait pas dépassé le niveau de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

b/ Fonctions respiratoires

Des modifications de l'appareil respiratoire peuvent être engendrées par la pollution atmosphérique : le volume expiratoire maximum par seconde (VEMS) peut diminuer surtout chez les enfants et à des niveaux de pollution très élevés. Plusieurs études ont montré que les enfants vivant dans des zones polluées peuvent avoir des risques de réactivité bronchique plus marquée que ceux exposés à de faibles concentrations de polluants. Ces hyperréactivités bronchiques ont souvent un caractère transitoire et réversible, mais la répétition d'expositions à des pollutions atmosphériques peut à terme sensibiliser la muqueuse respiratoire à des allergènes comme les pollens, acariens, toxiques (Burnett et al., 1997a).

c/ Pathologies cardio-vasculaires

Des études ont montré l'existence d'un lien entre les pathologies cardio-vasculaires et la pollution atmosphérique. Une enquête a été menée aux Etats Unis soulignant le lien entre la pollution par le monoxyde de carbone (CO) et l'aggravation du risque cardiaque (Burnett et al., 1997b). L'enquête ERPURS (évaluation de risques de la pollution urbaine sur la santé) a également établi un lien entre la pollution et les pathologies cardio-vasculaires. Les auteurs ont rapporté dans cette étude que des diminutions de 10 à 50 % de la pollution acido-particulaire (dioxyde de soufre et particules) en région parisienne, pourrait respectivement engendrer une baisse de 100 à 3000 hospitalisations annuelles pour causes cardio-vasculaires (Gouveia et Fletcher, 2000).

I.4- Ventes de médicaments pour problèmes respiratoires et pollution d'air

Il semblerait que depuis les années 1970-80, le nombre d'asthmatiques est en augmentation, et ce dans beaucoup de pays. Cependant, on ne peut relier cette augmentation à la pollution atmosphérique en l'état actuel des connaissances. Il est désormais établi que la pollution est un facteur aggravant pour les sujets asthmatiques. Les admissions hospitalières pour crises d'asthme, la consommation de médicaments, la diminution de la fonction respiratoire des asthmatiques paraissent liées aux variations de concentrations en polluants dans l'air. Une étude épidémiologique a été menée durant les Jeux Olympiques d'été d'Atlanta de 1996 et les résultats obtenus ont montré que les conditions particulières de restriction de la circulation dans l'agglomération ont eu pour conséquence de diminuer de 28 % les teneurs en ozone, et il fut constaté une forte baisse de crises d'asthme chez les enfants. Pour un enfant asthmatique, le risque de faire une crise d'asthme pendant les 14 jours de Jeux Olympiques d'Atlanta était 2 fois moindre qu'en temps normal (Burnett et al., 1997b).

En plus des indices sanitaires de mortalité ou de morbidité, un nouvel indicateur épidémiologique basé sur les statistiques de ventes de médicaments a été récemment utilisé par la communauté scientifique pour étudier le lien entre la pollution atmosphérique et les problèmes d'asthme. Utilisant cet indicateur sanitaire, deux études en France ont été réalisées sur les agglomérations de Rouen et le Havre et ont principalement concerné la relation entre l'asthme et la pollution atmosphérique (Zeghnoun *et al.*, 1999 ; Pitard et al., 2002). Des séries temporelles de vente de médicaments ont pu être constituées à partir d'un réseau de surveillance épidémiologique mis en place à l'initiative de pharmaciens de la ville du Havre. L'étude menée sur l'agglomération de Rouen en décembre 2001 par l'ORS (observatoire

régionale de la santé de Haute-Normandie) a mis en évidence un effet significatif des concentrations de fumées noires sur les délivrances de médicaments broncho-dilatateurs et anti-asthmatiques à l'attention des enfants de moins de quinze ans ; de la même manière, une présence accrue de fumées noires, de dioxyde de soufre ou d'azote entraîne une augmentation des ventes de médicaments dédiés au rhume et à la toux (Pitard et al., 2002).

Comparativement aux données de mortalité ou d'admission hospitalière, l'indicateur «ventes de médicaments» permettrait d'effectuer une surveillance épidémiologique sur des zones géographiques plus réduites. Aussi, sur une période donnée, la puissance statistique d'une étude écologique temporelle s'appliquant à cet indicateur pourrait se révéler très supérieure à celles des études concernant des indicateurs sanitaires classiques (mortalité, admissions hospitalières). Un tel indicateur semble toutefois affecté de mouvements commerciaux difficiles à corriger : le rythme des jours de travail s'imprime clairement sur les ventes de médicaments (chute par exemple des ventes de médicaments les dimanches et les jours fériés) (Quénel, *et al.*, 1999 ; Zeghnoun *et al.*, 1999; Goldenberg *et al.*, 2002 ; Vergu *et al.*, 2006).

II. Matériel & Méthodes

II.1- Zones d'études

Dans la présente étude, nous allons subdiviser notre zone d'étude en deux parties : la zone « émettrice », constituée par la décharge municipale et la zone industrielles de Mghogha ; et la zone « réceptrice » où nous avons choisi d'une part la ville de Tanger (comme entité globale) et deux de ses quartiers : Majd et Tanja Balia ; et d'autre part la ville d'Asilah, prise comme témoin (Figure 5.1).

II. 1.1- Zones émettrices

a/ Décharge municipale

Située à 5 kilomètres du sud-est du centre ville de Tanger, la décharge municipale occupe une superficie de 20 ha dont 80% (16 ha) est utilisée comme dépotoir. Elle reçoit les déchets de toutes catégories venant des différentes régions de la ville qui est de plus en plus peuplée. Elle est le siège d'une incinération sauvage et permanente de presque l'ensemble des déchets urbains. En outre, le méthane, produit issu lors de la fermentation de la matière organique, contribue au maintien d'une combustion permanente des ordures.

b/ Zone industrielle de Mghogha

Non loin de la décharge municipale, se trouve la principale zone industrielle de Tanger. Cette zone est située au bord de la Route National reliant Tanger à Tétouan. Elle occupe une superficie de 138 ha avec plusieurs activités industrielles.

II.1.2- Zones réceptrices

Dans le cadre de cette partie, nous allons, nous limiter à la seule description du quartier Majd et celui de Tanja balia

a/Quartier Majd

Aménagé pour l'habitat et aussi pour une industrie légère (Textile, Emballage...), cette zone est limitée au Nord par le nouveau marché de gros des fruits et légumes, à l'Est par sa zone industrielle Majd qui est aussi limité par la principale zone industrielle de Mghogha. Vers le Sud, elle est limitée par l'oued Bouhout et vers l'Ouest, par l'ancienne route de Aaouama. Vu sa situation géographique, ce quartier est manifestement pleinement exposé aux deux sources émettrices de pollution.

b/ Quartier Tanja Balia

Située à 4 Km du centre ville sur l'ancienne route de Ksar Sghir, cette zone est exposée directement au vent d'est sans qu'elle soit pour autant touchée par ces deux sources émettrices de la pollution (voir carte ci-après).

II.1.3- Ville asilah

La ville d'asilah, prise dans cette étude comme ville témoin, est une petite ville qui se situe sur la côte atlantique, à 46 kilomètres au sud de Tanger, elle abrite environ 30000 habitants (28217 habitants selon le dernier recensement de 2004, Haut Commissariat au Plan). Les données climatiques sont semblables à la ville de Tanger. En effet, la basse altitude de la ville l'expose d'avantage aux courants océaniques communément désignés par « Ghdayga », généralement pluvieux en hiver. L'été est une saison sèche qui voit, irrégulièrement, souffler un vent d'est et sud-est, le « chergui ». Asilah est une ville touristique et non industrielle, raison pour laquelle nous l'avons choisie pour être une ville témoin avec laquelle on va comparer les résultats de notre étude.

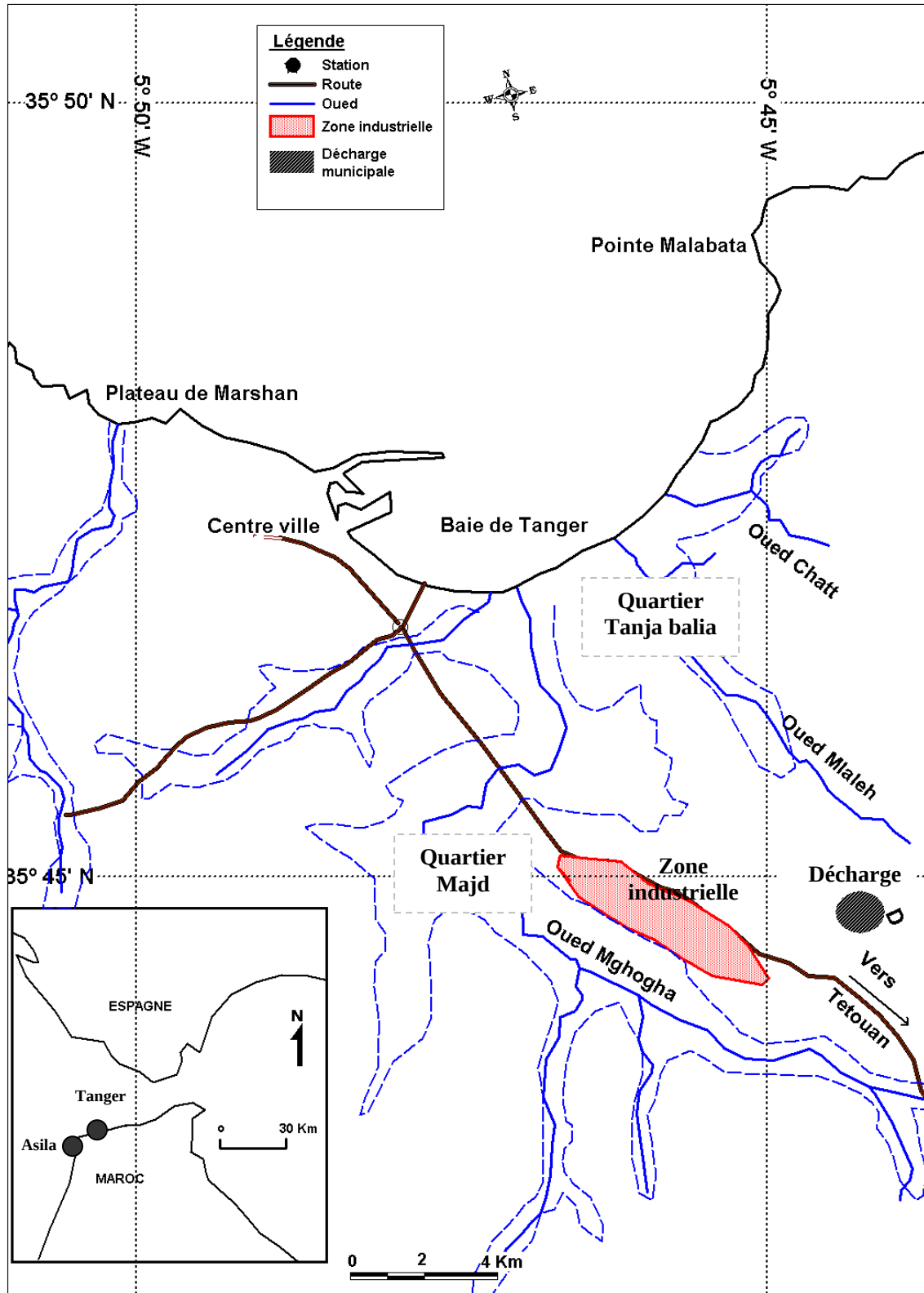


Figure 5.1- Carte de Tanger montrant la position des quartiers Majd et Tanja Balia par rapport à la décharge municipale et la zone industrielle de Mghogha.

II.2- Choix des Médicaments

Généralement, ce genre d'études épidémiologiques a été réalisé pour confronter les cas d'hospitalisation cardio-respiratoire à l'exposition aux polluants. Mais dans notre étude, nous allons utiliser une nouvelle approche basée sur l'analyse comparative de la consommation de certains médicaments à visée respiratoire.

La base scientifique du choix de ces médicaments a été revue selon les symptômes causés lors d'inhalation d'un ou de plusieurs polluants. Ces médicaments ont été regroupés selon leurs mécanismes d'action, et de ce fait nous avons préféré ne pas les représenter sous leurs formes pharmaceutiques individuelles mais groupées. Les quatre classes des médicaments utilisés pour notre approche statistique ainsi que leur mécanismes d'actions sont présentées dans le tableau 5.1 .

La liste des 46 médicaments Broncho-dilatateurs choisis pour indiquer une affection respiratoire est présentée dans le tableau 5.2.

Tableau 5.1- Classes des différents médicaments choisis et leur mécanisme d'action associé

Classe de médicaments	Mécanisme d'action	Nombre de médicaments choisis
Béta-stimulants	Effet Broncho-dilatateur direct	18
Anti-inflammatoire stéroïdien (AIS)		12
Théophyllines	Effet Broncho-dilatateur direct	6
Anti histaminique (H ₁) Anti-asthmatique		10

Tableau 5.2- Liste des 46 médicaments broncho-dilatateurs pris en compte dans cette étude

MEDICAMENTS	FORME	MEDICAMENTS	FORME
AIRCORT 200 DOSES	AE	VENTOLINE	CO
BECLOJET 250 MG/200	AE	VENTOLINE	SI
BECOTIDE	AE	SEREVENT 60 DOSES	AE
BECOTIDE 250 MGR	AE	SEREVENT 120 DOSES	AE
CLENIL FORT 250MCG	AE	SERETIDE 60 DOSE	AE
CORTIVENT 250 MG /DOSE	AE	SERETIDE 120	AE
CORTIVENT 50 MG /DOSE	AE	COMBIVENT	AE
FLIXOTIDE 125	AE	MICROPHYLLINE 100MG	CO
FLIXOTIDE 250 INHAL	AE	MICROPHYLLINE 200MG	CO
FLIXOTIDE 50	AE	MICROPHYLLINE 300MG	CO
FLUZAIR 125MG 120DOSES	AE	MICROPHYLLINE 50MG	CO
CLENIL FORT MCG 250	AE	XANTHIUM 200	CO
BULMOL 4 MG	CO	XANTHIUM 400	CO
BULMOL 8 MG	CO	XANTHIUM LP 300MG	CO
BULMOL	AE	TIEMOZYL	CO
BULMOL 4MG/10GELL	CO	TIEMOZYL AD	SU
BULMOL LP 8MG/10GELL	CO	TIEMOZYL EN	SU
BULMOL 4MG/10GELL	CO	TOTIFEN	SI
BUTOVENT	AE	TOTIFEN GM	CO
BUTOVENT 8 MG	CO	TOTIFEN PM	CO
BUTOVENT 4 MG	CO	ZADITEN	CO
DILATOR 200 DOSES	AE	ZADITEN	SI
VENTOLINE	AE	ZADITEN PM	CO

AE : Aérosol ; **CO** : Comprimé ; **SI** : Sirop ; **SU** : Suppositoire.

Sources : Ces médicaments ont été obtenus chez des 3 distributeurs grossistes de Tanger, BUMAGECO, PHARMANORD et SOPHADET.

II.2.1- Les Beta-Stimulants

Caractérisés par leur effet broncho-dilatateur, les agonistes β_2 adrénergiques, appelés aussi β_2 stimulants, sont utilisées en thérapeutique pour le traitement préventif et curatif de l'asthme. Ces beta-stimulants sont représentés par les molécules principes actifs suivantes :

- le salmétérol, le formotérol et le bambutérol qui sont prescrits en prévention des crises car ils ont un effet prolongé, mais non pas pour traiter les crises car leur effet n'est pas assez rapide ni intense. Ils peuvent également être utilisés dans le traitement de la bronchopneumopathie chronique obstructive,

- le salbutamol « VENTOLINE® », caractérisé par son action quasi immédiate et métabolisé en 4 heures. Cette molécule est représentée au Maroc par plusieurs laboratoires. Elle est commercialisée sous le nom de Ventoline, Bulmol, Butovent, Butamyl, Dilator. Dans certaines formes pharmaceutiques, un β_2 stimulant est associé à un glucocorticoïde. Elles sont représentées au Maroc sous le nom de Seretide et de Combivent.

II.2.2- Les anti-inflammatoires stéroïdiens

Le mécanisme d'action des ces anti-inflammatoires stéroïdiens tels que les glucocorticoïdes, cortisol et dérivés de synthèse comme la prednisone, la prednisolone, la dexaméthasone, la bétaméthasone, agissent essentiellement au niveau nucléaire.

Ces effets moléculaires sont à l'origine de leurs propriétés pharmacologiques connues depuis longtemps déjà : effet anti-inflammatoire, effet anti-allergique, effet immunosuppresseur, action sur les éléments figurés du sang, action sur le thymus, effet sur le métabolisme des glucides, des protéides, des lipides et des électrolytes.

Dans notre étude, cette classe de médicaments a été choisie pour son effet anti-inflammatoire et anti-allergique. La corticothérapie est très utilisée en raison de son action anti-inflammatoire locale puissante sur l'inflammation bronchique.

Ces médicaments représentent un réel progrès thérapeutique dans le traitement de l'asthme. Les spécialités qui les contiennent, sont représentées au Maroc par les noms commerciaux : Beclojet, Becotide, Flixotide, Cortivent, Fluzaire, Clenil fort, Aircort.

II.2.3- Les Bases Xanthiques

Il s'agit de la théophylline, bamiphylline et l'aminophylline qui sont indiquées pour les crises d'asthme et traitement de fond de l'asthme et des broncho-pneumopathies obstructives à forme spastique. Elles sont représentées au Maroc sous les formes pharmaceutiques suivantes : Theostat, Microphylline, Xanthium, Tiemozyl, Teophylline.

II.2.4- Les Antihistaminiques / Antiasthmatices

Par des mécanismes non encore connus, mais qui font intervenir une stabilisation membranaire par inhibition de la pénétration de Ca^{2+} , cette classe pharmaceutique agit en inhibant la libération d'histamine ainsi que celle de diverses autres substances telles que la sérotonine, prostaglandines, leucotriènes, etc, parfois désignées sous le terme d'autacoïdes. La molécule la plus utilisée est la Kétotifène, représentée au Maroc par les noms commerciaux de Zaditen et Totifen.

II.3- Méthode

L'approche retenue dans cette recherche épidémiologique est de type observationnelle. Son principe consiste à relier l'état de santé d'une population à sa consommation des médicaments. Normalement, les études épidémiologiques s'intéressant à la pollution atmosphérique urbaine, utilisent comme indicateurs sanitaires, les admissions hospitalières et la morbidité pour les impacts à court terme. Mais, dans notre recherche, nous allons procéder à la mise en place d'une nouvelle approche qui consiste, d'une façon indirecte, à estimer l'importance de l'affection respiratoire dans la ville de Tanger, à partir des registres de vente de médicaments. En effet, l'acquisition des statistiques de ce genre s'est avérée obligatoire dans un système sanitaire comme le notre. Toutefois, vu la fluctuation saisonnière que subit la population Tangéroise, et vu l'inégalité démographique existant entre les différents quartiers, d'une part et entre la ville de Tanger et celle d'Asilah, d'autre part, la prise en compte du nombre d'unités des médicaments broncho-dilatateurs ne saurait être concluant. Ainsi, dans un souci d'avoir une homogénéité dans le traitement des données, nous allons présenter nos résultats sous forme d'«indice de vente» qui correspond au pourcentage du nombre d'unités de médicaments broncho-dilatateurs par rapport au nombre total de toutes les unités de médicaments vendues (toutes spécialités confondues).

