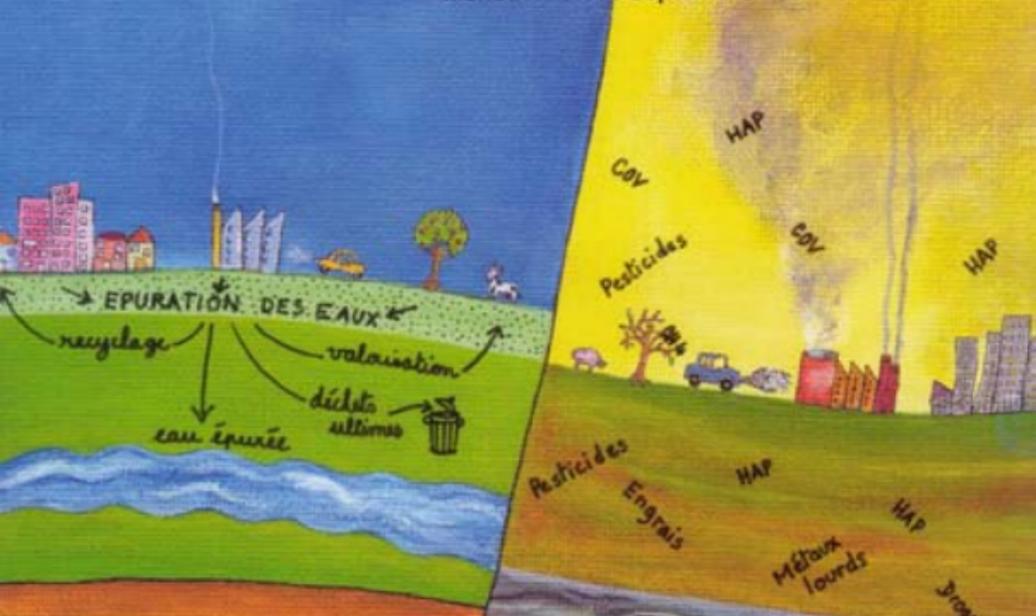


l'actualité chimique

Mensuel - Août-Septembre 2004 - N° 277-278



Chimie et environnement

Numéro spécial
dédié à Gérard Mégie



RÉDACTION

Rédacteur en chef : Yann-Antoine Gauduel

Rédactrice en chef adjointe :
Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction, maquettiste,
webmestre : Évelyne Girard

Secrétaire de rédaction, activités de la SFC,
manifestations : Roselyne Messal

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Yann-A. Gauduel,
Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et
formation : Michel Boyer, TP : Nicolas Cheymol,
Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj,
A propos de : Bernard Sillion, Histoire de la
chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Informations
générales : Séverine Bléneau-Serdel, Mani-
festations : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves
Dubosc, Activités de la SFC : Roselyne Messal

Comité scientifique et de lecture : P. Aldebert
(CNRS), P. Arpino (div. Chim. anal.), A. Audibert-
Hayet (IFP), B. Badet (ICSN), X. Bataille (Histoire
des sciences), H. Belhadj-Tahar (Chimie et toxico-
logie), M. Blanchard-Desce (div. Chim. orga.),
E. Bordes-Richard (div. Cat.), J. Buendia (SCI),
M. Carrega (div. Matér. polym.), J.-C. Daniel
(groupe Formulation, GFP), R.-E. Eastes (ENS),
E. Florentin (ENS), J.-P. Foulon (UdPPC),
J. Fournier (club Histoire), S. Furois (div. Chimie
phys.), J.-F. Lambert (div. Cat.), P. Pichat (ADT),
A. Picot (prévention des risques chimiques),
P. Rigny (exp. scient.), D. Rutledge (div. Chim.
anal.), F. Secheresse (div. Chim. coord.), E. Soulié
(CEA), H. This (INRA-Collège de France),
M. Verdaguer (UPMC), P. Vermeulin (CNRS), C. Viel,
D. Vivien (div. Chim. solide)

Journaliste stagiaire : Émérance Marcoux

Publication analysée ou indexée par :
Chemical Abstracts, la base de données PASCAL

ÉDITION

Société Française de Chimie
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61
Courriel : ac@sfc.fr - http://www.sfc.fr

Directeur de la publication : Armand Lattes,
président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquettage articles : e-Press, Casablanca
Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca
(Maroc)

ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges
Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr
www.edif.fr

Index des annonceurs : p. 2

© SFC 2004 - Tous droits réservés
Dépôt légal : août-septembre 2004

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle,
fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits,
ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er
de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par
quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon
sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.
La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2
et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions stric-
ttement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées
à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que
les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et
d'illustration.

TARIFS 2004 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 85 € - Étranger 90 €

Institutions : France 183 € - Étranger 195 €

Lycées : France 100 € - Étranger 120 €

Membres de la SFC :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SFC, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61
adhesion@sfc.fr

Prix de vente au numéro : 30 € (port inclus)

Progrès et qualité de l'environnement

Les hasards du calendrier réservent parfois des coïncidences émouvantes. Tel est le cas pour ce numéro spécial « Chimie et environnement » dont la publication est concomitante de la disparition de Monsieur Gérard Mégie, président du CNRS, membre de l'Académie des sciences et professeur à l'Université Pierre et Marie Curie. En janvier 2001, cet éminent spécialiste de la chimie de l'atmosphère avait fait bénéficier les lecteurs de *L'Actualité Chimique* de sa vision éclairée des grands problèmes environnementaux. La rédaction du journal s'associe aux hommages déjà rendus au grand scientifique mondialement reconnu, à l'homme d'action sans cesse animé et guidé par des idées humanistes. Ce numéro thématique « Chimie et environnement » lui est dédié.

Nous sommes tous soucieux de préserver la qualité de ce qui nous entoure, des différents biotopes à l'environnement au sens le plus large. A l'échelle planétaire, les enjeux et effets des progrès scientifiques et techniques ne peuvent plus être passés sous silence. Dans leur grande majorité, les états nation prennent progressivement conscience des conséquences immédiates ou retardées que les activités humaines font peser sur la qualité de l'air ou de l'eau. Les grands équilibres impliquant les trois éléments terre-mer-atmosphère répondent à des cycles complexes pour lesquels de nombreux paramètres interviennent. Bien entendu, la chimie ne peut ignorer les facteurs d'échelle lorsque l'on passe successivement de la troposphère à la mésosphère via la stratosphère.

Ce numéro aborde différentes facettes du tandem souvent controversé « progrès-qualité de l'environnement ». Il donne une place prééminente aux sciences chimiques, de la démarche analytique des polluants à la préservation des écosystèmes par la gestion des déchets ultimes en passant par la formation des jeunes scientifiques dans un domaine transdisciplinaire par excellence. Au nom de la rédaction, je remercie Jean-Jacques Aaron pour avoir accepté la charge, toujours délicate, de coordonnateur.

Au moment où le plan santé-environnement est au cœur de nos préoccupations et que les discussions parlementaires sur la Charte de l'environnement aboutissent à une révision de la Constitution française pour y inscrire le principe de précaution, ce dossier de *L'Actualité Chimique* délivre des informations précises sur des aspects sociétaux complexes. De ce fait, il participe à la divulgation des connaissances, une démarche nécessaire à toute réflexion ou analyse sur des problématiques majeures pour notre avenir. Mais en aucun cas ce numéro ne peut être exhaustif tant le domaine est vaste. Les nombreux enjeux du développement durable et de la chimie verte méritent que nous leur consacrons d'autres colonnes ultérieurement.