D'autre part, le degré du risque de contracter ou d'aggraver une affection respiratoire par les habitants d'une zone par rapport à une autre, sera obtenu à partir de la division de l'indice de vente d'une population sur celui d'une autre, prise pour témoin. Cette résultante dénommée risque relatif (RR), nous orientera sur la force d'association entre la pollution atmosphérique et la santé publique de ces zones.

L'interprétation du risque relatif se fait de la façon suivante :

- $RR = 1$: absence de relation entre le facteur de risque et la maladie
- $RR > 1$: risque accru de maladie (facteur de risque)
- $RR < 1$: risque réduit de maladie (facteur protecteur).

Les différentes étapes de cette approche épidémiologique sont présentées dans la figure 5.2 .

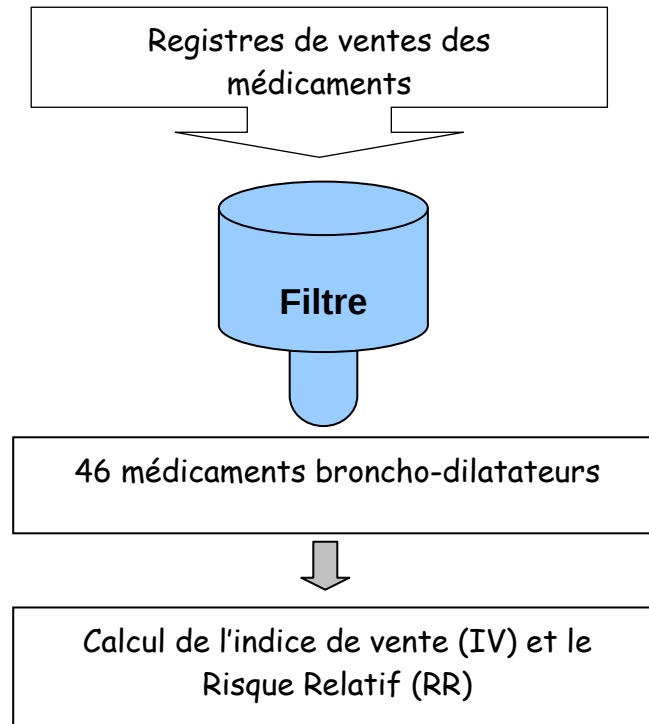


Figure 5.2- Représentation schématique des différentes étapes de l'approche retenue.

Dans la présente étude nous avons récolté les données de vente mensuelle des 46 médicaments pris en compte et ce pour les années 2004, 2005 et 2006.

En premier lieu, nous avons calculé l'indice de vente des médicaments broncho-dilatateurs à Tanger et nous l'avons comparé à celui d'Asilah, ville qui a été prise comme témoin. Ensuite, nous avons fait une comparaison de l'indice de vente de ces médicaments à visée respiratoire entre le quartier Majd à celui Tanja Balia pris dans la présente étude comme témoin. Enfin, et en vue d'explorer d'éventuelles relations entre les données climatiques et l'affection respiratoire, nous avons analysé l'évolution de la température moyenne mensuelle, et du taux moyen mensuel d'humidité durant ces deux années. Cette analyse se fera cette fois-ci par rapport au nombre mensuel d'unité de médicaments broncho-dilatateurs vendues à Tanger. Les données climatiques utilisées dans cette étude ont été fournies par l'aérodrome de Tanger.

III. Résultats

III.1- Vente des broncho-dilatateurs à Tanger

L'étude concerne l'ensemble des médicaments à visée respiratoire ainsi que le total des unités vendues de tous les médicaments (toute spécialité confondue) délivrés pendant les années 2004, 2005 et 2006 à l'attention des habitants de la ville de Tanger par les officines situées dans la zone d'étude. Dans les pays développés dotés d'une couverture sociale, les données épidémiologiques de vente des médicaments sont faciles à obtenir. En France, par exemple, la télétransmission par les officines aux caisses primaires d'assurances maladies (CPAM) des facturations des produits délivrés permet de disposer de données de qualité pour effectuer des études à caractère épidémiologique. En effet, les informations sont recueillies de manière continue et quotidienne, ce qui les rend particulièrement adaptées à la mise en place d'un système de surveillance sanitaire en relation avec la pollution atmosphérique (Zeghnoun *et al.*, 1999 ; Pitard *et al.*, 2002).

En absence des réseaux de surveillances et d'une couverture sociale surtout dans la plupart des pays en voie de développement, on a recours dans les études d'impact sur la santé et les études épidémiologiques aux données de ventes de médicaments fournis par les pharmaciens et les distributeurs grossistes.

Dans la présente étude, la base de données de ventes de médicaments a été recueillie à partir des trois grossistes de la ville : *BUMAGECO*, *PHARMANORD* et *SOPHADET*.

La figure 5.3 montre l'évolution du nombre moyen mensuel d'unités de médicaments broncho-dilatateurs vendues à Tanger durant les années 2004, 2005 et 2006. D'après les résultats obtenus, on constate que la population de Tanger consomme une moyenne annuelle de 104609 ± 1476 unités de Broncho-dilatateurs, soit 104529 en 2004, 107543 en 2005 et 107769 en 2006. Si on exclut les 3 mois de mars, avril et mai, on constate que le graphique présente deux phases:

- une phase de diminution du taux de vente qui passe de 9941 unités vendues durant le mois de janvier à 6848 ± 313 unités au mois d'août,
- une phase d'augmentation des unités de broncho-dilatateurs vendues du mois d'août au mois de décembre avec des valeurs de 6848 ± 313 et 9927 ± 107 respectivement.

L'analyse de ces résultats montre que les valeurs les plus élevées sont enregistrées en hiver tandis que les valeurs minimales sont enregistrées en été. L'analyse statistique de ces données (Tableau 5.3) montre qu'il y a effectivement une différence très significative ($p < 0,001$) des

ventes de médicaments broncho-dilatateurs entre les quatre saisons de l'année. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que le climat joue un effet remarquable sur les taux de ventes des médicaments broncho-dilatateurs. Raison pour laquelle nous avons jugé primordiale d'étudier l'effet du facteur climat (température et humidité) sur la variation de vente des médicaments à visée respiratoire à Tanger.

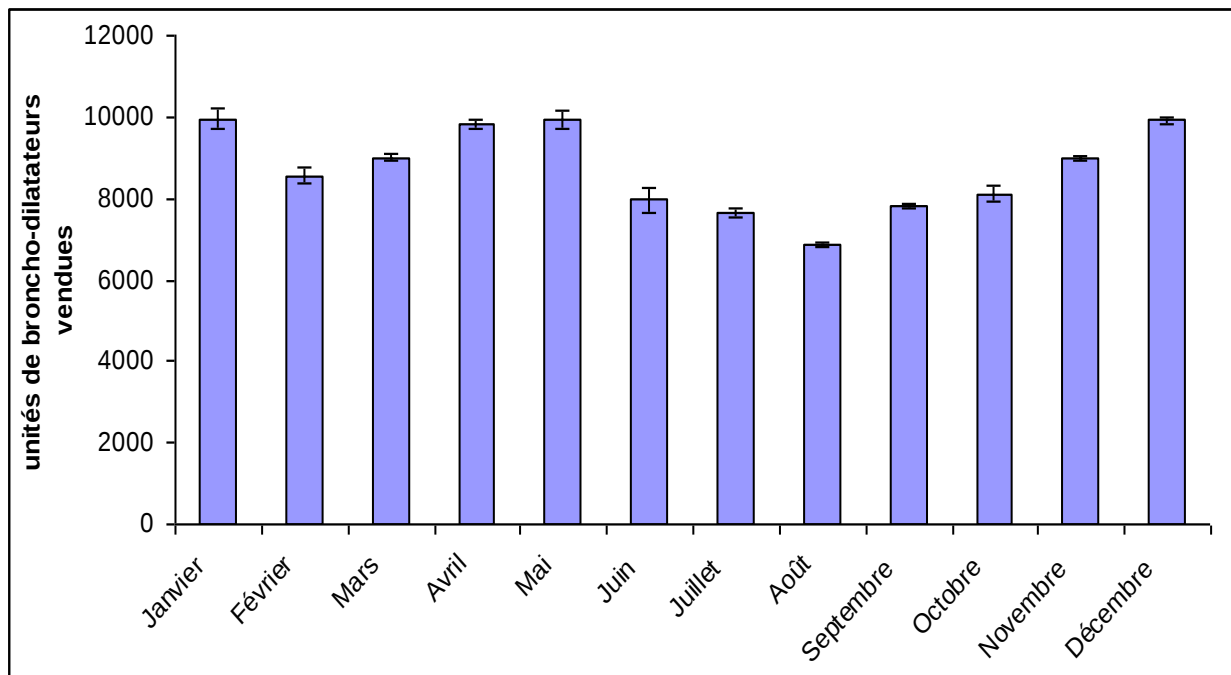


Figure 5.3- Evolution du nombre mensuel moyen d'unités de médicaments broncho-dilatateurs vendues à Tanger (chaque valeur mensuelle est une moyenne des trois ans d'étude).

Tableau 5.3- Variation du taux de ventes des broncho-dilatateurs en fonction des saisons.

Saisons	moyennes de ventes des bronco- dilatateurs	Ecart-type	Test F
Printemps (1)	9595,89	470,20	27,06***
Eté (2)	7494,00	543,58	
Automne (3)	8306,56	546,20	
Hiver (4)	9473,11	720,42	

***p<0,001

III.2- Vente des broncho-dilatateurs Tanger et évolution de la température et du taux mensuel d'humidité

Les figures 5.4 et 5.5 montrent respectivement l'évolution du nombre moyen mensuel d'unité de médicaments broncho-dilatateurs vendues à Tanger durant les années d'étude par rapport à l'évolution du taux moyen mensuel d'humidité relative et de la température moyenne mensuelle. Ces figures montrent qu'à l'exception des mois mars, avril et mai qui se caractérisent par la période de pollinisation, la vente des broncho-dilatateurs est proportionnelle à l'évolution du taux d'humidité et inversement proportionnelle à celle de la température. D'après les résultats présentés dans les figures 5.6 et 5.7 on constate qu'il y a une corrélation linéaire entre les ventes des médicaments et les deux facteurs climatiques, humidité et température, durant les trois années. Le taux de vente des médicaments est positivement corrélé avec le taux d'humidité ($R^2 = 0,65$; $p < 0,01$) et négativement corrélé avec la température ($R^2 = 0,61$; $p < 0,01$).

D'autre part, on observe que les ventes maximales de ces produits coïncident avec les mois les plus froids (novembre, décembre et janvier) ainsi qu'avec les mois de mars, avril et mai caractérisés par l'abondance du pollen.

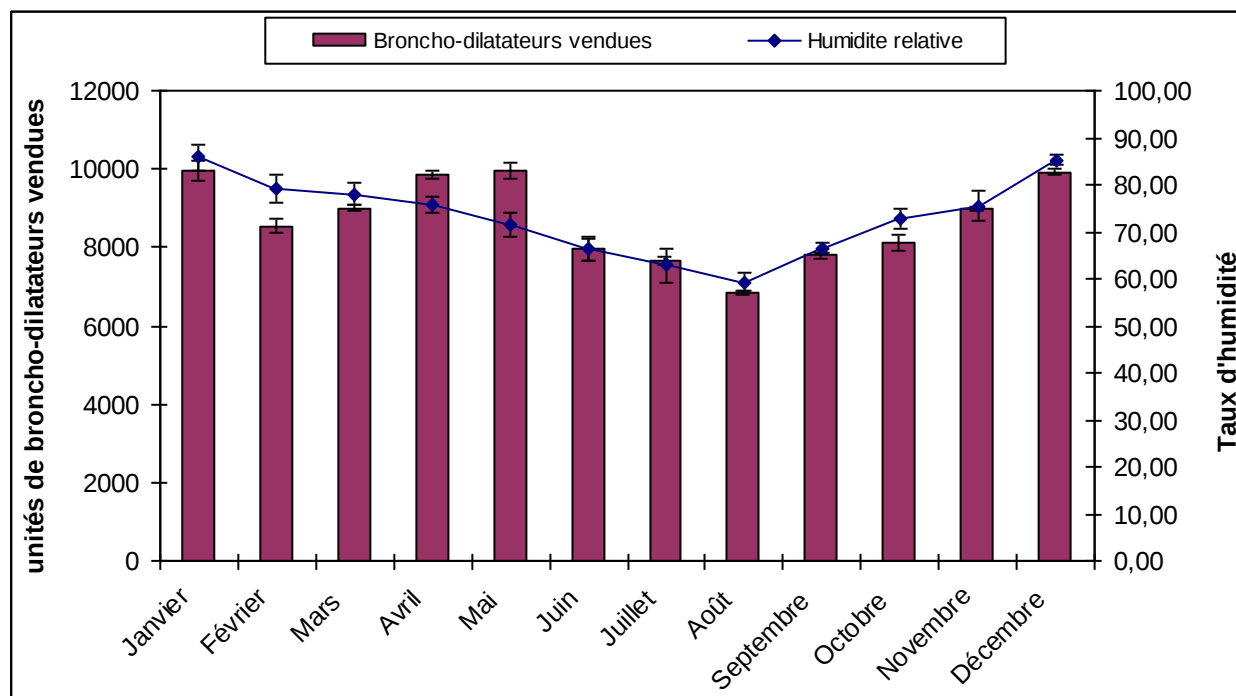


Figure 5.4- Analyse du nombre moyen mensuel d'unités de médicaments broncho-dilatateurs vendues à Tanger durant les 3 années par rapport à l'évolution du taux moyen mensuel d'humidité.

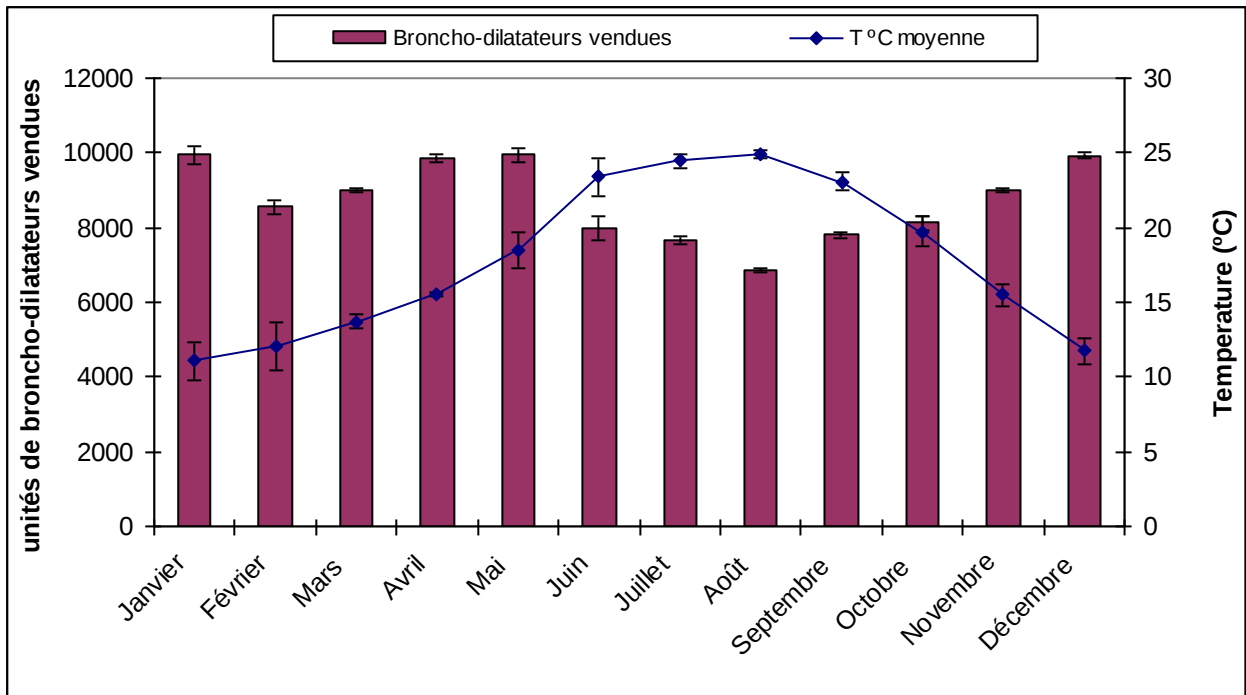


Figure 5.5- Analyse du nombre mensuel d'unités de médicaments broncho-dilatateurs vendues à Tanger durant les 3 années par rapport à l'évolution de la température moyenne mensuelle.

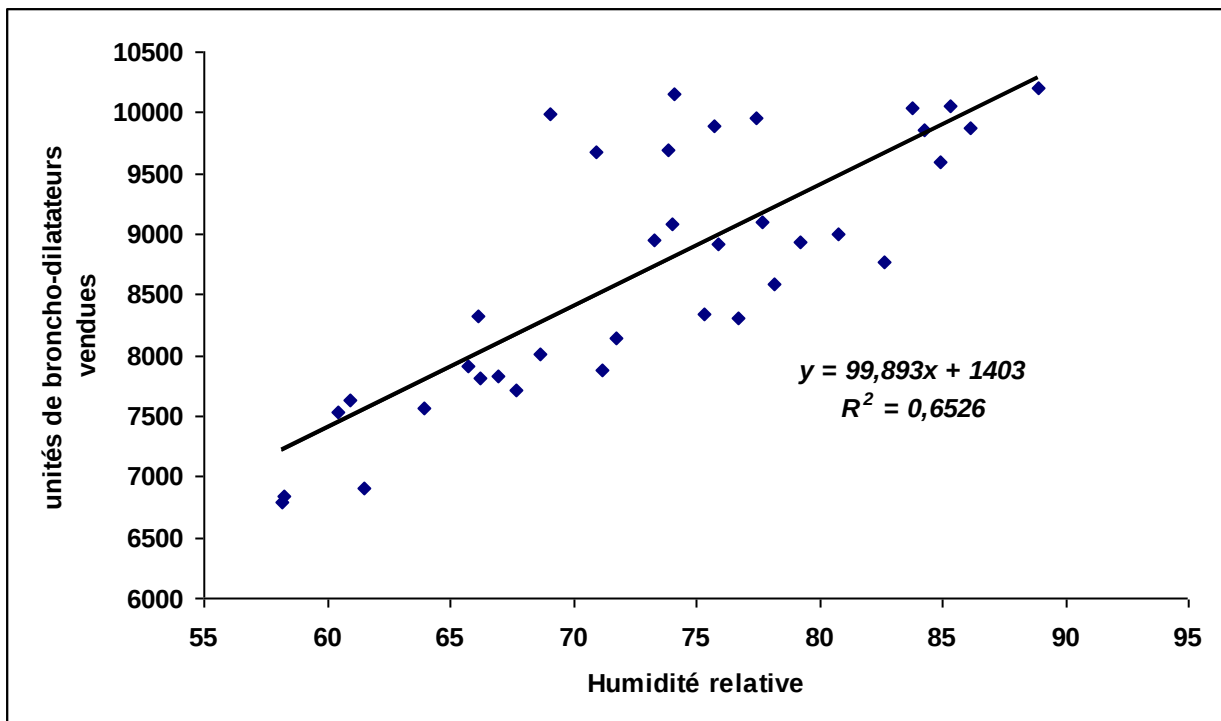


Figure 5.6- Courbe de corrélation entre le nombre moyen mensuel d'unités de médicaments broncho-dilatateurs vendues à Tanger et le taux moyen mensuel d'humidité.