Yann-Antoine Gauduel
Rédacteur en chef

Une Convention de partenariat sur cinq ans a été signée le 18 juin 2004 entre *L'Actualité Chimique* et la **Fondation Internationale de la Maison de la Chimie** représentée par M. Poite. La rédaction est particulièrement honorée de faire état de ce partenariat sur la couverture de *L'Actualité Chimique*.

Sommaire

Éditorial	1
Progrès et qualité de l'environnement, par Y.-A. Gauduel	1
Hommage	4
Gérard Mégie nous a quittés	4
Préface pour l'ouvrage <i>Pratiques scientifiques et maîtrise de l'environnement</i> , par G. Mégie	5
Chimie et environnement	7-86
A propos de	88
La défense de la recherche et de l'industrie chimique en Europe, par B. Sillion	88
Discours pour la recherche française, par F. Fillon	90
En direct de l'UIC	95
Informations générales	98
Livres et médias	106
Manifestations	112
Le retour au sol des matières organiques. Paris, 27-28 avril 2004, par E. Marcoux	112
Nano-méso porosités dans les polymères. Compte-rendu de l'atelier de prospective ARAMM-GFP-INSA Lyon, 23 janvier 2004, par C. Gallet, M. Dumon et J.-C. Daniel	114
<i>Calendrier</i>	121
Activités de la SFC	123
Hommage	128
Georges Bram, chimiste ami des chimistes (1937-2004), par X. Bataille et H. This	128

Index des annonceurs

Avocado Organics	p. 105	EDIF	p. 69	Pierre Fabre Médicaments	p. 120
Bayer CropScience	p. 56	Glindemann	p. 26	RS2D	p. 103
BioCydex	p. 39	Journées de Formulation	p. 122	UdPPC	p. 87
CEM μ Waves	p. 6, p. 97	Maison de la Chimie	IV ^e de couv.		
Cristal 3	p. 102	Mitsui Chemicals	II ^e de couv.		

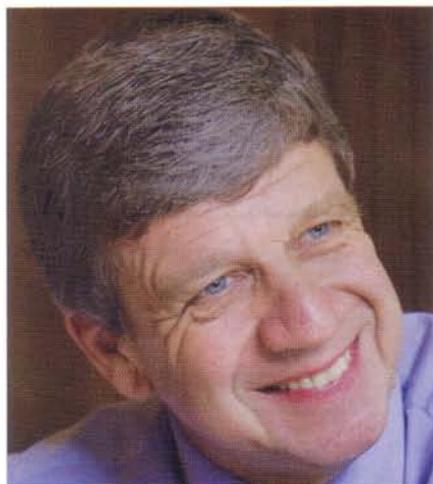
Couverture : © Marine Couderc (www.matheierearoulettes.com).

Chimie et environnement

Numéro dédié à Gérard Mégie

Introduction	7
Chimie et environnement : objectifs et développements récents, par J.-J. Aaron	7
L'analyse chimique environnementale	9
L'analyse en chimie environnementale : du prélèvement au dosage, par S. Irace-Guigand et J.-J. Aaron	9
Une double approche analytique pour l'extraction sélective de traces de polluants organiques : immuno-adsorbants et polymères à empreintes moléculaires, par V. Pichon , F. Chapuis et M.-C. Hennion	15
Métaux traces des sols et chimie analytique, par A. Bermond	27
Le devenir des polluants dans l'environnement	33
Cycle de vie d'un polluant dans l'environnement : cas particulier de pesticides de la famille des phénylurées, par M. Bolte	33
L'atmosphère, vecteur de micropolluants organiques aux écosystèmes, par M. Chevreuil	40
Nouveaux micropolluants des eaux et nouveaux risques sanitaires, par Y. Levi et M. Cargouët	49
Les méthodes de dépollution et de remédiation	57
Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, par M.A. Oturan , N. Oturan et J.-J. Aaron	57
Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire ? Application du procédé électro-Fenton, par E. Guivarch et M.A. Oturan	65
Aller jusqu'au bout de la dépollution : le traitement ultime des déchets toxiques, par P. Pichat	70
Éducation, enseignement et chimie de l'environnement	
Chimie, environnement et développement durable : les enjeux de l'éducation. De l'approche corrective techno-scientifique à l'approche préventive transdisciplinaire, par P. Garrigues et U. Zoller	77
L'enseignement supérieur des sciences de l'environnement en France dans le cadre de la réforme LMD, par A. Bermond , G. Chambaud et J.-J. Aaron	80
Conclusion	85
Chimie de l'environnement : perspectives, par O. Donard et P. Garrigues	85





Gérard Mégie nous a quittés

Gérard Mégie (1946-2004), président du CNRS, nous a quittés le 5 juin dernier à l'âge de 58 ans, des suites d'une longue maladie.

Successivement chercheur au CNRS, puis professeur de l'université Pierre et Marie Curie depuis 1988 et président du CNRS depuis novembre 2000, ce spécialiste de l'ozone stratosphérique, de réputation internationale, était très sensible aux problèmes environnementaux liés aux activités humaines. Ses principaux travaux ont concerné le développement de méthodes de mesures originales des variables atmosphériques par sondage laser, et la modélisation de la variabilité naturelle de l'ozone et de son évolution sous l'influence des activités humaines. Il a participé à la mise en œuvre de nombreux moyens d'observation de l'atmosphère depuis le sol et différentes plates-formes embarquées (avion, ballon, satellite) et coordonné plusieurs campagnes d'étude de l'ozone dans les régions polaires, arctiques et antarctiques. Il a également travaillé sur les liens entre l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère et les problèmes de changement climatique, ainsi que sur leurs impacts économiques et sociaux. Membre de nombreux comités scientifiques européens et internationaux, Gérard Mégie a largement contribué à la structuration de la recherche en environnement aux niveaux national, européen et international.

Auteur de plus de 240 publications scientifiques et de deux ouvrages : *Stratosphère et couche d'ozone* (Éditions Masson, 1991) et *Ozone, l'équilibre rompu* (Presses du CNRS, 1989), il a également coordonné deux rapports de l'Académie des sciences : *Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère* (1993) et *Ozone stratosphérique* (1998), parus aux Éditions Lavoisier.

Lauréat de la Médaille d'argent du CNRS (1987), du Grand Prix de l'Union internationale des associations de prévention de la pollution atmosphérique (1991), du Grand Prix du Commissariat à l'Énergie Atomique de l'Académie des sciences (2001) et de la Médaille Alfred Wegener de l'Union Européenne des Géosciences (2004), il était également membre de l'Académie des sciences et de plusieurs autres Académies nationales et internationales. Gérard Mégie était chevalier de l'Ordre du Mérite (1990) et de l'Ordre national de la Légion d'honneur (2001).

Son attention aux autres et sa faculté d'écoute étaient deux de ses grandes qualités.

La Société Française de Chimie et la rédaction de *L'Actualité Chimique* s'associent à la peine de sa famille, de ses proches et de ses collègues.

Gérard Mégie était convaincu que les scientifiques devaient assumer pleinement leur rôle en matière d'environnement, même s'il fallait pour cela se risquer sur un champ social et politique. Mais les chausse-trappes sont nombreuses car pour aborder ces questions, on ne peut entièrement s'appuyer sur les sciences traditionnelles ; pour être efficace (ou simplement honnête), le scientifique a besoin d'une réflexion fine sur son positionnement. Il est conduit à se distancer de ses pensées usuelles pour développer de nouveaux modes, intégrant avec la complexité scientifique caractéristique – encore mal maîtrisée – de ce domaine, le social et le politique. Gérard Mégie avait soigneusement réfléchi à ces aspects. La préface qu'il a écrite pour le livre *Pratiques scientifiques et maîtrise de l'environnement** est l'un de ses derniers écrits sur cette réflexion.

En hommage à la personnalité profonde de ce grand scientifique, nous sommes heureux de présenter cette préface ci-après.

Paul Rigny

Conseiller scientifique du Club CRIN Environnement et Société

* *Pratiques scientifiques et maîtrise de l'environnement*, coll. Les Cahiers des Clubs CRIN, ECRIN et le Ministère de l'Écologie et du Développement durable (éds), janvier 2004 (voir page 111).

Préface pour l'ouvrage *Pratiques scientifiques et maîtrise de l'environnement*

Dans la logique de connaissance qui fonde l'activité scientifique, le doute est permanent. Il prend toute sa valeur dans les problèmes d'environnement, face à des systèmes complexes dont nous sommes loin de comprendre tous les processus qui les régissent et toutes les interactions qui les contrôlent. Cette incertitude permanente est encore renforcée par l'influence que l'homme exerce aujourd'hui sur l'environnement terrestre. La question fondamentale de savoir si nous pourrions un jour arriver à une représentation objective et précise du réel reste posée, mais les avancées scientifiques des dernières années confirment que si une telle représentation reste encore du domaine du possible, elle arrivera vraisemblablement trop tard pour apporter aux problèmes auxquels l'humanité doit faire face, des solutions uniquement fondées sur la connaissance scientifique. Comme le dit Jérôme Revetz, il nous faut donc de plus en plus « *apprendre à nous servir de l'ignorance, comme nous avons déjà appris à nous servir de la connaissance* ».

Les problèmes d'environnement présentent en effet un certain nombre de caractéristiques liées à la complexité des phénomènes, aux larges incertitudes que celle-ci induit, au nécessaire recours à l'interdisciplinarité, au fait que le caractère non déterministe du système de l'environnement terrestre limite fortement nos capacités de prévision du fait des non linéarités qu'il implique. De plus, l'interdépendance des problèmes d'environnement, aujourd'hui largement démontrée, rend encore plus difficile la recherche de solutions spécifiques, puisqu'il nous faut nécessairement tenir compte de l'influence potentielle de telle ou telle mesure non pas sur un problème unique, mais sur un ensemble de problèmes.

A ces aspects particuliers des problèmes d'environnement s'ajoute l'opposition permanente entre les échelles de temps et de valeur du scientifique et du politique, et la nécessité d'une mise en cohérence de la vision à long terme qui caractérise la science, et de l'action politique

à plus court terme qui concerne les citoyens. Les problèmes d'environnement exigent un processus constant de recherche et d'analyse, une information réciproque et un niveau d'expertise technique qui ne peuvent être mis en œuvre par un simple jeu de questions-réponses entre institutions. Cette démarche de concertation collective renvoie à l'idée que la mise en commun d'expériences diverses apporte une plus grande sagesse au processus de résolution de problèmes caractérisés par le risque et l'incertitude. Le processus d'élaboration du consensus prend ainsi toute son importance en permettant de mettre en évidence les conflits d'intérêts en présence, et de révéler les compromis ou ajustements effectués pour les résoudre. Prendre en compte simultanément les considérants scientifiques, économiques et sociaux conduit en effet à un processus d'apprentissage collectif dans un cadre démocratique. L'objectif est alors d'atteindre un consensus non pas universel, mais aussi large que possible, et *in fine* acceptable par tous.

Cette démarche traduit le fait que, si la raison politique reste le déterminant principal dans la résolution des problèmes d'environnement, les débats n'ont pas seulement un caractère scientifique mais qu'ils mettent en jeu les modes d'organisation sociale : mode de production, choix des moyens de transport, rapport avec les pays en voie de développement. Les sciences humaines et sociales ont de ce fait un rôle majeur à jouer dans les recherches en environnement. La prise en compte de l'homme dans son environnement n'est pas nouvelle pour ces disciplines, mais l'ampleur déjà soulignée des modifications en cours implique une approche renouvelée de l'étude des interactions entre l'homme et son milieu. Celle-ci implique de s'intéresser à des échelles de temps et d'espace très différentes depuis les échelles locales jusqu'aux échelles planétaires. En constatant toutefois que les questions posées par les sociétés se manifestent de plus en plus à l'échelle régionale compte tenu des modes d'organisation politiques et de nos modes de représentation des

territoires vécus. L'interdisciplinarité des recherches en environnement doit alors conduire à traiter les problèmes complexes des interactions des sociétés avec leur environnement, de la mise en œuvre de politiques d'environnement et de développement durable aux différents niveaux spatio-temporels et organisationnels, de l'impact économique des modifications de l'environnement, de la perception des risques et de la gestion des crises, du rôle de l'expertise scientifique. Elle doit ainsi permettre de redonner toute leur place aux sciences humaines et sociales, au-delà d'une simple contribution aux autres secteurs de la recherche en termes d'humanisation de la science. En effet, l'intervention de ces sciences dans le processus interdisciplinaire ne concerne pas seulement les enjeux sociaux de la science, ni les implications des nouvelles technologies, mais elle entre de plain-pied dans la construction des objets de recherche eux-mêmes, dès lors qu'une série de repères fondateurs de la pensée et de l'action se trouvent aujourd'hui bousculés par l'avancée des connaissances.

Par les modifications qu'elle induit dans les relations entre natures et sociétés, l'action de l'homme sur l'environnement conduit donc à une conception nouvelle des recherches sur l'environnement. En explicitant les différents aspects de ces recherches dans leur relation avec la société, de la prise de conscience des risques à la notion de responsabilité, et en présentant plusieurs cas concrets de l'apport des recherches scientifiques aux problèmes d'environnement, le présent ouvrage participe efficacement de ce débat qui vise à construire de nouveaux modes de relation entre les différents acteurs du processus de décision : scientifiques, acteurs économiques, citoyens et décideurs politiques. Il est ainsi fidèle à la mission première des clubs CRIN.

Gérard Mégie

Président du CNRS,

membre de l'Académie des sciences
juillet 2003

La préface est reproduite avec l'aimable autorisation de l'association ECRIN.

Chimie et environnement

Objectifs et développements récents

Jean-Jacques Aaron

Le groupe thématique Environnement, rattaché à la division Chimie analytique de la Société Française de Chimie, a été créé officiellement le 29 juin 2001. Il constitue le 12^e groupe scientifique de la SFC.

Bien que la chimie de l'environnement soit devenue un domaine scientifique important et très actif depuis plusieurs années sur le plan international et qu'elle ait fait l'objet de nombreux ouvrages fondamentaux et de colloques internationaux, elle n'était pas reconnue jusqu'à présent au niveau national.

Dès sa création, le groupe Environnement a proposé une série d'actions pour développer ce thème :

- mise en place d'une page d'information sur le site Internet de la SFC (liste des membres et leurs coordonnées, forum de discussion, liens vers les laboratoires et les autres sites impliqués en chimie de l'environnement, lexique des principaux termes et épistémologie de la chimie de l'environnement) ;
- organisation de colloques et participation à des congrès sur le thème de la chimie de l'environnement ;
- établissement de plates-formes de réflexion sur les besoins en chimie de l'environnement, avec les thèmes suivants : la chimie, un outil pour les sciences de l'environnement (caractérisation, devenir et risques écotoxicologiques des substances chimiques) ; chimie analytique des ultra-traces ; normes environnementales au niveau français ; chimie de l'environnement dans les filières de l'enseignement ; effets de la contamination chimique ; références françaises en chimie de l'environnement ;
- publication d'un numéro thématique de *L'Actualité Chimique* sur le thème : chimie et environnement.