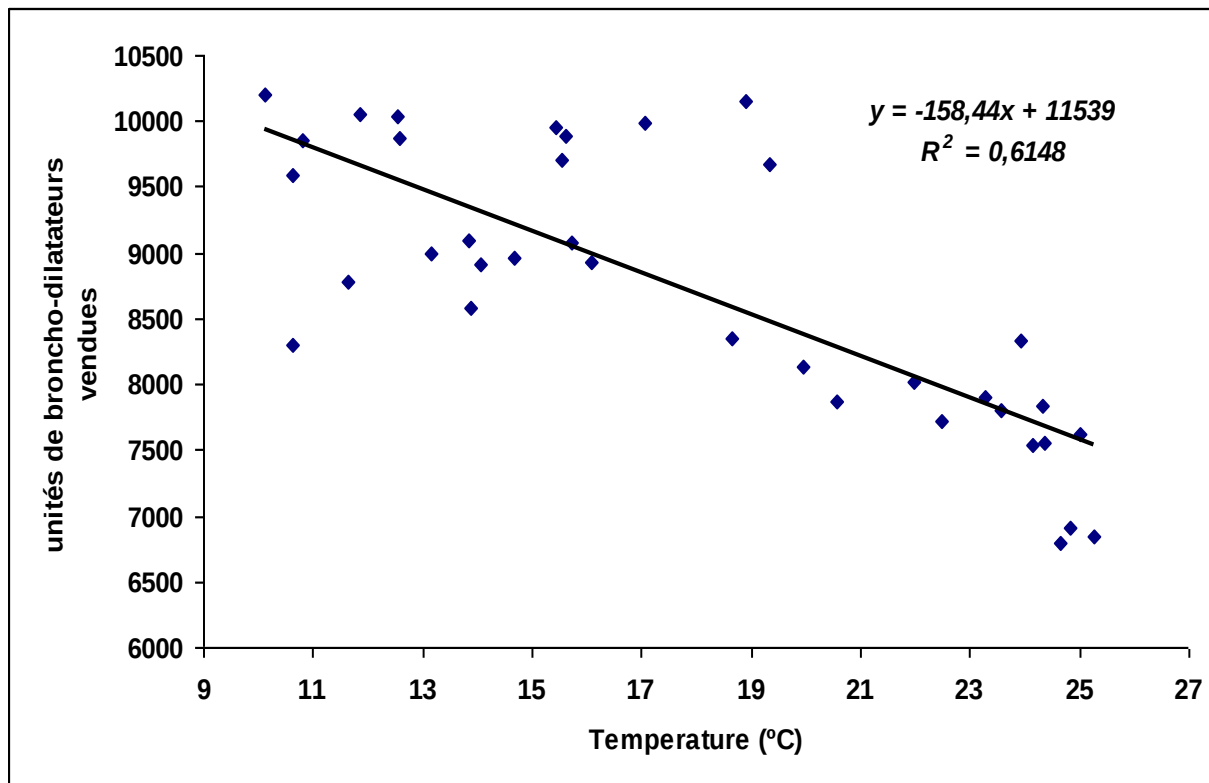


Figure 5.7- Courbe de corrélation entre le nombre mensuel d'unités de médicaments broncho-dilatateurs vendues à Tangerang et la température moyenne mensuelle.

III.3- Comparaison de l'indice de vente des broncho-dilatateurs entre Tangerang et Asilah

L'indice de vente constitue un outil très intéressant qui permet de faire la comparaison entre les données de ventes entre deux zones différentes. Le tableau 5.4 et la figure 5.8 montrent la comparaison de l'indice de vente des unités des broncho-dilatateurs vendues mensuellement durant les années 2004, 2005 et 2006 entre Tangerang et Asilah. Ces résultats montrent aussi bien pour les trois années étudiées que l'indice moyen annuel de vente des broncho-dilatateurs est environ 18 % plus important à Tangerang que par rapport à celui d'Asilah. L'analyse de la variance (ANOVA) montre une différence très significative entre les ventes des deux villes ($p < 0,01$).

Tableau 5.4- Indice de ventes à Tanger et à Asilah durant les trois années de l'étude

Indice de vente		Minimal	Maximal	Moyen annuel
Tanger	2004	1,55	2,5	2,17±0,34
	2005	1,62	2,56	2,18±0,32
	2006	1,56	2,64	2,15±0,34
	Moyenne	1,57±0,03	2,58±0,07	2,17±0,01
Asilah	2004	1,65	2,06	1,83±0,12
	2005	1,71	2,08	1,86±0,10
	2006	1,67	2,09	1,84±0,11
	Moyenne	1,67±0,03	2,07±0,01	1,84±0,01

Par ailleurs, les résultats obtenus montrent que pour Asilah, la fluctuation de l'indice de vente des broncho-dilatateurs reste assez limitée durant les trois années étudiées, par rapport à celle de Tanger.

Contrairement à Asilah, Tanger présente un indice de vente des broncho-dilatateurs à fluctuation plus importante durant ces trois années. Il enregistre des valeurs relativement élevées dans les mois de mars, avril et mai correspondant au printemps (période de pollinisation), au mois de septembre correspondant au début d'automne et au mois décembre et de janvier qui correspondent à la période de l'année la plus froide.

Ce phénomène pourra être dû aux polluants qui augmentent la sensibilité aux allergènes et aux infections. Cette action synergique explique l'augmentation de l'indice de vente à Tanger par rapport à Asilah. C'est ainsi que la pollution favoriserait la sensibilisation des bronches au pollen (durant les mois du printemps) et aux agents microbiens notamment ceux des pneumocoques lors des grippes (à partir du mois de septembre).

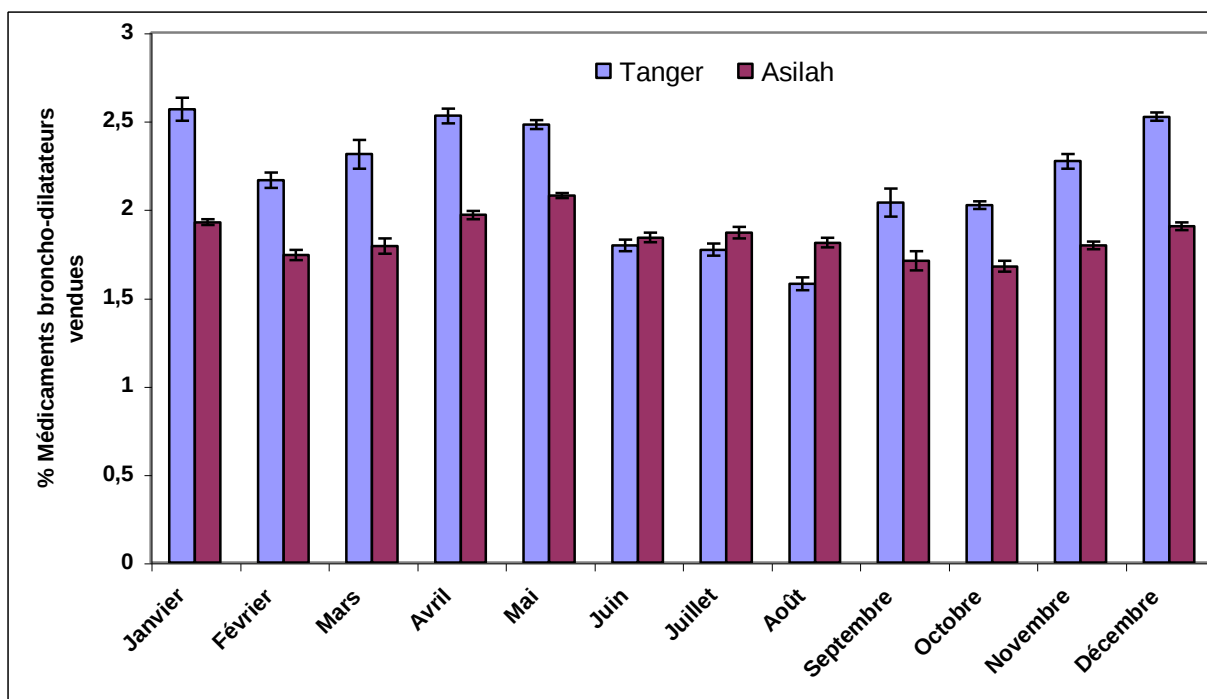


Figure 5.8- Comparaison du pourcentage des unités des broncho-dilatateurs vendues mensuellement entre Tanger et celui d'Asilah (chaque valeur est une moyenne des trois années d'études 2004, 2005 et 2006).

Par ailleurs, comme c'est le cas pour les deux zones, cet indice enregistre ses plus faibles valeurs durant les mois de juin, juillet et août correspondant à la saison estivale caractérisée par un taux d'humidité faible et une température située entre 25 et 30°C

Ce phénomène peut être expliqué, d'une part, par le fait que le degré de température compris entre 25 et 30°C diminue la virulence du virus de la grippe, et d'autre part, cette intervalle de température en présence d'un vent fort, comme le vent de l'Est, favorise la dispersion de la vapeur d'eau. C'est ainsi que les gouttelettes d'eau retiendront moins les polluants, et par conséquent, on aura moins d'exposition aux xénobiotiques.

Calcul du Risque Relatif (RR)

Le résultat qu'on obtiendra en divisant l'indice de vente des broncho-dilatateurs à Tanger sur celui d'Asilah, nous donnera le risque relatif (RR). C'est la principale manière de calculer la force d'une association entre la pollution atmosphérique et la santé publique. Le RR représente, dans notre cas, le degré du risque de contracter ou d'aggraver une affection respiratoire par les habitants de Tanger par rapport à ceux d'Asilah.

En 2004 le RR était de $1,18 \pm 0,16$

En 2005 le RR était de $1,17 \pm 0,14$

En 2006 le RR était de $1,17 \pm 0,16$

Ce qui veut dire que le fait de vivre à Tanger a multiplié de 1,18 fois l'utilisation des médicaments broncho-dilatateurs en 2004 par rapport à Asilah ; de 1,17 fois en 2005 et de 1,17 fois en 2006. Soit une valeur moyenne de $1,17 \pm 0,007$ durant les trois années d'étude.

III.4- Comparaison de l'indice de vente des broncho-dilatateurs entre le quartier Majd et celui de Tanja Balia

Le tableau 5.5 et la figure 5.9 montrent la comparaison de l'indice de vente des unités des broncho-dilatateurs vendues mensuellement durant les années 2004, 2005 et 2006, entre le quartier Majd et celui de Tanja Balia.

On constate d'après les résultats obtenus que l'indice moyen annuel de vente des broncho-dilatateurs est 56% plus important dans le quartier Majd par rapport à celui de Tanja Balia. Aussi, pour Tanja Balia, l'indice de vente des broncho-dilatateurs est assez uniforme dans l'année sauf durant les mois juin, juillet et août où on en enregistre une légère diminution. Cela correspond à la saison estivale où les jours sont les plus chauds et les moins humides. Contrairement à Tanja Balia, le quartier Majd présente un indice de vente des broncho-dilatateurs qui n'est pas uniforme durant l'année. Il enregistre des pics dans les mois de mars, avril et mai correspondant au printemps (période de pollinisation) et au mois de septembre correspondant au début d'automne.

Ce phénomène pourra être dû aux polluant qui augmentent la sensibilité aux allergènes et aux infections. Cette action synergique explique l'augmentation de l'indice de vente dans le quartier Majd par rapport Tanja Balia. C'est ainsi que la pollution favoriserait la sensibilisation des bronches au pollen (durant les mois mars, avril et mai) et aux agents microbiens notamment ceux des pneumocoques lors des grippes (à partir du mois de septembre).

Par ailleurs, comme c'est le cas pour Tanja Balia, cet indice enregistre ses plus faibles valeurs durant les mois juin, juillet et août correspondant à la saison estivale caractérisée par un taux d'humidité faible et une température située entre 25 et 30°C

Ce phénomène s'explique d'une part, par le degré de température compris entre 25 et 30°C qui diminue la virulence du virus de la grippe, et d'autre part le taux bas d'humidité retiens moins les germes et les polluants ; contrairement aux mois les plus humides où la vapeur

d'eau stagnante dans l'atmosphère favorise la croissance des bactéries et des champignons et elle retient aussi les fines particules et d'autres contaminants, contribuant ainsi à l'aggravation des affections respiratoires

Tableau 5.5- Indice de ventes au Quartier Majd et celui de Tanja Balia durant les années 2004, 2005 et 2006.

Indice de vente		Minimal	Maximal	Moyen annuel
Quartier Majd	2004	2,31	3,81	3,16±0,46
	2005	2,48	4,17	3,46±0,46
	2006	2,52	4,23	3,48±0,47
	Moyenne	2,44±0,11	4,07±0,22	3,37±0,18
Quartier Tanja Balia	2004	1,70	2,46	2,17±0,24
	2005	1,75	2,49	2,17±0,25
	2006	1,67	2,55	2,13±0,25
	Moyenne	1,71±0,04	2,50±0,04	2,16±0,02

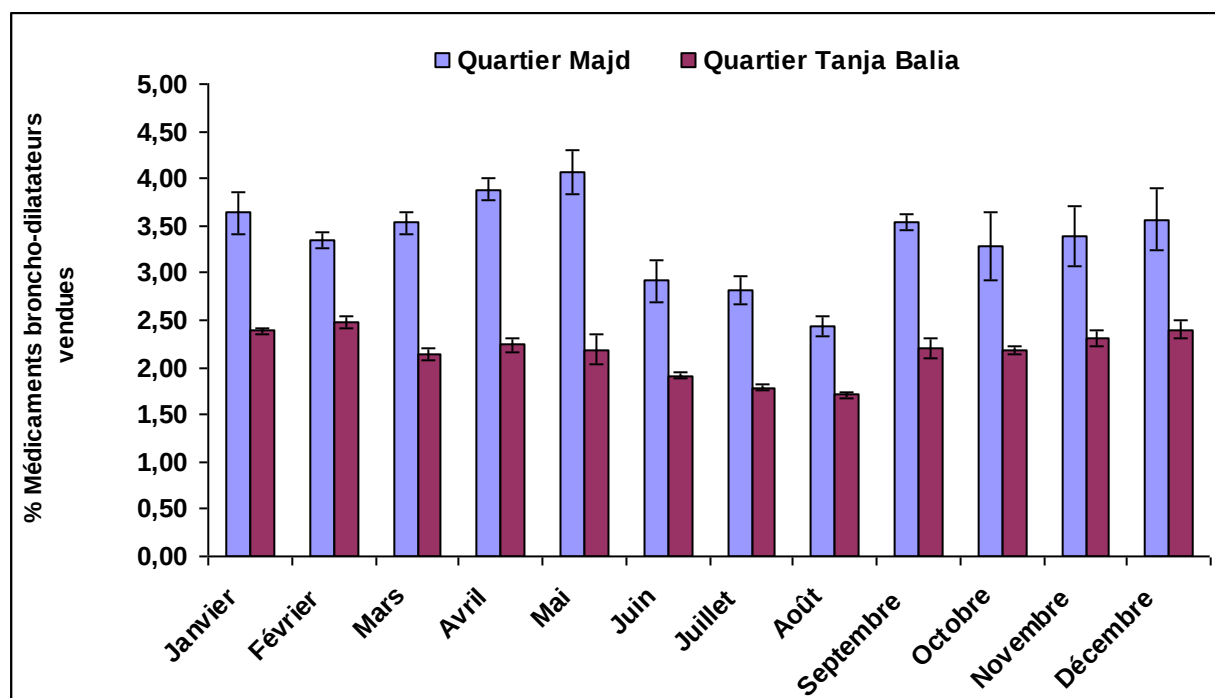


Figure 5.9- Comparaison du pourcentage des unités des broncho-dilatateurs vendues mensuellement entre le Quartier Majd et celui de Tanja Balia (chaque valeur est une moyenne des trois années d'études 2004, 2005 et 2006).

Calcul du Risque Relatif (RR)

Le résultat qu'on obtiendra en divisant l'indice de vente des broncho-dilatateurs dans le quartier Majd sur celui de Tanja Balia, nous donnera le risque relatif (RR). C'est la principale manière de calculer la force d'une association entre la pollution atmosphérique et la santé publique. Le RR représente, dans notre cas, le degré du risque de contracter ou d'aggraver une affection respiratoire par les habitants du quartier Majd par rapport à ceux de Tanja balia.

En 2004 le RR était de $1,46 \pm 0,17$;

En 2005 le RR était de $1,59 \pm 0,12$;

En 2006 le RR était de $1,63 \pm 0,15$

Ce qui veut dire que le fait de vivre au quartier Majd a multiplié de 1,46 fois l'utilisation des médicaments broncho-dilatateurs en 2004 par rapport à Tanja Balia ; de 1,59 fois en 2005 et de 1,63 fois en 2006. On peut conclure que vivre au quartier Majd est un facteur à risque.

IV. Discussion

Dans cette étude épidémiologique, nous avons tenu compte d'un certain nombre de facteurs déterminants et variables auxquels sont soumis, de façon inégale, les divers quartiers de Tanger. La décharge publique et la zone industrielle sont implantées, malheureusement, dans un périmètre très proche à la partie Est de la ville Tanger. Les fumées toxiques issues de l'incinération quotidienne de la décharge municipale ainsi que les cheminées des usines de la zone industrielle vont être entraînées par le chergui (vent Est dominant dans le ville de Tanger) à l'intérieure même de la ville de Tanger. Ceci a été confirmé par les études antérieures de notre groupe de recherche (Zouir et al., 2009) et présentées dans les chapitres précédents. En effet, ces études sur la qualité de l'air et du sol dans la même zone d'étude ont montré la présence de plusieurs polluants toxiques à des concentrations variées: BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène), HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) ainsi que des PCB (polychlorobiphényles).

Ces données nous ont permis d'avancer deux hypothèses :

- La première supposait que la pollution atmosphérique pourrait être l'une des principales causes des maladies respiratoires à Tanger,
- La deuxième hypothèse supposait que cette pollution de l'air ne se manifesterait pas d'une façon uniforme et n'aurait pas la même répercussion sur les divers quartiers de la ville.