Les 15 et 16 novembre 2002, les **Journées d'études SFC de l'environnement 2002 : aspects analytiques et électrochimiques** ont été organisées au Conservatoire National des Arts et Métiers à Paris, en collaboration entre le groupe Environnement (Dr Olivier Donard) et le groupe Electrochimie, le professeur Jean-François Fauvarque en étant le coordinateur. Ces Journées ont réuni plus de 130 participants, dont certains venus de l'étranger (Belgique, Espagne, Italie, Maroc, Suisse). Elles ont permis de présenter plusieurs sujets importants liés à la chimie de l'environnement comme les contaminants organiques, le problème du traitement des effluents, la dépollution des sols, l'évaluation du risque des substances chimiques dans l'environnement, le rôle de la spéciation dans les transferts de contaminants, la spéciation des métaux et métalloïdes, etc.

Par ailleurs, le Comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*, réuni le 16 décembre 2003 a donné son avis

favorable à la publication en 2004 d'un numéro thématique : **Chimie et environnement**.

Les objectifs de ce numéro sont essentiellement de montrer l'importance du rôle des sciences chimiques dans l'environnement et leur articulation avec d'autres domaines (physique atmosphérique, hydrogéologie, biologie, toxicologie...), de présenter les principales méthodes permettant de détecter, évaluer et suivre les polluants chimiques présents dans l'environnement et leurs transformations, de décrire les interactions polluants-environnement dans les différents compartiments et leurs effets écotoxicologiques, et enfin d'examiner les divers outils chimiques susceptibles de décontaminer l'environnement. En effet, il convient d'insister sur le fait que la chimie n'a pas que des effets négatifs sur l'environnement, mais qu'elle permet également d'en améliorer la qualité et de contribuer à mieux connaître par des outils adéquats les processus physico-chimiques se produisant dans l'environnement.

Compte tenu de la diversité des effets de la chimie dans l'environnement qui, de plus, interagit souvent avec d'autres sciences, ainsi que de la grande complexité des réactions chimiques se produisant dans les différents compartiments de l'environnement (air, eaux, sols), le choix des domaines les plus représentatifs et des articles correspondants s'est avéré délicat.

Le premier thème abordé concerne l'analyse chimique appliquée à l'environnement. Il est en effet très important de pouvoir identifier les polluants chimiques présents dans l'environnement et de les quantifier au niveau des traces et des ultra-traces à l'aide de méthodes d'analyse fiables, sensibles et reproductibles. L'analyse en chimie environnementale comprend plusieurs étapes, à savoir le prélèvement, l'extraction, la séparation et la détection ; les méthodes correspondantes sont présentées brièvement, avec plusieurs exemples relatifs à des polluants typiques dans les eaux et les sédiments (Sandrine Irace-Guigand et Jean-Jacques Aaron). Une double approche analytique récente, visant à réaliser l'extraction sélective de traces de polluants organiques à l'aide d'immunoabsorbants et de polymères à empreintes moléculaires, est présentée dans l'article de Valérie Pichon, Florence Chapuis et Marie-Claire Hennion. Un cas particulier d'application de la chimie analytique aux métaux traces des sols est examiné par Alain Bermond.

Un deuxième sujet d'importance est l'étude du devenir des polluants chimiques et de leurs transformations et interactions dans les différents compartiments de l'environnement. Ainsi, le cycle de vie des polluants est étudié à partir

du cas des pesticides de la famille des phénylurées (Michèle Bolte). Le rôle essentiel de l'atmosphère comme vecteur des micropolluants organiques vers les écosystèmes est décrit par Marc Chevreuil. La dispersion des produits pharmaceutiques et leurs transformations dans les eaux et les sols constituent des phénomènes complexes, dont les conséquences considérables pour la santé humaine et l'écosystème commencent à être appréhendées et font actuellement l'objet de nombreuses recherches (Yves Levi).

Le troisième thème retenu concerne les méthodes physico-chimiques de dépollution et de remédiation, qui permettent de détruire partiellement ou complètement les substances chimiques contaminant l'environnement. Les méthodes d'oxydation avancée, qui font appel à des processus catalytiques, électrochimiques et/ou photochimiques, représentent actuellement les principaux axes de recherche pour la dépollution des substances organiques dans les eaux (Mehmet A. Oturan, Nihal Oturan et Jean-Jacques Aaron). Une application typique de l'une de ces méthodes est détaillée dans le cas de la décontamination des eaux par les colorants synthétiques : il est montré que la méthode électro-Fenton aboutit à des résultats prometteurs (Élodie Guivarch et Mehmet A. Oturan). Finalement, Philippe Pichat démontre comment il est possible d'aller jusqu'au bout de la

dépollution de l'environnement en effectuant le traitement ultime des déchets.

Enfin, il nous est apparu essentiel de montrer la manière dont la chimie de l'environnement, et plus généralement les sciences de l'environnement, sont enseignées à l'heure actuelle en France. Ainsi, les principes fondamentaux de l'éducation et de la formation souhaitables en chimie de l'environnement pour sensibiliser l'opinion au développement durable sont exposés (Philippe Garrigues). Les filières universitaires et d'écoles d'ingénieurs relatives aux sciences de l'environnement en France sont traitées dans le cadre de la réforme LMD (Alain Bermond, Gilberte Chambaud et Jean-Jacques Aaron).

Ce numéro thématique fait donc le point sur l'état actuel des recherches et des résultats obtenus pour plusieurs aspects essentiels de la chimie de l'environnement. La 9th FECS Conference on chemistry and the environment et le 2nd SFC Meeting on environmental chemistry qui ont lieu à Bordeaux du 29 août au 1^{er} septembre 2004 seront l'occasion de présenter les progrès récents de ces travaux.



Jean-Jacques Aaron
Coordinateur du numéro



La côte découpée du Nord de l'île de Gran Canaria : interactions air-eaux-sols dans un environnement peu pollué chimiquement. Cliché : J.-J. Aaron.

L'analyse en chimie environnementale

Du prélèvement au dosage

Sandrine Irace-Guigand et Jean-Jacques Aaron

Résumé

Une des causes majeures de la dégradation de la qualité des écosystèmes provient de l'utilisation intensive et de l'occurrence de polluants organiques persistants dans l'environnement. Du fait de la diversité des échantillons environnementaux, on a généralement recours aux méthodes multirésidus afin d'analyser les micropolluants organiques (hydrocarbures aromatiques polycycliques : HAP, composés organiques volatils : COV, polychlorobiphényles : PCB et pesticides). Dans cet article, les principales étapes analytiques comprenant l'échantillonnage, l'extraction, la séparation et la détection sont décrites. Afin de rendre compte de la versatilité de l'analyse en chimie environnementale, nous avons comparé trois méthodes multirésidus : SPME-CG-SM pour les PCB et COV dans l'air et l'eau ; Soxhlet-CLHP-UV/visible et CG-SM pour les HAP dans les sédiments et SPE-CLHP-SM pour les pesticides dans les eaux. Les performances des procédures d'extraction, des séparations chromatographiques et des systèmes de détection ont été discutées vis-à-vis de ces familles de polluants organiques contenus dans les différents compartiments. La présentation générale et la prise en compte de méthodes multirésidus est une alternative prometteuse dans la résolution d'un grand nombre de problèmes pour l'analyse en chimie environnementale.

Mots-clés

Analyse environnementale, méthodes multirésidus, hydrocarbures aromatiques polycycliques, polychlorobiphényles, composés organiques volatils, pesticides.

Abstract

Analysis in environmental chemistry: from sampling to quantification

One of the main causes of the degradation of the ecosystems quality is due to the utilization of persistent organic pollutants, which results in their more or less important occurrence in the environment. Because of the complexity of environmental samples, multiresidue methods are generally required for the analysis of organic pollutants (polycyclic aromatic hydrocarbons: PAH; volatile organic compounds: VOC; polychlorobiphenyls: PCB and pesticides). In this paper, the main analytical steps needed for these methods, including sampling, extraction, separation and detection are described. In order to illustrate the versatility of environmental analytical chemistry, we compare the efficiency of three multiresidue methods: SPME-GC-MS for PCB and VOC in air and water; Soxhlet-HPLC-UV/visible and GC-MS for PAH in sediments and SPE-HPLC-MS for pesticides in waters. The performance of the extraction procedures, chromatographic separation and detection systems are discussed in the case of several pollutants and the different compartments. The various multiresidue methods presented here constitute promising, alternative approaches to solve a number of environmental analytical chemistry problems.

Keywords

Environmental analysis, multiresidues methods, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorobiphenyls, volatile organic compounds, pesticides.

Le développement de méthodes d'analyse des polluants dans l'environnement a nécessité de rapprocher les compétences des biologistes, des chimistes et des physiciens. Sur le plan analytique, la chimie environnementale comprend deux aspects complémentaires :

- l'analyse chimique proprement dite fournit des informations concernant l'identification des polluants dans le milieu concerné, leurs propriétés physico-chimiques et biologiques, leurs niveaux de concentration... ;
- l'écotoxicologie concerne les impacts de ces contaminants et leurs niveaux de pollution sur l'écosystème et la santé humaine.

Afin d'appliquer les méthodes d'analyse à l'environnement, on définit une stratégie intégrée et globale de l'analyse

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

- identifier la nature des polluants présents dans l'écosystème (études de terrain afin de déterminer des listes prioritaires de surveillance...);
- sélectionner les méthodes d'analyse adaptées aux seuils de concentrations des polluants rencontrés dans le milieu ;
- choisir la période et la fréquence des prélèvements afin qu'ils soient représentatifs des variations spatiales et temporelles des concentrations des polluants dans l'environnement ;
- tracer des droites d'étalonnage sur une large échelle de concentration (analyse quantitative) ;

Glossaire

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

- évaluer sensibilité, sélectivité, efficacité, reproductibilité et robustesse de la (ou des) méthode(s) choisie(s) ;
- proposer un plan d'expériences comprenant différentes étapes analytiques (échantillonnage, extraction, séparation, détection, validation, valorisation des résultats).

Parmi les polluants ou xénobiotiques qui doivent être analysés dans l'environnement, on peut citer les hydrocarbures, les métaux, les médicaments, les pesticides... Les métaux et les produits pharmaceutiques font l'objet d'études détaillées dans ce numéro [1-2]. Dans le présent article, nous décrirons tout d'abord les principales étapes des méthodes d'analyse multirésidus pour les différents compartiments de l'environnement. Nous donnerons ensuite quelques exemples concernant l'analyse de micropolluants organiques (généralement présents à des concentrations inférieures au $\mu\text{g/L}$), comprenant les composés organiques volatils (COV), les polychlorobiphényles (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les pesticides.

Devenir des polluants organiques dans l'environnement

Les micropolluants organiques proviennent de diverses sources généralement d'origine anthropique (industrie, transport, agriculture...). Ils peuvent se rencontrer dans plusieurs compartiments de l'environnement : l'air, l'eau et/ou les sols et diffuser d'un compartiment à l'autre (figure 1). Qu'il s'agisse de matrices gazeuses, liquides ou solides, les techniques d'analyse doivent s'adapter à chaque forme de la matière.

Afin d'étudier les processus physico-chimiques, physiques, photochimiques et biologiques contribuant à la dégradation des polluants organiques et à la formation de leurs métabolites dans l'environnement, on adopte un plan

d'expériences qui comporte généralement cinq étapes dans le cas d'une méthode d'analyse multirésidus :

Plan d'expériences

- Étape 1 : échantillonnage
- Étape 2 : extraction
- Étape 3 : séparation
- Étape 4 : détection
- Étape 5 : automatisation

Échantillonnage et extraction

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

Air

Les composés contenus dans l'air sont échantillonnés et extraits quasi simultanément. Du fait de la volatilité des polluants contenus dans l'air, il est nécessaire de les retenir soit par liquéfaction, soit directement (sans changement d'état) par adsorption sur un support solide de type cartouche de résine, fibres polyuréthane ou filtres. Des techniques alternatives comme la micro-extraction sur support solide (SPME) peuvent être utilisées afin de retenir préférentiellement les hydrocarbures légers, les PCB ou les COV (figure 2) [3-7].

Sols

Le prélèvement des composés d'intérêt des matrices solides s'effectue de la façon suivante :

- par carottage dans la matrice solide pour les fractions granulométriques ayant des diamètres particuliers de l'ordre du mm ou de la centaine de μm , ce qui correspond à quelques g ou mg de matière sèche ;
- par filtration sur des filtres en papier poreux ou traitement physico-chimique et floculation des fractions de l'ordre du μm , c'est-à-dire quelques mg de matière sèche.

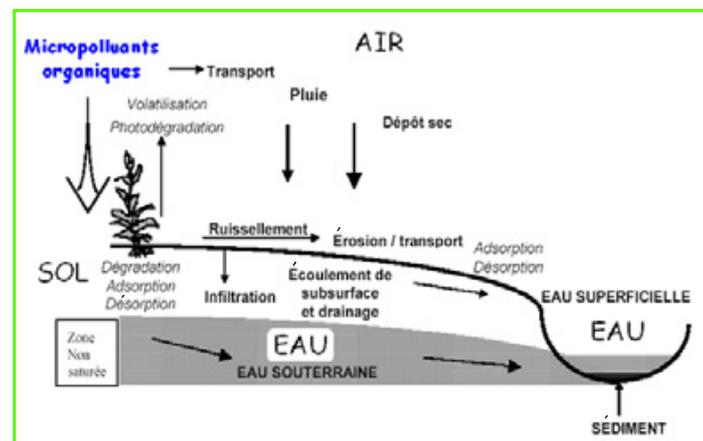


Figure 1 - Dispersion des micropolluants organiques dans les eaux, l'air et les sols (d'après [26]).

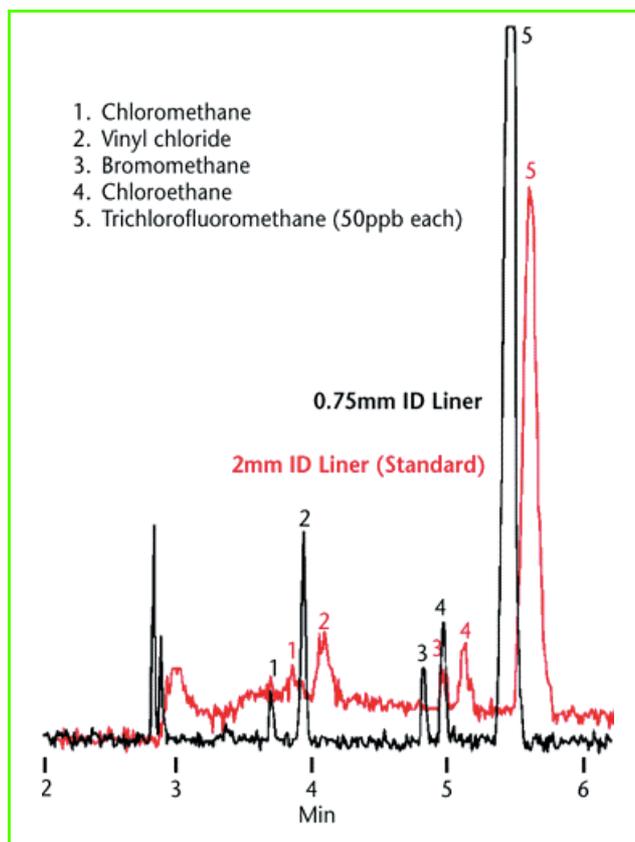


Figure 2 - Exemple d'analyse de COV par SPME sur fibre polydiméthylsiloxane, 100 μ m film (© Supelco sur <http://www.sigmaaldrich.com/>).