Les résultats obtenus ont confirmé ces deux hypothèses de base et concordent avec de nombreuses études qui ont montré qu'il y a effectivement un lien entre les ventes de médicaments à visée respiratoire et le degré de la pollution atmosphérique (Zeghnoun *et al.*, 1999 ; Harf & Dechamp, 2001 ; Pitard *et al.*, 2002). Le lien commun entre ces études épidémiologiques de ce genre est de mettre en relation les variations temporelles à court terme d'un indicateur de l'état de santé de la population avec celles d'un indicateur de l'exposition de cette même population à la pollution atmosphérique.

Dans la plupart des cas, les relations exposition-risque entre niveau de pollution atmosphérique et effets sanitaires sont basées sur l'évaluation des concentrations dans l'air de différents polluants qui sont pris comme indicateurs d'exposition à savoir le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, l'ozone et les particules (Newman-Taylor, 1995 ; Schwartz, 1997 ; Moolgavkar *et al.*, 1997 ; Zeghnoun *et al.*, 1999 ; Harf & Dechamp, 2001 ; Pitard *et al.*, 2002). Des liens importants entre NO₂ et asthme ont été mis en évidence lors d'études épidémiologiques conduites au Japon (Odajima *et al.*, 1995) et en Italie (De Marco *et al.*, 2002). L'étude menée en France par Cassadou *et al.* (2002) a montré l'existence d'un lien entre hospitalisation pour maladies respiratoires des moins de 15 ans et les niveaux d'émission de NO₂. D'autres études ont mis en évidence une association entre le niveau d'exposition à l'O₃ et au SO₂ et le nombre de recours aux urgences pour asthme chez les enfants. Certains auteurs rapportent qu'une augmentation de 50 ppm du niveau maximum horaire d'O₃, entraîne une augmentation du nombre de recours aux urgences de 43% (Moolgavkar *et al.*, 1997).

Ces indicateurs de pollution que nous venons de citer constituent, certes, un outil très important dans l'évaluation des relations risque-exposition, mais il faut être bien vigilant dans l'interprétation des résultats, car un indicateur de la pollution n'existe pas seul dans l'air mais en mélange avec d'autres polluants de différentes natures et il est soumis à d'autres facteurs environnementaux. Afin de remédier à ce problème, il y a recours ces dernières années à la modélisation statistiques des données pour prendre en considération les effets des autres paramètres cités. C'est le cas par exemple de deux études réalisées sur deux villes françaises, Le Havre et Rouen (Pitard *et al.*, 2002). Les auteurs de ces deux études ont utilisé les modèles statistiques de type Poisson pour analyser les effets à court terme des indicateurs de pollution de type SO₂, NO₂, l'O₃ et les fumées noires. On suppose dans ces études que, pour un jour donné, la population est exposée de façon homogène aux différents polluants sur l'ensemble de la zone d'étude.

Par ailleurs, certaines études n'ont pas effectué des mesures de polluants, mais ont utilisé certains indicateurs indirects d'exposition, comme la densité de la circulation automobile à proximité du logement, le type de voie de circulation proche du domicile ou le nombre de camions et véhicules utilitaires passant sur ces voies. Toutes ces études ont corrélé les symptômes bronchiques à l'exposition chronique aux polluants atmosphériques. La plupart conclut à un risque accru d'asthme chez les sujets vivants à proximité des sources de pollutions (voies à grande circulation par exemple). Pour ces auteurs, les effets de la pollution ont été étudiés en comparant des zones géographiques différentes. En Italie, la prévalence de l'hyperréactivité bronchique (HRB) a été comparée entre une ville industrielle polluée (pollution industrielle) et une zone rurale non polluée, en utilisant un échantillon représentatif d'enfants de 7 à 14 ans. Les auteurs ont conclu que le fait de vivre dans une zone polluée peut augmenter l'HRB indépendamment de l'asthme, de l'atopie et du niveau de la fonction pulmonaire (Forastiere *et al.*, 2002).

Dans le présent travail nous avons testé une approche épidémiologique originale basée sur l'évaluation du risque relatif à la pollution de l'air grâce aux séries temporelles des ventes de bronchodilatateurs dans deux zones géographiques, l'une fortement exposée à la pollution atmosphérique et l'autre non exposée et prise comme témoin. Il s'est avéré que notre approche est adaptée à un pays tel que le notre où la couverture sociale fait défaut et où le système de surveillance des indicateurs de pollution n'est pas disponible à l'heure actuelle. En effet, les résultats obtenus dans la présente étude montrent une consommation supérieure de 17 % des broncho-dilatateurs dans la ville de Tanger considérée polluée par rapport à la ville d'Asilah. Ce qui correspond à un risque relatif moyen de 1,17 signifiant ainsi que le fait de vivre à Tanger depuis les années 2004, 2005 et 2006 augmente de 17% le risque d'utilisation des médicaments broncho-dilatateurs. Toutefois, cette consommation à Tanger n'est uniforme ni dans l'espace ni dans le temps. D'une part, en comparant les indices de vente des broncho-dilatateurs entre le quartier Majd (*exposé de plein fouet à la pollution*), et Tanja Balia, (*protégé de la pollution*), nous avons enregistré une valeur de 56% plus importante dans le quartier Majd. Ce qui correspond à un risque relatif moyen de 1,56 qui signifie que le fait de vivre dans le quartier Majd a augmenté de 56% le risque d'utilisation des médicaments broncho-dilatateurs durant les années 2005-2006 par rapport à Tanja Balia. D'autre part, Alors qu'à Tanja Balia, l'indice de vente des Broncho-dilatateurs n'a enregistré que de faibles augmentations durant les mois 3, 4 et 5 correspondant à la période de pollinisation, le quartier Majd en a enregistré d'importants pics durant la même saison. Ce phénomène ne peut être dû qu'aux polluants qui augmentent, par leur action synergique avec

les pollens, microbes et autres facteurs environnementaux, la sensibilité aux allergènes et aux infections. Dans ce sens, de nombreux travaux ont montré que les particules, dont celles des émissions diesel (associé à d'autres composants) modifient la structure du grain de pollen et interagissent avec lui. Ce phénomène pourrait permettre l'accès des allergènes aux alvéoles les plus distaux de l'appareil respiratoire (Takenaka *et al.*, 1995 ; Chambellan *et al.*, 2000). Selon certains auteurs (Diaz-Sanchez *et al.*, 1997 ; Campagna *et al.*, 2003) la pollution n'augmente pas seulement le nombre de crises chez les patients asthmatiques mais joue un rôle dans le développement de l'asthme et entraîne des manifestations allergiques. La pollution stimulerait, selon les mêmes auteurs, par effet irritant la réponse des bronches et des autres muqueuses aux allergènes.

Conclusion

Les résultats obtenus dans la présente étude ont confirmé une association significative entre le taux de vente des médicaments à visée respiratoire et la pollution de l'air ce qui confirme les résultats cités dans diverses études antérieures. Nous avons, également, mis en évidence à travers cette étude que le fait de vivre dans une ville exposée à la pollution atmosphérique même à des niveaux inférieures aux valeurs de références de la qualité de l'air, pourrait augmenter le risque des affections respiratoires. En effet, les résultats obtenus ont montré que le fait de vivre à Tanger augmenterait de 17% le risque d'affections respiratoires par rapport à Asila. Toutefois, ce risque n'est uniforme ni dans l'espace, puisqu'il est 56% plus important dans le quartier Majd (exposé à la pollution) que dans le quartier Tanja Balia (protégé de la pollution) ; ni dans le temps, car il est positivement corrélé avec le taux d'humidité et négativement corrélé avec la température.

En conclusion, il est possible d'utiliser les données de ventes des médicaments broncho-dilatateurs afin de disposer d'un indicateur en corrélation avec la pollution de l'air. Les ventes des médicaments constituent ainsi une source d'information sur l'état de santé d'une ville. Même si cet indicateur est affecté des mouvements commerciaux difficiles à corriger, un avantage non négligeable de cette approche réside dans le fait qu'il est bien adapté à un pays tel que le notre où la couverture sociale fait défaut.

Références Bibliographiques

Ackermann-Lieblich U, Leuenberger P. et al., (1997). Lung function and long term exposure to air pollutants in Switzerland. Study on Air Pollution and Lung Diseases in Adults (SAPALDIA) Team. *Am J Respir Crit Care Med.*155 (1):122-9.

Avol EL, Gauderman WJ, et al., (2001). Respiratory effects of relocating to areas of differing air pollution levels. *Am J Respir Crit Care Med*, 164 (11), 2067-72.

Brunekreef B., and Holgate S.T., (2002). Air pollution and health, Review. *Lancet*, 360: 1233–42.

Burnett RT, Cakmak S, JR B, D K. (1997a). The role of particulate size and chemistry in the association between summertime ambient air pollution and hospitalization for cardiorespiratory diseases. *Environ Health Perspect*, 105:614-20.

Burnett RT, Dales RE, Brook JR, Raizenne ME, Krewski D., (1997b). Association between ambient carbon monoxide levels and hospitalizations for congestive heart failure in the elderly in 10 canadian cities. *Epidemiol.* 8 : 162-7.

Cakmak S, Dales RE, Judek S., (2006). Do gender, education, and income modify the effect of air pollution gases on cardiac disease?, *J. Occup. Environ. Med.*, 48(1): 89-94.

Campagna D., Lefranc A., Nunes-Odasso C., Ferry R., (2003). Evaluation des risques de la pollution urbaine sur la santé (Erpurs) : résultats 1987-2000. ORS Ile-de-France. 201 p.

Cassadou S, Declercq C, Eilstein D, Filleul L, Le Tertre A, Medina S, Pascal L, Prouvost H, Saviuc P, Zeghnoun A, Quénel P, (2002). Surveillance des effets sur la santé liés à la pollution atmosphérique en milieu urbain – Phase II : Rapport de l'étude. *Institut de Veille Sanitaire*. Saint-Maurice; 184 pages.

Chambellan A, Crestani B, Soler P, Moreau J, Aubier M. (2000). Diesel particles and allergy: Cellular mechanisms. *Allergy Immunol.* (Paris) 32:43–48.

De Marco R, Poli A, Ferrari M, Accordini S, Giammanco G, Bugiani M, Villani S, Ponzio M, Bono R, Carozzi L, Cavallini R, Cazzoletti L, Dallari R, Ginesu F, Lauriola P, Mandrioli P, Perfeti L, Pignato S, Pirina P, Struzzo P, (2002). The impact of climate and traffic related NO₂ on the prevalence of asthma and allergic rhinitis in Italy. *Clinical and Experimental Allergy*, 32 :1405-1412.

Diaz-Sanchez D, Tsien A, Fleming J, Saxon A ., (1997). Combined diesel exhaust particulate and ragweed allergen challenge markedly enhances human in vivo nasal ragweed-specific IgE and skews cytokine production to a T helper cell 2-type pattern. *J. Immunol*, 158 2406-13.

Dockery DW, Schwartz J, Spengler JD. (1992). Air pollution and daily mortality: association with particulates and acid aerosols. *Environ. Res.*, 59:362-373.

Firket, M. (1936). Fog along the Meuse Valley. Trans. *Faraday Soc.*, 32, 1192-1197.

Forastiere F., Forsberg B., Touloumi G., Schwartz J., Katsouyanni K., (2002). Acute effects of particulate air pollution on respiratory admissions: results from APHEA 2 project. Air Pollution and Health: a European Approach. *Am J Respir Crit Care Med*, 164: 1860-6.

Goldenberg A., Shmueli G., Caruana R.A., and Fienberg S.E., (2002). Early statistical detection of anthrax outbreaks by tracking over-the-counter medication sales. *PNAS*, vol. 99, no. 8 5237–5240

Gouveia N, Fletcher T., (2000). Time series analysis of air pollution and mortality: effects by cause, age and socioeconomic status. *J Epidemiol Community Health*, 54:750-755.

Greenburg, L., Field, F., Erhardt, C. L., et al. (1967). Air pollution, influenza and mortality in New York city. *Arch. Environ. Health* 15, 430-438.

Harf R., Déchamp C., (2001). Pollinose et consommation de médicaments antiallergiques : ambroisie dans la région Rhône-Alpes. *Rev. Mal. Respir.*, 18, 517-22.

Hollander AE, Melse JM, Lebrete E, Kramers PG., (1999). An aggregate public health indicator to represent the impact of multiple environmental exposures. *Epidemiology* 1999; 10: 606–17.

Jacques Louis (2005). Pollution de l'air et santé, Prévention en pratique médicale, www.santepub-mtl.qc.ca.

Kunzli N., Kaiser R., Medina S, Studnicka M, Chanel O., Filliger P et al., (2000). Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. *The Lancet*, 356 (9232), 795-801.

Lefrançois P., (2006). Pollution de l'air : plus de risques pour les personnes sensibles, PasseportSanté.net.

Logan,W. P.D. (1953). Mortality in the London for incident. *Lancet* 1, 336-338.

Medina S, Plasencia A, Artazcoz L, Quénel P, Katsouyanni K, Mucke HG, DeSaeger E, Kryzanowsky M, Schwartz J., (2001). APHEIS, Air pollution and Health: a European Information System. Final Scientific Report, 1999-2000. Institut de Veille Sanitaire. Saint-Maurice; 136 pages.

Moolgavkar, S. H., Luebeck, E. G., and Anderson, E. L. (1997). Air pollution and hospital admissions for respiratory causes in Minneapolis-St. Paul and Birmingham. *Epidemiology* 8, 364-370.

Newman-Taylor, A. (1995). Environmental determinants of asthma. *Lancet* 345, 296-299.

Odajima H, Hirose T, Nishima S, (1995). Air pollution (NO₂, suspended material) and the number of acute hospitalisation of patients with asthmatic attack. *Aerugi Allergy*, 44:160-169.

Peters A, Dockery DW, et al., (2001). Increased particulate air pollution and the triggering of myocardial infarction. *Circulation*, 103(23): 2810-5.

Pitard A., Courseaux A, Zeghnoune A., Fossard J.L., Renoult D., Delmas V., Beaudeau P., Villet H., (2002). Les ventes de médicaments à visée respiratoire : un nouvel indicateur pour évaluer les effets à court terme sur la santé de la pollution atmosphérique. *Bulletin épidémiologique hebdomadaire (BEH)* N°9 /2002.

Pope C. A., Thun M. J., Namboodiri M.M., Dockery D. W., Evans J. S., Speizer F. E., (1995). Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 151, 669-674.

Pope CA, (2000). Epidemiology of fine particulate air pollution and human health: Biologic mechanisms and who's at risk? *Environ Health Perspect*, 108 : 713-723.

Quénel P., Cassadou S., Declercq C., Eilsten D., Filleul C., Medina S, pascal L., (1999). Surveillance épidémiologique Air et santé. Surveillance des effets sur la santé liés à la pollution atmosphérique en milieu urbain. Rapport de l'étude InVS.

Saviuc P, Pascal L, Filleul L, et al., (2000). Pollution atmosphérique : une augmentation du risque de décès. *Revue Prat* ; 516 : 2033-8.

Schwartz, J. (1997). Air pollution and hospital admissions for cardiovascular disease in Tucson. *Epidemiology* 8, 371-377.

Spix C, Anderson HR, Schwartz J, (1998). Short term effects of air pollution on hospital admissions of respiratory diseases in Europe : a quantitative summary of APHEA study results. *Arch Environ Health*, 53 : 54-64.

Spix C, Anderson HR, Schwartz J, et al. (1998). Short term effects of air pollution on hospital admissions of respiratory diseases in Europe : a quantitative summary of APHEA study results. *Arch Environ Health*, 53 : 54-64.

Takenaka H; Zhang K, Diaz-Sanchez D, Tien A, Saxon A., (1995). Enhanced human IgE production results from exposure to the aromatic hydrocarbons from diesel exhaust : direct effects on B-cell IgE production. *J. Allergy Clin. Immunol.* 95: 103-115.

Vergu E., Grais R.F., Sarter H., Fagot J.P., Lambert B., Valleron A.J. and Flahault A., (2006). Medication Sales and Syndromic Surveillance, France. *Emerging Infectious Diseases* Vol. 12, No. 3, March 2006.

Zeghoun A, Beaudeau P, Carrat C, Delmas V, Boudhabhay O, Gayon F, et al., (1999). Air pollution and respiratory drug sales in the city of Le Havre, France, 1993–1996. *Environ. Res.* 1999; 81:224–30.

Zmirou D, Schwartz J, Saez M, et al., (1998). Time-series analysis of air pollution and cause-specific mortality. *Epidemiol*, 9:495-503.

Zouir A., Esteve-Turrillas F. A., Morales-Rubio A., Chafik T., Pastor A., and De la Guardia M., (2009). Use of semipermeable membrane devices for assessment of air quality in Tangier (Morocco). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 89, 917–928.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal des travaux de la présente thèse est de répondre au besoin actuel en techniques analytiques d'évaluation de la qualité de l'air adaptées au contexte local et alliant, dans la mesure du possible, faible coût et efficacité, notamment, pour l'analyse de mélanges complexes en polluants atmosphériques contenus dans les fumées générées par l'incinération spontanée des déchets urbains.

Ainsi et compte tenu de l'absence d'un réseau de surveillance de la qualité de l'air, nous avons adopté la technique d'échantillonnage passif comme mode de prélèvement et de concentration des polluants généralement présents à l'état de trace dans l'air. Le choix de ce système d'échantillonnage, a été justifié par le fait que cette méthode permet de disposer, simultanément, d'un grand nombre de points de mesures sur une zone donnée et de ce fait elle a permis la détermination de la distribution spatiale des concentrations d'un polluant donné.

Dans ce sens, deux techniques d'échantillonnage passif ont été utilisées pour l'évaluation de la qualité de l'air de Tanger. La première consiste à appliquer de la méthode de prélèvement passif par adsorption sur Tenax TA contenu dans un tube Radiello® et la deuxième par utilisation des membranes semi-permeables (SPMD).

Les résultats obtenus par application des tubes Radiello pour l'échantillonnage passif des polluants de l'air ont montré l'efficacité du Tenax TA en tant qu'adsorbant pour le piégeage d'une gamme variée de polluants de types hydrocarbures linéaires, aromatiques et aromatiques polycycliques. La détection de ce type de molécules montre que le Tenax peut supporter les températures élevées sans décomposition et confie à cet adsorbant des capacités de fixation plus étendues.

En plus de la gamme plus large de molécules adsorbées par notre dispositif de prélèvement, nous avons montré l'efficacité du protocole d'analyse adopté basé sur une thermodésorption avec cryofocalisation suivie d'une analyse par GC-MS. En effet, la répétabilité et les limites de détection ont été déterminées et ont donné des résultats globalement positifs. Par ailleurs, l'utilisation de la thermodésorption pour l'extraction des composés retenus par le Tenax TA a permis d'éviter l'utilisation des solvants conduisant ainsi à une réduction des coûts et temps d'analyse. Les tests de vérification de l'efficacité du procédé de thermodésorption ont montré également la possibilité d'atteindre des pourcentages de récupérations supérieurs à 97% et ce pour la totalité des composés identifiés. L'ensemble de ces essais sur les différents paramètres analytiques étudiés a amené à la validation de la quantification par cette technique. Enfin, l'exploitation quantitative des résultats a montré que les valeurs obtenues en concentrations de

polluants par échantillonnage passif sur le Tenax TA se situent dans la moyenne de celles annoncées par l'Organisation Mondiale de la Santé pour les polluants atmosphériques dans les zones urbaines européennes, notamment, pour des polluants de type benzène et toluène. Il est à noter, que les niveaux de concentrations des polluants détectés à proximité de la décharge publique demeure relativement élevés. Ces teneurs diminuent comme indiqué par les points de prélèvement situés au fûr et à mesure vers le centre ville. Ceci est dû à l'effet de la dispersion due au vent de l'est, permettant d'atteindre des teneurs inférieures à la limite de détection permise par l'instrumentation disponible.