Quelle que soit la technique spécifique de prélèvement utilisée, qui est donc fonction de la taille des substances d'intérêt, les composés solides devront être solubilisés préalablement à l'extraction. Les deux extractions dédiées aux matrices solides les plus fréquemment utilisées sont l'extraction par ultrasons et le Soxhlet. Cependant, l'extraction supercritique et l'extraction par solvant chaud sous pression (PSE) sont actuellement privilégiées car elles s'avèrent plus économes en solvant, plus efficaces et plus reproductibles, ce qui facilite leur automatisation (figure 3) [8-11].

Eaux

L'échantillonnage et l'extraction des micropolluants organiques, présents à l'état de traces dans les eaux et pouvant être associés ou non à la matière minérale ou organique, nécessitent deux étapes successives :
 - pour l'échantillonnage, une succession de filtrations frontales et tangentielles afin de choisir la fraction granulométrique dans laquelle sont concentrés les produits d'intérêt ;
 - pour la séparation, une extraction solide/liquide (ESL) ou liquide/liquide (ELL) afin de concentrer les micropolluants et d'éliminer les interférents.

L'échantillonnage impose d'opérer des fractionnements granulométriques dans le continuum de tailles et de masses moléculaires des espèces organiques présentes dans les eaux. On distingue ainsi, selon la taille des particules, plusieurs systèmes de filtrations :



Figure 3 - Dispositif d'extraction des solides par solvant à chaud (le carrousel gris est le porteur des échantillons).

conventionnelle (frontale), microfiltration, ultrafiltration... (figure 4).

Pour séparer les micropolluants, les techniques d'extraction en ligne ou en différé sur supports solides poreux sont plus utilisées que l'ELL, car elles permettent de diminuer la consommation de solvant, d'augmenter les rendements et d'améliorer la reproductibilité [12-15]. Cependant, si la concentration en carbone organique total [COT] de l'échantillon est supérieure à 2-3 mg/L, cette matrice organique est suffisamment importante pour saturer, voire colmater le support en ligne, le rendant ainsi inefficace ; dans ce cas, il faudra appliquer l'ESL en différé sur les cartouches. Le choix du type de greffage du support s'effectue en fonction de l'hydrophobicité des polluants. Pour les micropolluants polaires, on préférera la phase normale (Si, CN...) ; pour les contaminants apolaires, la phase inverse (C8, C18...) ; pour les produits ioniques, des résines échangeuses d'ions (SAX, SCX...) ; et pour l'analyse multirésidus, des supports polymères (polystyrène, divinylbenzène, PRP1, PLRPS...) et/ou hybrides (fonction amide, essence ou ammonium quaternaire...). Il est évidemment essentiel de sélectionner parmi ces supports d'ESL la phase la mieux adaptée à la forme chimique (atomique, ionique, moléculaire ou polymère) des micropolluants rencontrés dans les eaux.

D'autres techniques d'extraction comme l'immuno-adsorption, fondée sur le principe d'une reconnaissance

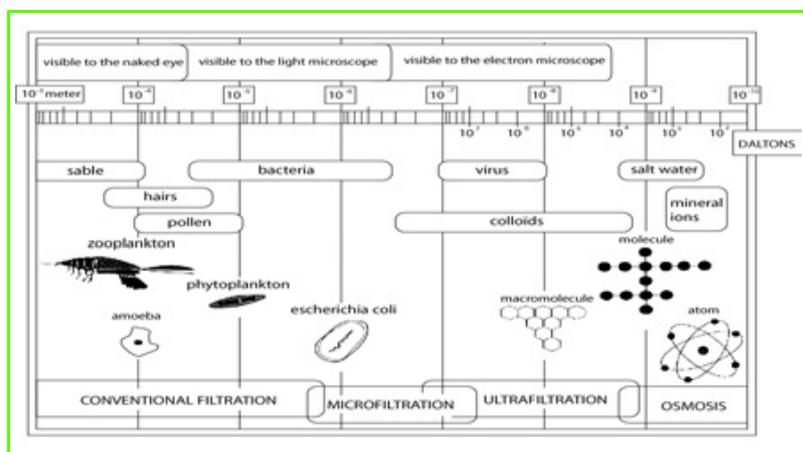


Figure 4 - Dispositifs d'échantillonnage dans le continuum de tailles et de masses moléculaires de la matière organique des eaux naturelles (© [26]).

antigène (polluant)-anticorps (antipolluant) constituent de nouvelles alternatives [16-18]. Ces techniques semblent prometteuses, mais sont actuellement en phase d'évaluation et d'optimisation.

Couplage : séparation-détection

En vue de définir un protocole pour l'analyse qualitative et quantitative en chimie environnementale, il convient de distinguer trois composantes :

- le (ou les) analyte(s), les micropolluants ;
- la matrice, la matière organique ;
- l'environnement, le milieu.

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

Depuis le début des années 90, plusieurs équipes ont présenté et discuté des avantages et des inconvénients des méthodes d'analyse multirésidus des micropolluants organiques [19-21]. En effet, par rapport aux méthodes classiques d'analyse, les méthodes multirésidus s'avèrent généralement plus efficaces, plus robustes, plus reproductibles et plus facilement automatisables, car elles permettent de coupler la séparation et la détection. Il s'agit généralement de couplage entre les méthodes chromatographiques et spectroscopiques. Parmi les méthodes chromatographiques, on citera la chromatographie gazeuse (CG) et la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) adaptée à l'analyse

des composés thermolabiles (figure 5). Sur le plan de la détection, les techniques spectroscopiques couplées avec la CLHP les plus utilisées sont : la fluorescence, l'absorption UV classique et la barrette de diodes (UV-DAD), la spectrométrie de masse (SM) avec ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) ou électrospray. Les principaux détecteurs en CG comprennent la capture d'électrons (ECD), l'ionisation de flamme (FID) ou encore la spectrométrie de masse avec impact électronique (IE). Les spectromètres de masse peuvent être utilisés en mode SIM (sélection du pic moléculaire ou « single ion monitoring ») ou SCAN (sélection de l'échelle $m/z = 40-400$).

Exemples d'analyses de polluants organiques

En fait, le choix de la méthode d'analyse multirésidus dépend de plusieurs critères, à savoir : le type d'échantillon (air, eau, sol) et/ou la (ou les) famille(s) chimique(s) des analytes (HAP, PCB, COV, pesticides).

Nous présenterons ici trois exemples d'analyses de polluants organiques dans l'environnement :

Analyses de polluants organiques dans des échantillons environnementaux

Exemple 1 : Composés organiques volatils (COV) et polychlorobiphényles (PCB) dans les eaux par SPME-CG-SM.

Exemple 2 : Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sédiments par Soxhlet-CG-SM ou Soxhlet-CLHP-UV/fluor.

Exemple 3 : Pesticides dans les eaux par SPE (PSDVB)-CLHP-SM.