Ces résultats ont été confirmés par la deuxième étude effectuée dans ce travail et qui consistait à l'utilisation d'un nouveau dispositif d'échantillonnage passif constitué de tubes en polyéthylènes contenant la trioléine comme adsorbant. A travers cette étude, nous avons confirmé, en effet, que ce nouveau dispositif permet une meilleure estimation de la pollution de l'air par les composés organiques de types BTEX et HAP. Rappelons que dans cette étude, nous avons utilisé des tubes SPMD de longueur dix fois inférieure aux SPMD standard. Les résultats obtenus sont analogues à ceux obtenus en employant d'autres échantillonneurs passifs mais avec un coût considérablement réduit. Au cours de cette étude nous avons expérimenté également de nouvelles techniques d'extraction et d'analyse des BTEX, des HAP et des PCB. Ces méthodes, considérées comme des technologies « vertes », ont donné d'excellents résultats. En effet, la méthode d'extraction assistée par micro-ondes (MAE) a permis l'extraction de tous les composés recherchés avec des rendements d'extractions comparables au procédé de référence (dialyse) mais avec réduction considérable de temps et de solvants employés. De même, l'analyse directe des BTEX selon la technique dite « headspace ; HS » et sans traitement préalable des échantillons a permis d'éviter totalement l'utilisation de solvants d'extraction et par conséquent de réduire le coût d'analyse de ces composés. Au vu des résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'utilisation des membranes SPMD comme moyen d'échantillonnage passif et de concentration des polluants s'avère utile pour l'évaluation de la qualité de l'air.

Dans la deuxième partie de cette thèse nous avons cherché à utiliser le degré de contamination du sol de Tanger comme indicateur de pollution pouvant servir à estimer le potentiel de son utilisation en tant qu'échantillonneur passif des polluants organiques. Dans un premier temps, la procédure analytique a été basée, d'une part, sur l'extraction des HAP et des PCB par MAE et purification par GPC et d'autre part sur l'analyse directe des BTEX par HS a été également optimisée et validée. Ensuite, différents tests de vérification du dispositif d'analyse ont été effectués dans le but de s'assurer de son adaptation à l'analyse de ces composés. Ceci a

permis la détermination des différents paramètres analytiques de la procédure adoptée conduisant à une bonne sélectivité des composés analysés, une élimination des pics interférents et une sensibilité satisfaisante pour la détection des polluants présents à l'état de traces dans le sol. Les résultats d'analyses ont montré que le sol de Tanger n'est pas contaminé par les BTEX, les HAP et les PCB et ne constitue pas donc un danger pour l'homme et sur l'écosystème terrestre.

La dernière partie de cette thèse a été consacrée à une approche épidémiologique originale basée sur l'évaluation du risque relatif à la pollution de l'air grâce aux séries temporelles des ventes de bronchodilatateurs dans deux zones géographiques, l'une est fortement exposée à la pollution atmosphérique et l'autre non exposée et prise comme témoin. Les résultats obtenus dans cette étude ont permis de suggérer une relation cause à effet vraisemblable entre la pollution de l'air et les ventes de médicaments à visée respiratoire. Les résultats obtenus ont montré que le fait de vivre à Tanger augmente de 17% le risque d'affections respiratoires par rapport à Asila. Toutefois, ce risque n'est uniforme ni dans l'espace, puisqu'il est 56% plus important dans le quartier Majd (exposé à la pollution) que dans le quartier Tanja Balia (protégé de la pollution); ni dans le temps puisqu'il est positivement corrélé avec le taux d'humidité et négativement corrélé avec la température.

A l'issue des travaux menés dans le cadre de cette thèse, nous citons quelques perspectives qui peuvent être réalisées à court et à moyen terme :

- Tout d'abord, les travaux réalisés dans le cadre de la présente thèse ont permis d'apporter de nombreuses informations en relation avec la pollution de l'environnement, en particulier l'état de la qualité de l'air et du sol de Tanger. Il semble donc intéressant d'exploiter cette expérience dans l'évaluation de la qualité de l'air des autres villes marocaines qui souffrent du même problème de la pollution de l'air en particulier Casablanca et Mohammedia.
- Il serait aussi intéressant d'étudier la possibilité d'utiliser la technique d'échantillonnage passif pour l'évaluation de l'exposition professionnelle aux polluants organiques volatils surtout en milieu industriel.
- Dans le même sens, nous proposons d'utiliser cette méthode pour l'évaluation de l'effet des fumées d'incinération des déchets solides sur les chiffonniers travaillant dans les décharges non contrôlées.

- Il est aussi envisageable d'étudier l'adéquation des valeurs des débits d'échantillonnage permettant le passage de l'échelle semi-quantitative à l'échelle quantitative des autres composés identifiés. Nous proposons également d'examiner, dans des chambres expérimentales d'exposition, les effets spécifiques et combinés des différents facteurs pouvant influencer sur ces débits d'échantillonnage (durée d'exposition, niveau de concentration, température, humidité et vitesse de vent). Il est à signaler que ces essais ont été initiés en collaboration avec le laboratoire Exporair (France) et qui ne sont pas encore achevés.
- Aussi, pour ce type d'échantillonnage passif par tubes Radiello, nous avons utilisé un seul adsorbant qui est le Tenax TA, il serait intéressant d'étudier la possibilité d'utiliser d'autres adsorbants. Dans le même ordre d'idée, nous suggérons d'utiliser des échantillonneurs multi-adsorbants afin d'élargir la gamme de composés prélevés.
- La technique SPMD est très prometteuse, mais elle doit être encore largement améliorée. A cet égard, nous proposons d'évaluer la capacité des huiles d'olive à remplacer la trioléine employée pour adsorber les polluants organiques hydrophobes.
- En ce qui concerne l'étude épidémiologique, une période beaucoup plus longue ainsi qu'une augmentation du nombre de sites étudiés permettrait d'approfondir cette analyse déjà intéressante. Il semble intéressant d'examiner cette approche épidémiologique en exploitant d'autres données sanitaires à savoir celles relatives aux affections cardiovasculaires.

ANNEXE

Use of semipermeable membrane devices for assessment of air quality in Tangier (Morocco)

Abdelali Zouir^{ab}, Francesc A. Esteve-Turrillas^a, Ángel Morales-Rubio^a,
Tarik Chafik^b, Agustín Pastor^a and Miguel de la Guardia^{a*}

^aDepartment of Analytical Chemistry, University of Valencia, Valencia, Spain;

^bLaboratoire de Génie Chimique et Valorisation des Ressources, Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Université Abdelmalek Essaadi, Tanger, Maroc

(Received 29 July 2008; final version received 16 December 2008)

Semipermeable membrane devices (SPMDs) have been used for the evaluation of the contamination of air in both the urban and the industrial area in Tangier (Morocco). Benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX), 12 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and seven polychlorinated biphenyls (PCBs) were monitored with SPMDs, deployed in six different sites, and determined by using a microwave-assisted extraction with gel permeation chromatography (GPC) clean up for PAHs and PCBs determination; and a head-space direct measurement for BTEX. Gas chromatography with mass spectrometry detection was employed for the identification and quantification of the aforementioned pollutants. From the obtained results, it can be seen that the urban waste deposit and the industrial area of Moghogha present the highest concentrations of BTEX and PAHs, but significantly do not contribute to the contamination of air in the Tangier urban area. PCBs were not found in any of the sampled sites.

Keywords: SPMDs; BTEX; PAHs; PCBs; air contamination; passive sampling

1. Introduction

Benzene, toluene, ethylbenzene and the *ortho*, *meta* and *para*-xylene isomers, so-called BTEX, are organic contaminants emitted into atmosphere from natural and anthropogenic sources and combustion processes of wood, gasoline and fuels [1]. Hence, the urban traffic is considered one of the most important BTEX sources [2], but also their concentration can be increased as a result of solid waste burning practices.

Benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes compounds may be analysed in air by using active and passive sampling systems. Most of the contamination studies are based on active sampling by using adsorption tubes with several solid phases as activated charcoal, graphitised carbon or Tenax [3–5]. In the case of passive sampling, devices such as 3M-OVM (Organic Vapours Monitor) [6] or Radiello diffusive samplers [7] can be employed.

Recently, our group has developed a passive sampler for BTEX compounds based on the use of semipermeable membrane devices (SPMD) with BTEX measurement based on head-space (HS) injections in a gas chromatographic system [8].

*Corresponding author. Email: miguel.delaguardia@uv.es

On the other hand, polychlorinated biphenyls (PCBs) are common persistent pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are typical products obtained by the combustion of organic matter which can drastically affect the quality of air [9]. PAHs and PCBs have been commonly sampled in air by using several passive samplers as: polyurethane foam disks, XAD resin samplers, polymer-coated glass samplers or solid phase micro-extraction fibres [10,11]. SPMDs have also been used for the determination of PAHs and PCBs in air, and there are some published models in the literature which permit the correlation between amounts of the contaminants found in SPMDs deployed and the corresponding concentrations in the air of sampling sites [12,13].

Semipermeable membrane devices are made of a low-density polyethylene (LDPE) layflat tube, 70–90 μm wall thickness, filled with high-purity triolein and sealed [14]. Random thermal motions of the LDPE polymer chains form small cavities which allow the diffusion of small hydrophobic pollutants. Triolein is employed to fill the SPMDs because it can dissolve non-polar compounds and because of the similarities between triolein-water and octanol-water partition coefficients [15]. The aforementioned devices provide a low-cost tool to measure the quality of air.

Tangier is a city of 700,000 population, located at the western entrance of the strait of Gibraltar with a big industrial area and an open air solid waste deposit is allocated 5 km far from the city in the south east area where waste is frequently burned (see Figure 1 for details). In addition, the city suffers intense traffic and industrial activities that may harmfully affect air quality. This issue has been addressed in a recent study dedicated to the determination of spatial distribution of major identified air pollutants using passive sampling with Tenax TA inserted into Radiello diffusive tube, followed by a thermal desorption determination and cryo-concentration.

In this study a novel approach, based on the use of inexpensive SPMDs, has been employed for the evaluation of the concentration of BTEX, 12 PAHs (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(k)fluoranthene and benzo(a)pyrene) and seven PCB congener indicators (28, 52, 101, 118, 153, 138 and 180). For BTEX determination, a direct treatment of SPMDs in HS-gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS) has been used. However for PAHs and PCBs, SPMDs were previously treated in a microwave oven to do the extraction of analytes and obtained extracts were fractioned by gel permeation chromatography (GPC) using dichloromethane. The collected fractions were evaporated and reconstituted in isooctane and thus analysed by GC-MS detection. Correlation of detected contaminant amounts with their concentration in air has been done based on previously established models for concerned molecules uptake during sampling.

2. Experimental

2.1 Apparatus and reagents

A Finnigan (Waltham, MS, USA) Trace gas chromatograph equipped with a low bleed Zebron (Newport Beach, CA, USA) ZB-5MS capillary column (30 m $\times$ 0.32 mm, 0.25 μm) and a Finnigan Polaris Q ion trap mass spectrometer were used for BTEX, PAHs and PCBs determinations. Direct analysis of BTEX accumulated in SPMDs was performed with the use of a HS2000 HS injector from Finnigan.

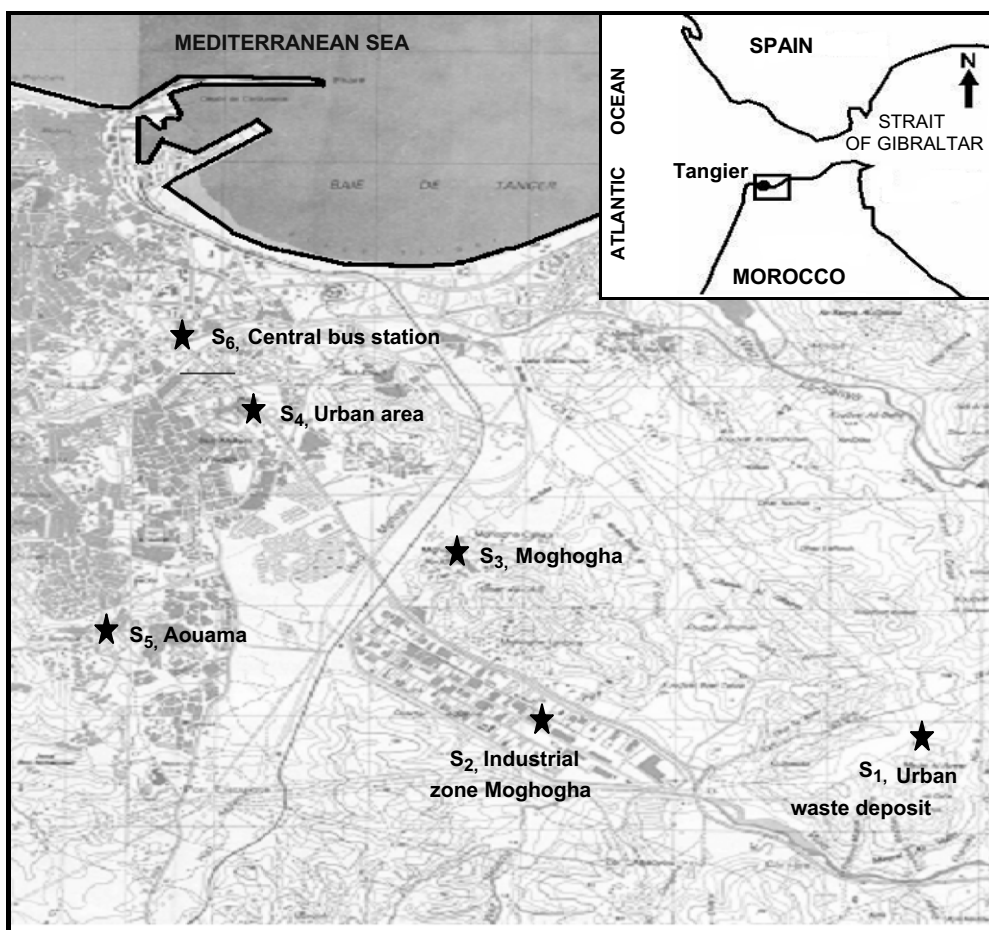


Figure 1. Localisation of sampling sites in Tangier area.

A Milestone Ethos SEL microwave laboratory systems (Sorisole, Italy) was employed for microwave-assisted extraction (MAE) of PAHs and PCBs in SPMDs.

Clean up of PAH and PCB extracts was carried out using a Hewlett–Packard HP1050 (Palo Alto, CA, USA) liquid chromatograph and two Envirolgel GPC columns (19 × 150 mm and 19 × 300 mm), employing UV detection at 254 nm and dichloromethane as mobile phase.

Low-density polyethylene layflat tubing, 2.9 cm wide, was obtained from Garciplast (Barcelona, Spain). Triolein 99% was obtained from Sigma Chemicals Co. (St. Louis, MO, USA). A Rovebloc sealer (Barcelona, Spain) was employed to heat-seal the membranes.

Pure solid of naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(k)fluoranthene and benzo(a)pyrene were provided by Sigma-Aldrich (Madrid, Spain) and PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138 and 180 solutions were obtained from Dr Ehrenstorfer

(Augbsburg, Germany). Isooctane was employed as solvent in the preparation of PAHs and PCBs calibration curve, with a $50\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ of PCB-209 employed as internal standard.

Benzene, toluene, ethylbenzene, *o*-xylene, *m*-xylene, *p*-xylene, decane, acetone, hexane, dichloromethane and isooctane solvents were obtained from Scharlau (Barcelona, Spain) and Fluka (Steinheim, Germany). Decane was employed as solvent in the preparation of BTEX calibration curve, in order to avoid an excessive evaporation during the HS determination.

2.2 SPMD preparation

Low-density polyethylene layflat tubing was cut into segments of 11 cm and one end was heat-sealed, then 0.1 mL triolein was introduced into the membrane, squeezing to form a continuous film, and finally the other end was also heat-sealed (effective length of 10 cm).

The SPMDs were wrapped in separate aluminum foils and stored in a closed vessel at -20°C , to avoid contamination before in-field deployment.

In order to estimate the recovery of the studied compounds from SPMDs, a small number of membranes were spiked with $5\text{ }\mu\text{L}$ PCBs and PAHs standard solution or BTEX standard solution in decane. The standard solution was directly introduced inside the SPMD by using a $10\text{ }\mu\text{L}$ glass syringe and the hole was then heat-sealed. After that, spiked SPMDs were treated in the same way than the deployed ones in the area of study.

2.3 Sampling

As indicated in Figure 1, sampling was conducted in Tangier area at six sites (S1, urban waste deposit; S2, industrial zone of Moghogha; S3, Moghogha area; S4, urban area; S5, Aouama urban area and S6, Central bus station). These sites are situated at different distances from the Tangier city centre, industrial area and solid waste deposit.

The SPMDs were deployed 2 m above the ground in the shade in order to avoid unknown effects caused by direct sunlight or rain. Sampling was carried out during 7 days, in October 2007, with a mean ambient air temperature range from 16°C to 23°C .

After the exposure period, the SPMDs were conveniently closed and stored under refrigeration at -20°C . SPMDs were transported in hermetic tubes to avoid possible contaminations during transport and storage before and after sampling. SPMD field blanks were also measured to confirm the absence of contamination.

2.4 GC-MS determination of PCBs and PAHs

Exposed SPMDs were softly cleaned with a paper tissue to eliminate dust particles and then introduced in 100 mL Teflon reactors with 30 mL acetone:hexane (1:1 v/v) and 0.5 mL internal standard were added. Reactors were closed and irradiated with a 500 W power output, till 90°C for 10 min and this temperature was held for 10 additional minutes. After cooling, reactors were opened and a second extraction with 30 mL fresh acetone:hexane mixture was performed [16]. For each sample, both extracts were mixed and evaporated in a rotatory evaporator and finally reconstituted in 2.5 mL dichloromethane. Extract was filtered with $22\text{ }\mu\text{m}$ PTFE filter and 2 mL were injected

Table 1. Retention time (RT), detector parameters and LOD values for the analysis of BTEX, PCBs and PAHs retained in SPMDs.