Les COV et les PCB dans les eaux

Les performances de la micro-extraction en phase solide (SPME) couplée à la CG-ECD ou SM ont été examinées pour l'analyse de 21 PCB et 13 COV dans les eaux [6, 22]. Quels que soient les techniques et les polluants analysés, les limites de détection sont du même ordre de grandeur (environ 10^{-10} g/L) ; les déviations relatives (RSD) sont comprises entre 14-26 % et 1-14 %, respectivement, pour les PCB et les COV. A titre d'exemple, un chromatogramme montrant l'analyse de 21 PCB par la méthode SPME couplée à la CG-ECD est présenté dans la figure 6.

Les HAP dans les sédiments

Pour l'analyse des HAP, on emploie en général deux méthodes de séparation, à savoir la CLHP en phase normale avec détection UV-visible ou fluorimétrique, et la CG en phase apolaire avec détection par ionisation de flamme ou spectrométrie de masse.

Comme exemple, nous avons présenté l'analyse dans les sédiments de 16 HAP de la liste EPA (naphtalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benz(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benz(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)perylène, indeno(1,2,3-cd)pyrène). Les performances des méthodes utilisées sont résumées dans le tableau 1. L'extraction a été réalisée à

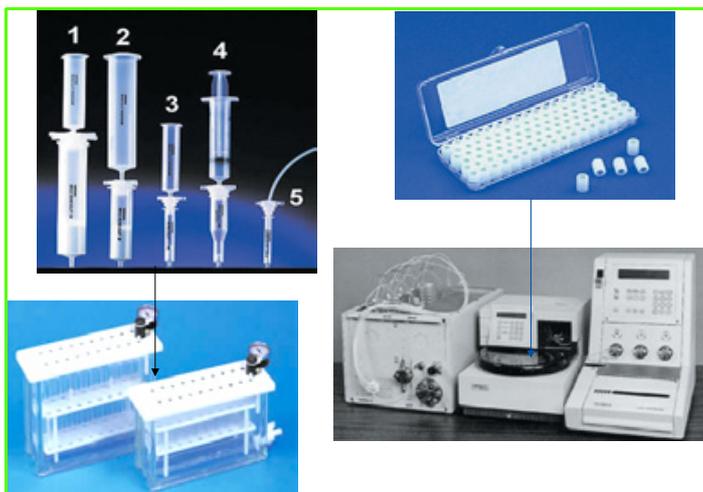


Figure 5 - Exemples de types de supports pour l'extraction solide-liquide en différé (à gauche) et en ligne (à droite).

A gauche : cartouches SPE surmontées de réservoirs à positionner sur le manifold indiqué par la flèche noire ; à droite : capsules SPE en ligne à fixer dans le rak de bus indiqué par la flèche bleue.

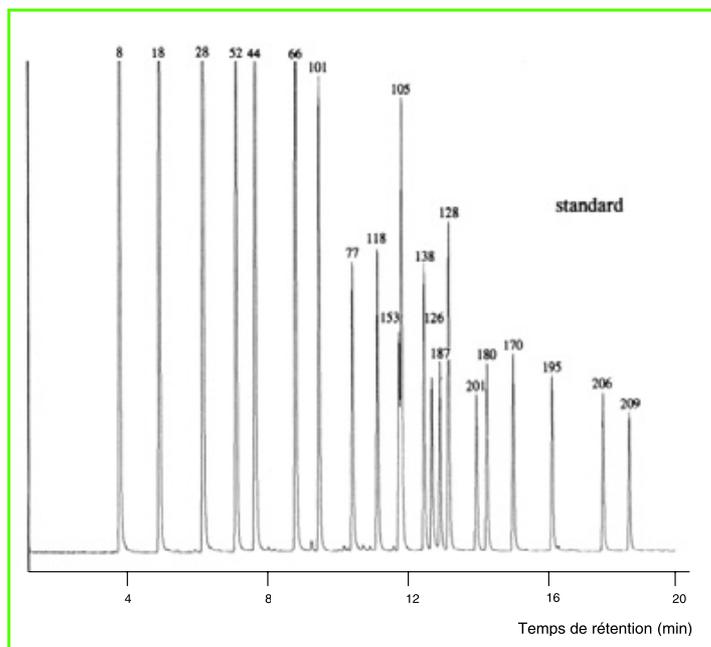


Figure 6 - Analyse dans une eau milli-Q des 21 PCB en SPME-CG-ECD (© [3]).

Identification des pics : PCB-8 : 2,4'-dichlorobiphényl ; PCB-18 : 2,2',5'-trichlorobiphényl ; PCB-28 : 2,4,4'-trichlorobiphényl ; PCB-52 : 2,2',5,5'-tétrachlorobiphényl ; PCB-44 : 2,2',3,5'-tétrachlorobiphényl ; PCB-66 : 2,3',4,4'-tétrachlorobiphényl ; PCB-101 : 2,2',4,5,5'-pentachlorobiphényl ; PCB-77 : 3,3',4,4'-tétrachlorobiphényl ; PCB-118 : 2,3',4,4',5'-pentachlorobiphényl ; PCB-153 : 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényl ; PCB-105 : 2,2',3,3',4,4'-pentachlorobiphényl ; PCB-138 : 2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényl ; PCB-126 : 3,3',4,4',5'-pentachlorobiphényl ; PCB-187 : 2,2',3,4',5,5',6'-heptachlorobiphényl ; PCB-128 : 2,2',3,3',4,4'-hexachlorobiphényl ; PCB-201 : 2,2',3,3',4,5',6,6'-octachlorobiphényl ; PCB-180 : 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényl ; PCB-170 : 2,2',3,3',4,4',5'-heptachlorobiphényl ; PCB-195 : 2,2',3,3',4,4',5,6'-octachlorobiphényl ; PCB-206 : 2,2',3,3',4,4',5,5',6'-nonachlorobiphényl ; PCB-209 : 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-décachlorobiphényl.

Tableau II - Rendements d'extraction et LOD obtenues par SM pour les dix pesticides les plus utilisés en France.

Pesticide	Rendement sur PSDVB (%) [23]	LOD (ng/L) [24]
Atrazine	95	10
Déséthylatrazine	50	20
Simazine	75	20
Diuron	95	10
Chlortoluron	90	20
Isoproturon	110	30
Cabétamide	100	10
Méthabenzthiazuron	100	10
2,4 D	90	30
Bromacil	70	10

Les pesticides dans les eaux

Dans le cas de l'analyse des pesticides dans les eaux, l'une des méthodes multirésidus les plus performantes est la CLHP équipée de détecteur UV-DAD ou SM couplée avec l'extraction solide-liquide [23-27]. Le tableau II indique les rendements d'extraction sur support polymère (polystyrène divinylbenzène) et les limites de détection (LOD) obtenues par SM pour les dix pesticides les plus utilisés en France [23-24]. Les rendements d'extraction sont compris entre 50 et 110 % selon les pesticides. Ils s'avèrent satisfaisants pour sept des dix pesticides car supérieurs ou égaux à 90 % ; toutefois, ils sont relativement faibles pour trois pesticides (déséthylatrazine, simazine et bromacil). Les valeurs des LOD, qui vont de 10 à 30 ng/L, sont suffisamment basses pour permettre d'évaluer de manière rigoureuse la contamination des eaux naturelles par ces pesticides.

Conclusion

Nous avons montré dans cet article la complexité de l'analyse environnementale qui nécessite de développer des stratégies d'analyse multirésidus des micropolluants organiques très spécifiques. En effet, il est nécessaire de tenir compte des différentes formes des contaminants (ions, molécules, polymères...) et des compartiments susceptibles d'être pollués (air, eaux, sols) afin de différencier et d'adapter les méthodes multirésidus les plus efficaces couplant les techniques d'extraction et de séparation-détection. Les méthodes utilisées pour l'étude des principaux polluants organiques, à savoir les HAP, PCB, COV et les pesticides, sont suffisamment sélectives, sensibles et précises pour permettre d'évaluer la contamination de

l'environnement dans des conditions optimales. Dans le cadre du développement durable, la surveillance de la contamination à court et à long terme implique également de développer des méthodes d'analyse automatisables, afin de pouvoir modéliser et prévoir le devenir des micropolluants organiques dans l'environnement.