Class ^a	Compound	RT (min)	Measurement ions (<i>m/z</i>)	LOD (ng SPMD ⁻¹)
BTEX	Benzene	2.2	77 + 78	1
	Toluene	3.8	91 + 92	1
	Ethylbenzene	6.7	91 + 106	0.5
	<i>m</i> -Xylene	7.1	91 + 106	0.5
	<i>p</i> -Xylene	7.2	91 + 106	0.5
	<i>o</i> -Xylene	8.5	91 + 106	0.5
PCB	PCB 28	11.4	256 (1.40) ^b → 186	5
	PCB 52	12.6	292 (1.35) ^b → 220 + 222	5
	PCB 101	15.6	326 (1.50) ^b → 254 + 256	5
	PCB 118	17.9	326 (1.50) ^b → 254 + 256	5
	PCB 153	18.7	360 (1.40) ^b → 288 + 290	5
	PCB 138	19.6	360 (1.40) ^b → 288 + 290	5
	PCB 180	22.1	394 (1.40) ^b → 322 + 324	5
PAH	Naphthalene (Nap)	7.5	128	15
	Acenaphthylene (Acy)	14.6	152	15
	Acenaphthene (Ace)	14.8	153 + 154	15
	Fluorene (Flo)	17.6	165 + 166	15
	Phenanthrene (Phe)	22.3	178	15
	Anthracene (Ant)	22.4	178	15
	Fluoranthene (Flu)	27.3	202	15
	Pyrene (Pyr)	28.1	201 + 202	15
	Benzo(a)anthracene (BaA)	34.0	228	15
	Chrysene (Chr)	34.0	228	15
	Benzo(k)fluoranthene (BkF)	38.6	252	15
	Benzo(a)pyrene (BaP)	39.7	252	15

Notes: ^aEach class of pollutant was measured under different chromatographic conditions.

^bPrecursor ion and excitation energy for PCBs tandem mass analysis.

in the GPC system, with a flow rate of 5 mL min⁻¹ dichloromethane, and the fraction from 15 to 19 min was collected. The clean extract was evaporated in a rotary evaporator and finally dissolved in 0.5 mL isooctane.

A volume of 1 µL of extract was injected in the GC-MS in splitless mode at 300°C, employing Helium as carrier with a constant flow of 1 mL min⁻¹. Oven temperature program for PAHs was 80°C held for 1 min, increased at a rate of 5°C min⁻¹ up to 280°C and finally held for 5 min. Oven temperature programme for PCBs was 110°C held for 1 min, increased at a rate of 15°C min⁻¹ up to 150°C and at a second rate of 5°C min⁻¹ up to 280°C, and finally held for 5 min. The transfer line and source temperature were 280°C and 250°C, respectively. Detector parameters employed for full scan acquisition of PAHs [17] and tandem mass acquisition of PCBs [18] are shown in Table 1. Calibration curves were prepared in isooctane from 50 to 1000 µg L⁻¹ for PAHs and from 1 to 200 µg L⁻¹ for PCBs.

2.5 HS-GC-MS determination of BTEX

Semipermeable membrane devices were rolled, placed inside 10 mL HS vials and capped hermetically. BTEX HS vapourisation was carried out at 150°C for 20 min.

Syringe temperature was also set at 150°C. A volume of 2 mL HS fraction was injected in the GC-MS in split mode (1 : 10) at 200°C, employing Helium as carrier gas in constant flow mode at 1 mL min⁻¹. The oven temperature programme was 40°C, held for 10 min, increased at a rate of 20°C min⁻¹ up to 200°C, and finally held for 2 min. The transfer line and source temperatures were 300°C and 250°C, respectively. A mass scanning range from 75 to 110 *m/z* was used for full scan acquisitions. Detector parameters employed for full scan acquisitions of BTEX are shown in Table 1 [1].

Calibration curves were prepared with SPMD spiked with 5 µL of the corresponding BTEX standard. A calibration curve set from 10 to 10,000 ng SPMD⁻¹ was used to evaluate the BTEX concentration in unknown samples.

3. Results and discussion

3.1 *Experimental conditions and analytical parameters*

The reference procedure for the extraction of pollutants from SPMDs consists of a dialysis with large volumes of organic solvents (100–900 mL), during long times (6–48 h) [14]. However, based on our group experience, an alternative method, based on MAE has been proposed for the extraction of PAH and PCB compounds from SPMDs [16], with a considerable reduction of analysis time (9 min), organic solvent consumption (100 mL) and waste generation, being a rapid and more environmentally friendly methodology than classical dialysis. Polyethylene oligomers and triolein impurities, also extracted by MAE procedure, can be easily removed from the extract by the use of GPC, that separates PAH and PCBs molecules from the coextracted matrix materials.

Figure 2 shows the chromatograms obtained, at the end of the aforementioned process, for sample S1, a SPMD blank and a standard containing 750 µg L⁻¹ of each one of the assayed PAHs. As it can be seen, wide peaks were obtained for benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(k)fluoranthene and benzo(a)pyrene which indicate a bad performance state of the employed column, probably due to its intensive use.

Recently, a rapid and fully-automated procedure was developed for the direct determination of BTEX compounds from SPMDs by using a HS injector [8]. This methodology, free from any kind of sample pre-treatment, avoids completely the use of solvents and reduces possible contaminations during the analytical procedure.

As an example of the quality of data available from the aforementioned methodology, Figure 3 shows the chromatograms obtained for a blank, a standard of 50 ng BTEX SPMD⁻¹ and for sample S1.

Both methodologies, MAE and HS, have been commonly used by our group during past years, with excellent results. So, the employed methodology is completely useful and analytical parameters such as: pollutant recoveries, limit of detection (LOD), repeatability, reproducibility or linear range are regularly checked.

3.2 *Amounts of pollutants found in SPMDs*

Two SPMDs were deployed in each sampling site to be analysed by both procedures, HS-GC-MS for BTEX determinations and GC-MS after MAE for the determination of PCBs and PAHs. Table 2 shows the amounts of studied pollutants found in each SPMD. PCB compounds evaluated in this study were below LOD.

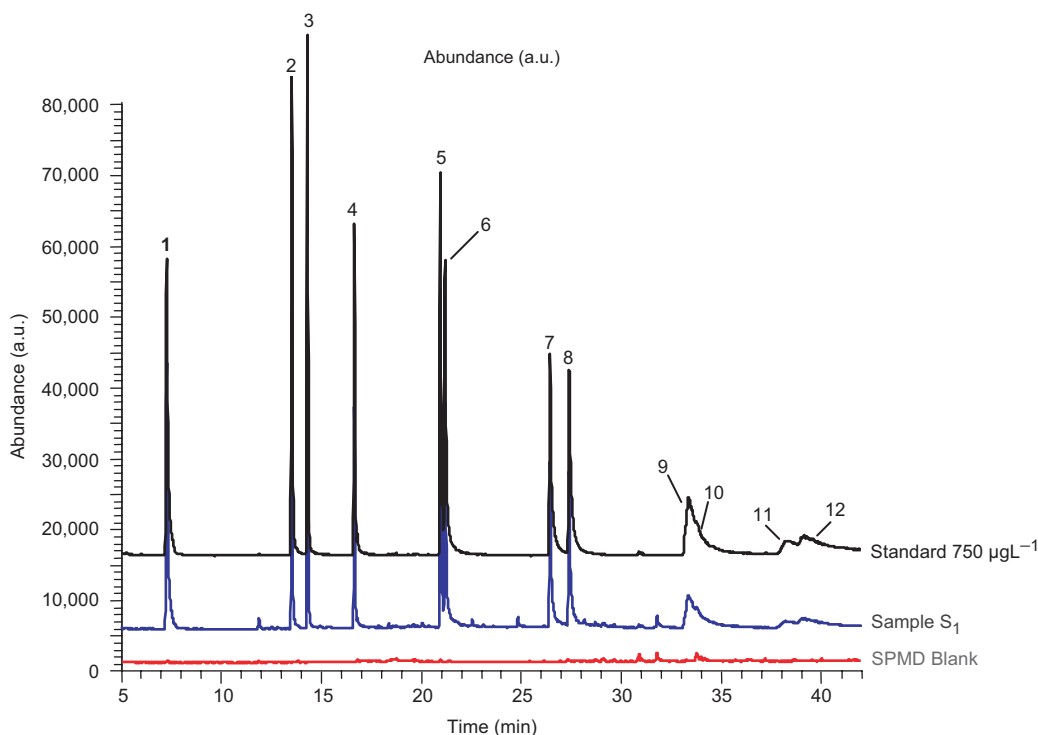


Figure 2. GC-MS chromatograms of sample S₁, 750 µg L⁻¹ PAHs standard and SPMD blank. Note: Naphthalene (1), Acenaphthylene (2), Acenaphthene (3), Fluorene (4), Phenanthrene (5), Anthracene (6), Fluoranthene (7), Pyrene (8), Benzo(a)anthracene (9), Chrysene (10), Benzo(k)fluoranthene (11), Benzo(a)pyrene (12).

Regarding PAHs, it can be seen that sample S₁ (urban waste deposit) and S₂ (Moghogha industrial area) were deployed in the most contaminated sites, with PAH amounts found higher than 400 ng for several compounds. On the other hand, sampling sites S₅ and S₆ were less contaminated, with only four and six PAHs, respectively, at concentrations higher than LOD values and amounts found ranging from 14 to 241 ng.

In the case of BTEX contamination, samples S₁ and S₂ were also deployed in the most contaminated sites with amounts absorbed by SPMDs from 10 to 67 ng and samples S₅ and S₆ evidenced the lowest contamination levels, free from benzene and with the lowest values of toluene and ethylbenzene.

3.3 Correlation of the measured amounts of pollutants with their concentration in air

The uptake of pollutants from air during sampling with SPMDs is initially linear over time, then moves into a curvilinear stage, and finally can approach equilibrium, as it has been evidenced by previous studies [19].

The equilibrium time for BTEX and the more volatile PAHs is so fast (<1 day), while for the rest of compounds equilibrium can be reached after several weeks [8,13]. In the present work, SPMDs were deployed for 7 days. So, an equilibrium model will

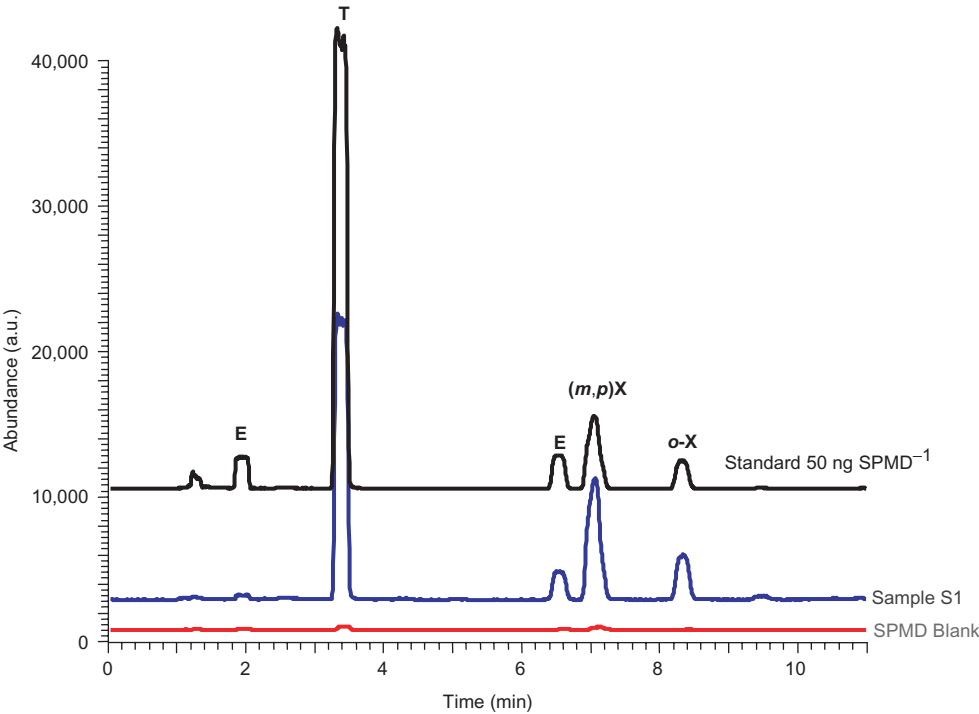


Figure 3. HS-GC-MS chromatogram of sample S1, SPMD standard spiked with 50 ng BTEX and SPMD blank.

Table 2. Amounts of pollutants determined in SPMDs deployed in six sampling sites in Tangier.

Compound	Amount of pollutants (ng SPMD ⁻¹)					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Benzene	17	10	6	3	— ^a	— ^a
Toluene	49	40	25	16	13	11
Ethylbenzene	53	25	17	15	12	13
(m,p)-Xylene	67	65	43	29	26	37
o-Xylene	55	54	19	15	19	37
Nap	651	619	280	173	241	92
Acy	492	164	38	31	— ^a	— ^a
Ace	486	124	91	54	28	15
Flo	55	305	178	112	67	15
Phe	559	528	345	164	201	35
Ant	446	244	127	137	— ^a	— ^a
Flu	420	388	262	251	— ^a	16
Pyr	354	237	118	205	— ^a	28
BaA + Chr	238	212	68	118	— ^a	— ^a
BkF	43	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
BaP	55	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a

Note: ^aLess than the LOD (see Table 1 for details).

Table 3. Calibration parameters employed for BTEX (equilibrium model) [8] and PAHs (lineal model) [13] to relate the amount of contaminants retained in the SPMDs and their time-weighted average concentration in air.

Compound	K_{SA} (m ³)	Compound	$R_{S,1m}$ SPMD (m ³ d ⁻¹)
Benzene	0.20×10^{-3}	Nap	— ^a
Toluene	0.55×10^{-3}	Acy	— ^a
Ethylbenzene	1.05×10^{-3}	Ace	— ^a
<i>m</i> -Xylene	1.21×10^{-3}	Flo	1.8
<i>p</i> -Xylene	1.21×10^{-3}	Phe	4.4
<i>o</i> -Xylene	1.35×10^{-3}	Ant	4.1
		Flu	4.5
		Pyr	2.0
		BaA	4.1
		Chr	6.1
		BkF	2.1
		BaP	0.6

Note: ^a R_s values were not found in the literature for these compounds.

be performed for sampling of BTEX compounds that have reached the equilibrium and a lineal model for the sampling of PAHs that are still in a lineal uptake. PCB amounts found were lower than LOD values and no correlation to concentration in air could be done.

Sampling rate values for PAHs were obtained from Bartkow *et al.* [13], and SPMD-air distribution factors for BTEX were obtained from our previous study [8]. Table 3 shows the corresponding parameters of these calibration models. In this study we have employed 10 cm devices, 10 times shorter than standard SPMDs. So, the R_s values employed to calculate PAH concentration in air are 10 times lower than those used in the 1 m long SPMDs.

Correlation between the pollutant amount found in SPMDs and the time-weighted average concentration of pollutant in air is shown in Equation (1) for an equilibrium model for BTEX uptake and in Equation (2) a lineal model for PAHs uptake is shown.

$$C_{AIR} = N_{SPMD}/K_{SA} \quad (1)$$

$$C_{AIR} = N_{SPMD}/R_s t \quad (2)$$

where C_{AIR} (ng m⁻³) is the concentration of BTEX or PAH in vapour phase in the air; N_{SPMD} (ng) is the BTEX or PAH amount retained in the SPMD; K_{SA} (m³) is the SPMD-air distribution factor for 10 cm SPMDs; R_s (m³ day⁻¹) is the sampling rate in non-equilibrium conditions for 10 cm SPMDs and t (days) is the exposure time.

Table 4 shows the air concentration of BTEX and PAH compounds in the selected sampling sites. These values were calculated by using sampling data from Table 2, calibration parameters from Table 3, and Equations (1) and (2).

World Health Organisation [20] established that there is no safe limit for benzene, but the mean ambient air concentrations of benzene and toluene in urban areas are

Table 4. Air concentration of pollutants determined in six sampling sites in Tangier.

BTEX	Air concentration ^a ($\mu\text{g m}^{-3}$)						
	LOD	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Benzene	2.0	87.5	52.0	31.1	17.4	— ^b	— ^b
Toluene	1.0	90.4	73.8	45.1	29.1	23.4	20.2
Ethylbenzene	0.5	50.6	23.5	15.9	14.6	11.1	12.4
(<i>m</i> + <i>p</i>)-Xylene	0.4	55.1	53.8	35.6	24.2	21.8	30.9
<i>o</i> -Xylene	0.4	40.8	39.7	13.9	10.7	14.0	27.2
PAHs	Air concentration ^a (ng m^{-3})						
	LOD	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Flo	1.2	40.1	24.3	14.2	8.9	5.3	1.2
Phe	0.5	18.2	17.2	11.2	5.4	6.5	1.2
Ant	0.5	15.6	8.5	4.5	4.8	— ^b	— ^b
Flu	0.5	13.3	12.3	8.3	8.0	— ^b	0.5
Pyr	1.1	25.3	17.0	8.5	14.7	— ^b	2.0
BaA + Chr	0.5	6.7	6.0	1.9	3.3	— ^b	— ^b
BkF	0.4	2.9	— ^b	— ^b	— ^b	— ^b	— ^b
BaP	1.2	13.2	— ^b	— ^b	— ^b	— ^b	— ^b

Notes: ^aTo obtain the reported data, values shown in Table 2 and parameters indicated in Table 3 were used.

^bLess than the limit of detection.

about 5–20 and 5–150 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively. The European Union Directive 2000/69/EC recommends an annual mean concentration of 5 $\mu\text{g m}^{-3}$ benzene [21].

We can conclude that BTEX contamination of the industrial area (S1, S2 and S3) does not affect the air quality of the city of Tangier, with benzene concentrations lower than 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ and for toluene lower than 30 $\mu\text{g m}^{-3}$, probably due to the dispersion effect of the characteristic intensive wind in the strait of Gibraltar.

There are no European air quality guidelines for PCBs and PAHs, because direct inhalation exposures constitute a small proportion of the total exposure, if we compare with daily intake of food [21]. However, the annual mean concentration of BaP, used as an indicator of PAH emissions from combustion processes, in European urban areas is in the range 1–10 ng m^{-3} , being less than 1 ng m^{-3} in rural areas [20]. Hence, as shown in Table 4, the PAHs contamination in the sampling site S1 slightly exceeds the mean concentrations indicated by the WHO, with a concentration of 13.2 ng m^{-3} BaP in air. However, in the rest of sampling sites, the BaP concentration was less than the LOD, in all the cases. So, it can be concluded that the amount of BaP found in the sampling of the urban waste deposit does not contribute significantly to the global contamination of Tangier's air by PAHs.

4. Conclusion

The use of SPMD passive samplers has been useful for the evaluation of the contamination of air in the urban and industrial areas in Tangier (Morocco). It has been confirmed that the information obtained by using SPMD samplers can provide a good estimation of BTEX and PAH compounds in air.

We can conclude from the results obtained in this study that the industrial area close to Tangier does not significantly contribute to the contamination of urban air, with concentration levels of BTEX and PAH indicators similar to the mean ambient air concentrations in Europe shown by WHO.

Results obtained agree completely with those obtained in June 2007 in the same area by using Radiello diffusive samplers. In the previous study, it was also concluded that near to the industrial area the contamination levels are rather high (with total concentrations of BTEX, expressed in carbon equivalents, of $152.1 \mu\text{g m}^{-3}$ in sampling site 1 and $101.7 \mu\text{g m}^{-3}$ in site 2), but due to the east wind the contamination is reduced when pollutants reach the Tangier city by dilution (till a level of $39.4 \mu\text{g m}^{-3}$ carbon equivalents in site 5). Therefore, it finally confirms that SPMDs can be employed for the sampling of pollutants in air, with results analogous than other sampling devices, with a considerable reduction of the costs.

Acknowledgements

Authors acknowledge the financial support of Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI A/6023/06) and Universitat de Valencia (Acció Especial UV-AE-20070213). F.A. Esteve-Turrillas also acknowledges the financial support of the Generalitat Valenciana (APOSTD/07).

References

- [1] F.A. Esteve-Turrillas, S. Armenta, S. Garrigues, A. Pastor, and M. de la Guardia, *Anal. Chim. Acta* **587**, 89 (2007).
- [2] A.L. Hinwood, C. Rodriguez, T. Runnion, D. Farrar, F. Murray, A. Horton, D. Glass, V. Sheppard, J.W. Edwards, L. Denison, T. Whitworth, C. Eiser, M. Bulsara, R.W. Gillett, J. Powell, S. Lawson, I. Weeks, and I. Galbally, *Chemosphere* **66**, 533 (2007).
- [3] M.R. Ras-Mallorqui, R.M. Marce-Recasens, and F. Borrull-Ballarín, *Talanta* **72**, 941 (2007).
- [4] E.M. Martins, G. Arbilla, G.F. Bauerfeldt, and M. de Paula, *Chemosphere* **67**, 2096 (2007).
- [5] M.I. Khoder, *Atmos. Environ.* **41**, 554 (2007).
- [6] P. Schneider, G. Lorinci, I.L. Gebefugi, J. Heinrich, A. Kettrup, and H. Wichmann, *J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol.* **9**, 282 (1999).
- [7] P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. de Gennaro, and M. de Rienzo, *Atmos. Environ.* **39**, 1347 (2005).
- [8] F.A. Esteve-Turrillas, A. Pastor, and M. de la Guardia, *Anal. Chim. Acta* **593**, 108 (2007).
- [9] G. Mininni, A. Sbrilli, C.M. Braguglia, E. Guerriero, D. Marani, and M. Rotatori, *Atmos. Environ.* **41**, 8527 (2007).
- [10] M. Mari, M. Schuhmacher, J. Feliubadaló, and J.L. Domingo, *Chemosphere* **70**, 1637 (2008).
- [11] S.D. Choi, S.Y. Baek, and Y.S. Chang, *Atmos. Environ.* **41**, 6255 (2007).
- [12] M. Shoeib and T. Harner, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 4142 (2002).
- [13] M.E. Bartkow, J.N. Huckins, and J.F. Müller, *Atmos. Environ.* **38**, 5983 (2004).
- [14] F.A. Esteve-Turrillas, V. Yusà, A. Pastor, and M. de la Guardia, *Talanta* **74**, 443 (2008).
- [15] F.A. Esteve-Turrillas, A. Pastor, V. Yusà, and M. de la Guardia, *TrAC-Trend. Anal. Chem.* **26**, 703 (2007).
- [16] V. Yusà, A. Pastor, and M. de la Guardia, *Anal. Chim. Acta* **540**, 355 (2005).
- [17] V. Yusà, G. Quintas, O. Pardo, A. Pastor, and M. de la Guardia, *Talanta* **69**, 807 (2006).
- [18] F.A. Esteve-Turrillas, E. Caupos, I. Llorca, A. Pastor, and M. de la Guardia, *J. Agric. Food Chem.* **56**, 1797 (2008).

- [19] M.E. Bartkow, K. Booij, K.E. Kennedy, J.F. Müller, and D.W. Hawker, *Chemosphere* **60**, 170 (2005).
- [20] World Health Organization, 2000. Air Quality Guidelines for Europe, European Series 91. Copenhagen, Denmark: World Health Authority Regional Publications. ISSN 0378-2255. (2000).
- [21] European Parliament and Council Directive 2000/69/EC (13/12/2000), Official J. L, **313**, 12 (2000).

Evaluation of the Soil Contamination of Tangier (Morocco) by the Determination of BTEX, PCBs, and PAHs

ABDELALI ZOUIR,^{1,2} FRANCESC A. ESTEVE-TURRILLAS,¹
TARIK CHAFIK,² ÁNGEL MORALES-RUBIO,¹
AND MIGUEL DE LA GUARDIA¹

¹Analytical Chemistry Department, University of Valencia, Valencia, Spain

²Laboratoire de Génie Chimique et Valorisation des Ressources,
Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Université Abdelmalek
Essaadi, Tangier, Morocco

Benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX), twelve polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and seven polychlorinated biphenyls (PCBs), were selected as pollutants to evaluate the contamination of soils in the urban and industrial areas of Tangier (Morocco). PAHs and PCBs were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) after a microwave-assisted extraction (MAE) and gel permeation chromatography (GPC) clean-up. BTEX were directly determined by head-space GC-MS. Results obtained in this study show the presence of high levels of BTEX and PAHs in the soil near the urban waste deposit. However, the analysis of pollutants in the other sampling sites provided comprehensive evidence that soils of Tangier city are not contaminated.

Keywords BTEX, GC-MS, GPC, head-space, MAE, PAHs, PCBs, soil

1. Introduction

Soil can act as a passive sampler of the global contamination of an area and it can accumulate nonpolar compounds coming from the air, the water, and the rain. Thus, the determination of pollutants in soils is a clear indication of their state and could be employed as a first approach for environmental diagnoses.

Benzene, toluene, ethylbenzene, and the ortho, metha, and para xylenes (BTEX) are widely distributed in the environment due to natural and anthropogenic sources, which comprise domestic and industrial wastes, biomass and wood burning, incomplete fuel oil combustion, and urban runoff (Esteve-Turrillas et al., 2007).

The determination of BTEX in soil has usually been carried out after the extraction of these compounds with high amounts of organic solvents (Iturbe et al., 2005). Nowadays, environmentally friendly alternatives, based on the use of a head-space injection and gas chromatography (HS-GC) (Pérez-Pavón et al., 2006), or direct head-space mass

Address correspondence to Miguel de la Guardia, Analytical Chemistry Department, University of Valencia, Edificio Jeroni Muñoz, 50 Dr. Moliner, 46100 Burjassot, Valencia, Spain. E-mail: Miguel.delaguardia@uv.es

spectrometry (HS-MS) (Esteve-Turrillas et al., 2007) determinations, have been proposed to reduce solvent consumption, waste generation, and time of analysis, according with the basic principles of green analytical chemistry (Armenta et al., 2008).

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are pollutant compounds of both natural and anthropogenic origin, and their toxicity is related to their chemical structure.

Polychlorinated biphenyls (PCBs) include around 209 compounds. However, habitually, seven indicator congeners are measured for environmental studies. PCBs have been widely used for industrial purposes and nowadays are ubiquitous contaminants due to their physical and chemical stability. Additionally, the high hydrophobicity of PCBs promotes their rapid accumulation in sediment or soil.

PCB and PAH residues can be extracted from soils by using several methodologies, such as Soxhlett (Mater et al., 2006), sonication, accelerated solvent (Wyrzykowska et al., 2007), or microwave-assisted (MAE) extractions (Pastor et al., 1997). The obtained extracts could have high concentrations of many soil matrix compounds and thus an intensive clean-up of extracts is often required before their analysis. The clean-up procedures commonly used for PCBs and PAHs are based on solid-phase extraction (Nam et al., 2008; Wyrzykowska et al., 2007) or gel permeation chromatography (Yusà et al., 2005; Martínez-López et al., 2005). Finally, the analytical determination of the studied compounds is carried out by gas chromatography with electron capture detector (GC-ECD) for PCBs (Pastor et al., 1997) or mass-spectrometry detector (GC-MS) for PCBs and PAHs (Yusà et al., 2005). PAHs can be also measured by high-performance liquid chromatography with fluorimetric detector (HPLC-FD) (Martínez-López et al., 2005).

Tangier is a city with a population of 700,000 located in the south of the Mediterranean Sea, with a big industrial area and an open-air solid waste deposit allocated 5 km far from the city in the southeast area where waste is spontaneously burned (see Figure 1).

The aim of this article has been the evaluation of the soil contamination in the area of Tangier followed by the determination of BTEX, seven PCB congeners, and twelve PAHs in urban, rural, and industrial sites. Afterwards, results found in the soils of Tangier have been compared with those reported in the literature for other sampling sites around the world.

2. Experimental

2.1. Apparatus and Reagents

A Finnigan (Waltham, MS, USA) trace gas chromatograph, equipped with a low bleed Zebron (Newport Beach, CA, USA) ZB-5MS capillary column (30 m $\times$ 0.32 mm, 0.25 μ m) and a Finnigan Polaris Q ion trap mass spectrometer, were used for BTEX, PAHs, and PCBs determination. Direct analysis of BTEX was performed with the use of a HS2000 head space injector from Finnigan.

A Milestone Ethos SEL microwave laboratory system (Sorisole, Italy) was employed for microwave-assisted extraction (MAE) of PAHs and PCBs from soil samples.

Clean-up of PAH and PCB extracts was carried out using a Hewlett-Packard HP1050 (Palo Alto, CA, USA) liquid chromatograph, equipped with two Envirolgel GPC columns (19 mm $\times$ 150 mm and 19 mm $\times$ 300 mm), employing UV detection at 254 nm and dichloromethane as mobile phase.

Naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(k)fluoranthene, and benzo(a)pyrene

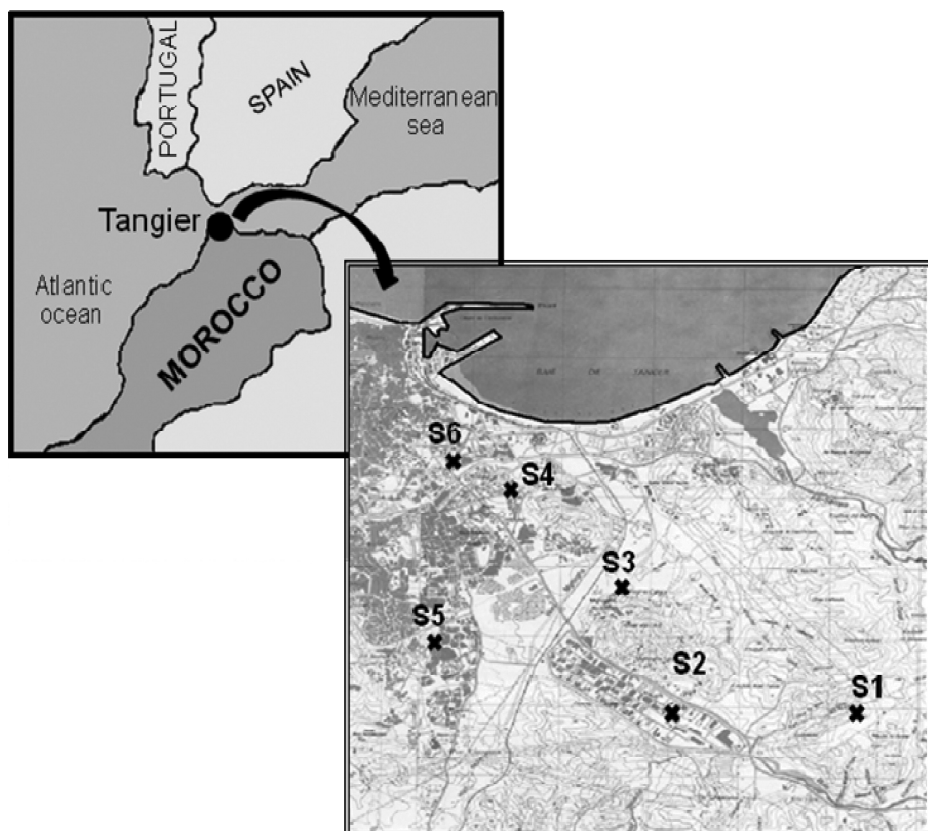


Figure 1. Sampling sites in Tangier area (S1, the urban waste deposit; S2, the industrial zone of Moghogha; S3, the Moghogha area; S4, the urban area of Tangier; S5, the Aouama urban area; and S6, the Central bus station).

pure solids were provided by Sigma-Aldrich (Madrid, Spain) and PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138 and 180 solutions were obtained from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany). Isooctane was employed as solvent in the preparation of PAHs and PCBs calibration curves, with a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ of PCB-209 employed as internal standard.

Benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene, m-xylene, p-xylene, acetone, hexane, dichloromethane, and isooctane were obtained from Scharlau (Barcelona, Spain) and Fluka (Steinheim, Germany). In order to avoid evaporation during the HS determination, 2,6,10,14-tetramethylpentadecane was employed as solvent in the preparation of BTEX calibration curve.

2.2. Sampling Sites

Soil sampling was conducted at six different points in the Tangier city area, an industrial area and a solid waste deposit (see Figure 1 for more information about the sampling sites that correspond to: Sample 1, the urban waste deposit; Sample 2, the industrial zone of Moghogha; Sample 3, the Moghogha area; Sample 4, the urban area of Tangier; Sample 5, the Aouama urban area; and Sample 6, the Central bus station). All the samples were taken in June 2007.

Approximately 1 kg soil was taken from 0–10 cm to the surface and it was stored in a hermetic plastic bag at -20°C to avoid cross-contamination. Before their analysis, soil samples were conveniently homogenized, freeze-dried, and sieved to $250\text{ }\mu\text{m}$.

2.3. Preparation of Spiked Samples

Two grams of freeze-dried and sieved soil samples, not containing PCBs nor PAHs, were spiked by adding 0.5 mL of PCBs and PAHs standard in acetone. When the solvent was completely evaporated at room temperature, 1 mL of water was added and samples shaken and stored at 8°C for 48 h in order to allow the adsorption of pollutants to the soil organic matter (Esteve-Turrillas et al., 2004). Recovery values were established from the quotient between concentration found and that added.

One gram soil sample, not containing BTEX, was spiked with $10\text{ }\mu\text{L}$ BTEX standard in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane directly in a HS vial and it was closed, shaken, and stored at 8°C for 48 h before its analysis.

2.4. HS-GC-MS Determination of BTEX

One gram of freeze-dried and sieved soil was placed inside a 10 mL HS vial and the vial was capped hermetically. BTEX head space vaporization was carried out at 90°C for 10 min (Esteve-Turrillas et al., 2007). Syringe temperature was set at 100°C . One milliliter of HS air fraction was injected in the GC-MS in split mode (1:10) at 200°C , employing helium as carrier gas in 1 mL min^{-1} constant flow mode. The oven temperature program was 40°C , held for 10 min, increased at a rate of $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ up to 200°C , and finally held for 2 min. The transfer line and source temperatures were 300°C and 250°C , respectively. A mass scanning range from 75 to 110 m/z was used for full scan acquisitions. Detector parameters employed for full scan acquisitions of BTEX¹ are shown in Table 1.

External calibration curves were prepared with spiked unpolluted soil. A calibration curve set from 10 to 10.000 ng g^{-1} was used to evaluate the BTEX concentration in unknown samples.

2.5. Determination of PCBs and PAHs

Two grams of soil were introduced inside a hermetically sealed 100 mL Teflon reactor, then 10 mL toluene, 1 mL water and 0.5 mL internal standard were added (Pastor et al., 1997). The reactor was closed and irradiated with a 500 W power output until 150°C for 10 min and this temperature was held for 10 additional minutes. After cooling, the reactor was opened and the extract was evaporated in a rotary evaporator, reconstituted with 2.5 mL dichloromethane, and filtered with a $22\text{ }\mu\text{m}$ PTFE syringe filter. Two milliliters of this extract was injected in the GPC system, with a 5 mL min^{-1} dichloromethane flow rate, and the fraction from 15 to 19 minutes was collected. The collected fraction was evaporated in a rotary evaporator and finally dissolved in 0.5 mL isooctane.

A volume of $1\text{ }\mu\text{L}$ of extract was injected in the GC-MS in splitless mode at 300°C , employing helium as carrier with a constant flow of 1 mL min^{-1} . Oven temperature program for PAHs was 80°C held for 1 min, increased at a rate of $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ up to 280°C , and finally held for 5 min. Oven temperature program for PCBs was 110°C held for 1 min, increased at a rate of $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ up to 150°C , and at a second rate of $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ up to 280°C finally held for 5 min. The transfer line and source temperature were 280°C and 250°C , respectively. Detector parameters employed for full scan acquisition of PAHs (Yusa et al.,

Table 1
Retention times and measurement Ions Employed for the Determination of BTEX, PCBs, and PAHs in soil samples by GC-MS

Family ^a	Compound	Acronym	Retention time (min)	Measurement ions (m/z)
BTEX	Benzene	B	2.2	77 + 78
	Toluene	T	4.2	91 + 92
	Ethylbenzene	E	7.7	91 + 106
	m-Xylene	m-X	8.3	91 + 106
	p-Xylene	p-X	8.3	91 + 106
	o-Xylene	o-X	9.9	91 + 106
PCBs	2,4,4'-Trichlorobiphenyl	PCB-28	11.38	256 (1.4 eV) ^b → 186
	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	PCB-52	12.57	292 (1.3 eV) ^b → 220 + 222
	2,2',4,4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	PCB-101	15.68	326 (1.5 eV) ^b → 254 + 256
	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	PCB-118	17.94	326 (1.5 eV) ^b → 254 + 256
	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	PCB-153	18.74	360 (1.4 eV) ^b → 288 + 290
	2,2',3,4,4',5-Hexachlorobiphenyl	PCB-138	19.68	360 (1.4 eV) ^b → 288 + 290
	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	PCB-180	22.11	394 (1.4 eV) ^b → 322 + 324
PAHs	Naphthalene	Nap	9.52	128
	Acenaphthylene	Acy	10.23	152
	Acenaphthene	Ace	12.36	153 + 154
	Fluorene	Flo	16.51	165 + 166
	Phenanthrene	Phe	16.74	178
	Anthracene	Ant	21.98	178
	Fluoranthene	Flu	22.94	202
	Pyrene	Pyr	28.68	201 + 202
	Benzo(a)anthracene	BaA	28.83	228
	Chrysene	Chr	33.42	228
	Benzo(k)fluoranthene	BkF	34.48	252
	Benzo(a)pyrene	BaP	34.70	252

^aEvery pollutant family was measured by using different chromatographic conditions (see the text for details).

^bPrecursor ion and excitation energy for PCBs tandem mass analysis.

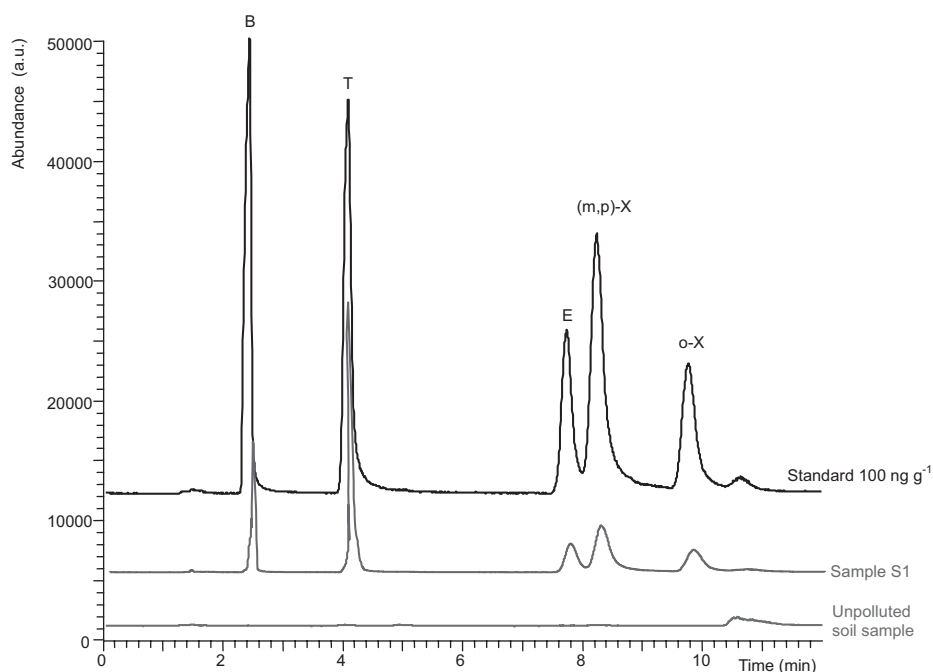


Figure 2. HS-GC-MS chromatograms for BTEX compounds in a 100 ng g^{-1} standard, sample S1, and an unpolluted soil sample.

2006) and tandem mass acquisition of PCBs (Esteve-Turrillas et al., 2008) are shown in Table 1. Calibration curves were prepared in isooctane from 50 to $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ for PAHs and from 1 to $200 \mu\text{g L}^{-1}$ for PCBs.

3. Results and Discussion

3.1. Validation of the Methodology

Limit of detection (LOD) values were established using the expression $3 s_b b^{-1}$, where s_b is the standard deviation of five measurements of the lowest concentration standard and b the slope of the calibration curve. Precision of the developed procedure was evaluated as the relative standard deviation (RSD) of the lowest concentration standard. The detector responses were linear over the concentration ranges studied, with correlation coefficients ranging from 0.991 to 0.999. In the case of unknown samples with pollutant content higher than the maximum calibration level, a 10 times dilution was performed.

Trueness was established with the recoveries of unpolluted soil spiked with 50 ng g^{-1} BTEX, 25 ng g^{-1} PCB, and 100 ng g^{-1} PAHs, in independent experiments.

Table 2 shows the recovery, RSD, and LOD values obtained for each considered compound. Recovery studies of the whole procedure varied from 70 to 99%, LODs from 1 to 10 ng g^{-1} and precision from 2 to 9%, depending on the analyte.

Figures 2 and 3 show a GC-MS chromatogram of a blank, a standard, and Sample 1, for BTEX and PAHs, respectively. In these figures, the good selectivity of the analytical procedure, avoiding interference peaks and also providing enough sensitivity for the determination of pollutants at trace levels in soil, can be seen.

Table 2

Analytical Features of Methods Employed through this Study for the Determination of BTEX, PCBs, and PAHs in Soil Samples (see the text for details about methods employed)

Compound	Linearity (R^2)	Recovery ^a (%, $n = 3$)	RSD ^b (%)	LOD ^b (ng g ⁻¹)
Benzene	0.993	96 ± 7	6.7	5
Toluene	0.997	99 ± 5	4.1	5
Ethylbenzene	0.998	97 ± 5	2.4	5
(m,p)-Xylene	0.999	98 ± 4	3.3	5
o-Xylene	0.998	98 ± 4	2.7	5
PCB 28	0.999	94 ± 4	8.6	1
PCB 52	0.995	88 ± 6	7.3	1
PCB 101	0.991	97 ± 2	6.1	1
PCB 118	0.996	99 ± 9	8.2	1
PCB 153	0.997	87 ± 6	7.3	1
PCB 138	0.999	96 ± 4	6.2	1
PCB 180	0.996	94 ± 2	4.6	1
Naphthalene	0.997	69 ± 4	6.2	10
Acenaphthylene	0.999	80 ± 3	5.4	10
Acenaphthene	0.994	77 ± 5	6.7	10
Fluorene	0.996	74 ± 4	8.1	10
Phenanthrene	0.995	77 ± 7	2.5	10
Anthracene	0.999	78 ± 5	5.3	10
Fluoranthene	0.998	82 ± 4	6.9	10
Pyrene	0.999	77 ± 9	8.9	10
Benzo(a)anthracene	0.996	84 ± 5	5.3	10
Chrysene	0.997	80 ± 1	4.8	10
Benzo(k)fluoranthene	0.999	82 ± 3	6.2	10
Benzo(a)pyrene	0.998	84 ± 5	5.8	10

^aRecovery studies were carried out with soil spiked with 50 ng g⁻¹ BTEX, 25 ng g⁻¹ PCB and 100 ng g⁻¹ PAHs.

^bRSD and LOD were established by using: 10 ng BTEX, 2 ng mL⁻¹ PCB and 50 ng mL⁻¹ PAHs standards.

3.2 BTEX Concentration in Tangier Soils

Table 3 shows the concentration of BTEX found in the sampled soils. It can be seen that BTEX contamination of the urban waste deposit soil (Sample 1) is higher than that found for another industrial zone of Moghogha (Sample 2) or urban areas (Samples 3 to 6).

In spite of this, the found concentration levels are considered not contaminated, taking into account the Spanish legislation, and soils of Tangier are not dangerous for human health and ecosystems (Real decreto 9/2005).

Figure 4 shows a comparison of BTEX, PAH, and PCB concentration levels found in soils sampled in different countries, with a wide range of contaminated, agricultural, urban, and rural soils (Esteve-Turrillas et al., 2007; Mater et al., 2006; Iturbe et al., 2005; Haugland et al., 2008; Klánová et al., 2008; Nam et al., 2008; Ezquerro et al., 2004; Wyrzykowska et al., 2007; Cai et al., 2008). In comparison with previously reported data, levels of BTEX

Table 3
Concentration of BTEX and PAHs Found in Sampled Soils of Tangier Area (see Figure 1 for details about the sampling sites)

Compound	Concentration $\pm$ s (ng g ⁻¹)					
	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
Benzene	28.3 $\pm$ 2,5	10.4 $\pm$ 1,2	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
Toluene	41.7 $\pm$ 3,0	19.9 $\pm$ 2,2	16.4 $\pm$ 1,8	11.5 $\pm$ 0,8	— ^a	— ^a
Ethylbenzene	13.4 $\pm$ 1,1	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
(m+p)-Xylene	39.4 $\pm$ 3,3	24.8 $\pm$ 2,6	13.1 $\pm$ 1,4	13.4 $\pm$ 0,4	— ^a	— ^a
o-Xylene	14.8 $\pm$ 1,1	10.0 $\pm$ 2,4	11.5 $\pm$ 1,6	10.9 $\pm$ 0,8	— ^a	— ^a
Naphthalene	981 $\pm$ 72 ^b	93 $\pm$ 6	63 $\pm$ 3	29 $\pm$ 2	— ^a	— ^a
Acenaphthylene	1035 $\pm$ 50 ^b	75 $\pm$ 5	54 $\pm$ 3	56 $\pm$ 3	— ^a	— ^a
Pyrene	86 $\pm$ 6	55 $\pm$ 3	56 $\pm$ 2	29 $\pm$ 3	— ^a	— ^a
Benzo(a)anthracene	29 $\pm$ 3	28 $\pm$ 2	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
Benzo(k)fluoranthene	54 $\pm$ 4	57 $\pm$ 3	39 $\pm$ 3	— ^a	— ^a	— ^a

^aLess than limit of detection (see Table 2 for additional details on method features).

^bSample S1 was diluted 10 times to quantify naphthalene and acenaphthylene.

found in this study are lower than in studies made on contaminated soils. So, we can conclude that the Tangier area is not contaminated with BTEX.

3.3 PAHs Concentration in Tangier Soils

The concentration level of PAHs in soils is often not regulated in some countries. The Spanish legislation establish that concentration of PAHs in soil must be lower than 1000 ng

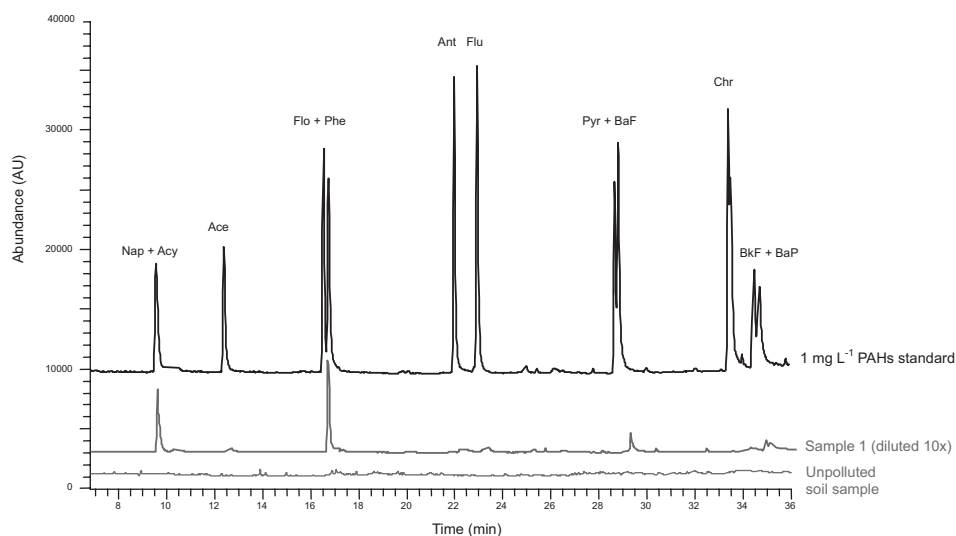


Figure 3. GC-MS chromatogram for PAHs obtained for 1 mg L⁻¹ standard, sample S1, and an unpolluted soil sample.

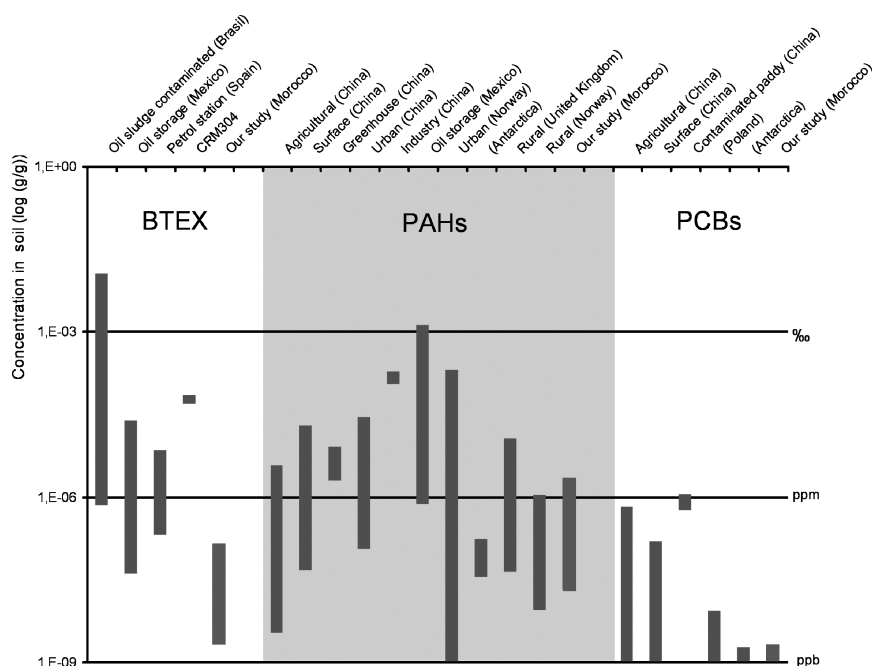


Figure 4. Concentration of BTEX, PAHs, and PCBs found in soil samples around the world.

g^{-1} for naphthalene, 6000 ng g^{-1} for pyrene, 200 ng g^{-1} benzo(a)anthracene, and 2000 ng g^{-1} for benzo(k)fluoranthene (Real decreto 9/2005). Additionally, some recommendations have been proposed in order to classify contaminated soils. Maliszewska-Kordybach et al. proposed a classification of soil contamination based on the total amount of PAHs, as i) non-contaminated ($<200 \text{ ng g}^{-1}$), ii) weakly contaminated ($200\text{--}600 \text{ ng g}^{-1}$), iii) contaminated ($600\text{--}1000 \text{ ng g}^{-1}$), and iv) heavily contaminated ($>1000 \text{ ng g}^{-1}$) (Maliszewska-Kordybach, 1996). Another classification was proposed by the Canadian Council of Ministers of Environment, as: i) clean soil ($<100 \text{ ng g}^{-1}$ BaP), ii) slightly polluted soil ($<1000 \text{ ng g}^{-1}$ BaP), and iii) seriously polluted soil ($>10,000 \text{ ng g}^{-1}$ CCME, 1991).

Table 3 shows the concentration of PAHs found in the sampled soils, and thus, taking into account the aforementioned guidelines, the soil sampled in the urban waste deposit of Tangier city (Sample 1) is heavily contaminated for their total content of PAHs, but it can be also considered a clean soil, due to the presence of less than the limit of detection for BaP concentration. Considering the Spanish legislation, the Sample 1 is in the limit to be considered as a contaminated soil, due to the high content of naphthalene. The other soil samples (from Sample 2 to 6) are considered as not contaminated.

If we compare the PAH concentration levels with those obtained in other countries (Figure 4), we can see that the PAH concentration of soils in Tangier is close to non-contaminated sites and far from contaminated ones. So, we can conclude that, comprehensively, the Tangier area is not contaminated with PAHs, with the exception of the urban waste deposit area.

3.4 PCBs Concentration in Tangier Soils

Any of the seven indicator PCBs evaluated in this study were found in the sampled soils at concentrations higher than the LOD values. Figure 4 shows the concentration levels of

PCBs in other studies carried out in contaminated sites around the world, with values found which varied from 0.18 to 649 ng g⁻¹ PCBs. So, we can conclude that the soil in the Tangier area is not contaminated by PCBs.

4. Conclusions

In this study we have evaluated the contamination of soils in several places close to Tangier city by measuring the main pollutant compounds BTEX, PAHs, and PCBs.

Environmentally friendly procedures have been validated for the determination of studied pollutants such as direct head-space determinations for the quantification of BTEX compounds and MAE for the determination of PCBs and PAHs, which reduce drastically the amount of reagents consumed to do the aforementioned determination.

Results obtained in this study show that only the soil of the urban waste deposit (Sample 1) contains high levels of PAHs, but in the other sampling sites the contamination was very low. Finally, the analysis of BTEX and PCBs evidenced that Tangier soils are not contaminated with these pollutants.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI A/6023/06) and Universitat de Valencia (Acció Especial UV-AE-20070213). F.A.E.T. also acknowledges the financial support of the Generalitat Valenciana (APOSTD/07).

References

- Armenta, S., Garrigues, S., and de la Guardia, M. 2008. Origin and state-of-the-art of Green Analytical Chemistry. *TRAC Trend. Anal. Chem.* **27**, 497–511.
- Cai, Q.Y., Mo, C.H., Wu, Q.T., Katsoyiannis, A., and Zeng, Q.Y. 2008. The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review. *Sci. Total Environ.* **389**, 209–224.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1991. Interim Canadian environmental quality criteria for contaminated sites. Report CCME EPC-CS34 1–20, Manitoba, Canada.
- Esteve-Turrillas, F.A., Aman, C.S., Pastor, A., and de la Guardia, M. 2004. Microwave-assisted extraction of pyrethroid insecticides from soil. *Analytica Chimica Acta*, **522**, 73–78.
- Esteve-Turrillas, F.A., Armenta, S., Garrigues, S., Pastor, A., and de la Guardia, M. 2007. Headspace–mass spectrometry determination of benzene, toluene and the mixture of ethylbenzene and xylene isomers in soil samples using chemometrics. *Anal. Chim. Acta* **587**, 89–96.
- Esteve-Turrillas, F.A., Caupos, E., Llorca, I., Pastor, A., and de la Guardia, M. 2008. Optimization of large-volume injection for the determination of polychlorinated biphenyls in children's fast-food menus by low-resolution mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **56**, 1797–1803.
- Ezquerro, Ó., Ortiz, G., Pons, B., and Tena, M.T. 2004. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A* **1035**, 17–22.
- Haugland, T., Ottesen, R.T., and Volden, T. 2008. Lead and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soil from day care centres in the city of Bergen, Norway. *Environ. Pollut.* **153**, 266–272.
- Iturbe, R., Flores, C., Flores, R.M., and Torres, L.G. 2005. Subsoil TPH and other petroleum fractions-contamination levels in an oil storage and distribution station in north-central Mexico. *Chemosphere* **61**, 1618–1631.

- Klánová, J., Matykiewiczová, N., Máčka, Z., Prošek, P., Láska K., and Klán, P. 2008. Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica. *Environ. Pollut.* **152**, 416–423.
- Maliszewska-Kordybach, B. 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *App. Geochem.* **11**, 121–127.
- Martinez-Lopez, S., Morales-Noe, A., Pastor-Garcia, A., Morales-Rubio, A., and de la Guardia, M. 2005. Sample preparation improvement in polycyclic aromatic hydrocarbons determination in olive oils by gel permeation chromatography and liquid chromatography with fluorescence detection. *J. AOAC Int.* **88**, 1247–1254.
- Mater, L., Sperb, R.M., Madureira, L.A.S., Rosin, A.P., Correa, A.X.R., and Radetski, C.M. 2006. Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil. *J. Haz. Mat.* **136**, 967–971.
- Nam, J.J., Thomas, G.O., Jaward, F.M., Steinnes, E., Gustafsson, O., and Jones, K.C. 2008. PAHs in background soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere* **70**, 1596–1602.
- Pastor, A., Vázquez, E., Ciscar, R., and de la Guardia, M. 1997. Efficiency of the microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments. *Anal. Chim. Acta* **344**, 241–249.
- Pérez-Pavón, J.L., Guerrero Peña, A., García Pinto, C., and Moreno Cordero, B. 2006. Differentiation of types of crude oils in polluted soil samples by headspace-fast gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1137**, 101–109.
- Real decreto 9/2005 De 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Boletín Oficial del Estado, Madrid, Spain.
- Wyrzykowska, B., Hanari, N., Orlikowska, A., Bochentin, I., Rostkowski, P., Falandysz, J., Taniyasu, S., Horii, Y., Jiang, Q., and Yamashita, N. 2007. Polychlorinated biphenyls and—naphthalenes in pine needles and soil from Poland—Concentrations and patterns in view of long-term environmental monitoring. *Chemosphere* **67**, 1877–1886.
- Yusà, V., Pastor, A., and de la Guardia, M. 2005. Microwave-assisted extraction of OCPs, PCBs and PAHs concentrated by semi-permeable membrane devices (SPMDs). *Anal. Chim. Acta* **540**, 355–366.
- Yusà, V., Quintás, G., Pardo, O., Pastor, A., and de la Guardia, M. 2006. Determination of PAHs in airborne particles by accelerated solvent extraction and large-volume injection-gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* **69**, 807–815.