Références

- [1] Bermond A., *L'Act. Chim.*, **2004**, 277-278, p. 27.
- [2] Levi Y., Cargouët M., *L'Act. Chim.*, **2004**, 277-278, p. 49.

Tableau I - Performances des méthodes d'analyse de 16 HAP dans les sédiments.

Matrice		
Matériaux de référence	CRM 481 (sédiment certifié) Sédiment avec 16 HAP	IAEA 408 (sédiment certifié) Sédiment avec 21 HAP
Sédiments	Bassin de la Seine [10]	Lagune de Bizerte, Tunisie [9]
Extraction au Soxhlet		
Solvant d'extraction - durée	5 g hexane/CH ₂ Cl ₂ - 24 h	7 g hexane/CH ₂ Cl ₂ - 12 h
Rendements (%)	75 - 85	90 - 106
Purification		
Agent de désulfuration	mercure	cuivre
Quantification		
Technique	CLHP - UV/Visible	CG-FID ou SM
Concentration des HAP dans les sédiments	450 - 5 650 ng/g	10 - 2 500 ng/g

l'aide de la technique du Soxhlet. Selon les HAP, les rendements d'extraction sont compris entre 75 et 85 % [10] et entre 90 et 106 % [9]. Ces différences de rendements pourraient s'expliquer par la diversité des matrices sédimentaires étudiées (sédiment fluviaux ou marins), ainsi que par les différences de procédures d'analyse employées. Les concentrations de HAP présents dans les sédiments du bassin de la Seine et de la lagune de Bizerte en Tunisie varient respectivement de 450 à 5 650 ng/g et de 10 à 2 500 ng/g. La contamination des deux types de sédiments par les 16 HPA s'avère donc du même ordre de grandeur.

- [3] Sarrion M.N., Santos F.J., Galceran M.T., *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, p. 4865.
- [4] Ezquerro O., Pons B., Tena M.T., *J. of Chromato. A*, **2003**, *1020*, p. 189.
- [5] Zygmunt B., Namiesnik J., *J. Fresenius Anal. Chem.*, **2001**, *370*, p. 1096.
- [6] Ezquerro O., Pons B., Tena M.T., *J. of Chromato. A*, **2003**, *985*, p. 247.
- [7] Namiesnik J., Zygmunt B., Jastrzebska A., *J. of Chromato. A*, **2000**, *885*, p. 405.
- [8] Harper M., *J. of Chromato. A*, **2000**, *885*, p. 129.
- [9] Mzoughi N., Hellal F., Dachraoui M., Villeneuve J.P., Cattini C., de Mora S.J., El Abed A., *Geoscience*, **2002**, *334*, p. 893.
- [10] Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B., Teil M.J., Blanchard M., Chevreuil M., *Chemosphere*, **2004**, *55*, p 555.
- [11] Dean J.R., Xiong G., *Trends Anal. Chem.*, **2000**, *19*, p. 553.
- [12] Pichon V., *Analisis*, **1998**, *26*, p. M91.
- [13] Hennion M.-C., *Analisis*, **1998**, *26*, p. M131.
- [14] *Sample Handling Techniques*, D. Barcelo, M.-C. Hennion (éds), Elsevier, Amsterdam, **1997**, p. 249.
- [15] Sabrik H., Jeannot R., Rondeau B., *J. of Chromato. A*, **2000**, *885*, p. 217.
- [16] Pichon V., Bouzige M., Miege C., Hennion M.-C., *Trends Anal. Chem.*, **1999**, *18*, p. 219.
- [17] Bouzige M., Pichon V., Hennion M.-C., *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, p. 1916.
- [18] Dalluge J., Hankemeier T., Vreuls J.J., Brinkman U.A.T., *J. of Chromato. A*, **1999**, *830*, p. 377.
- [19] Hankemeier T., van Leeuwen S.P.J., Vreuls J.J., Brinkman U.A.T., *J. of Chromato. A*, **1998**, *811*, p. 117.
- [20] Steen R.J.C.A., Hogenboom A.C., Leonards P.E.G., Peerboom R.A.L., Cofino W.P., Brinkman U.A.T., *J. of Chromato. A*, **1999**, *857*, p. 157.
- [21] Geerdink R.B., Niessen W.M.A., Brinkman U.A.T., *J. of Chromato. A*, **2002**, *1*, p. 66.
- [22] Yang Y., Miller D.J., Hawthorne S.B., *J. of Chromato. A*, **1998**, *800*, p. 257.
- [23] Geerdink R.B., Kooistra-Sijpersma A., Tiesnitsch J., Kienhuis P.G.M., Brinkman U.A.T., *J. of Chromato. A*, **1999**, *863*, p. 147.
- [24] Geerdink R.B., Kienhuis P.G.M., *Trends in Ana. Chem.*, **2000**, *19*, p. 460.
- [25] Hogenboom A.C., Hofman M.P., Jolly D.A., Niessen W.M.A., Brinkman U.A.T., *J. of Chromato. A*, **2000**, *885*, p. 377.
- [26] Irace S., doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, **1998**.
- [27] Irace-Guigand S., Aaron J.-J., Scribe P., Barcelo D., *Chemosphere*, **2004**, *55*, p. 973.



S. Irace-Guigand

Sandrine Irace-Guigand

est post-doctorante à l'ITODYS, Université Paris 7*.

Jean-Jacques Aaron

est professeur des universités. Il est responsable du DESS « procédés pour la qualité de l'environnement » à l'université Marne-la-Vallée et dirige un groupe de recherche au Laboratoire ITODYS*, Université Paris 7.



J.-J. Aaron

* ITODYS, CNRS UMR 7086, Université Paris 7-Denis Diderot, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris.

Fax : 01 44 27 68 14.

Courriel : aaron@paris7.jussieu.fr



Une double approche analytique pour l'extraction sélective de traces de polluants organiques

Immunoadsorbants et polymères à empreintes moléculaires

Valérie Pichon, Florence Chapuis, Marie-Claire Hennion

Résumé

L'analyse de traces de micropolluants organiques présents dans les matrices environnementales nécessite des méthodes de séparation et de détection performantes. Il en est de même pour l'étape préalable de traitement de l'échantillon. De faibles limites de détection sont souvent difficiles à atteindre en raison de la co-élution des analytes recherchés avec des composés interférents. En effet, les méthodes d'extraction conventionnelles sont basées sur l'utilisation de supports hydrophobes adaptés à l'extraction de composés d'échantillons aqueux ou de solvants organiques utilisés pour le traitement des échantillons solides (sols, sédiments, végétaux...) qui conduisent à la co-extraction de composés de polarité similaire à celle des analytes ciblés. Des supports d'immunoaffinité basés sur l'utilisation d'anticorps spécifiques des analytes recherchés peuvent alors être utilisés pour l'extraction directe d'une famille de polluants d'échantillons aqueux ou pour la purification d'extraits issus du traitement d'échantillons solides. La grande sélectivité de l'interaction antigène-anticorps permet alors d'atteindre des limites de détection en accord avec la réglementation en vigueur pour les différents domaines d'application. Cependant, le coût et le temps nécessaires à la production d'anticorps ont récemment conduit à l'émergence d'une technique alternative basée sur la synthèse de polymères hautement réticulés possédant des cavités spécifiques d'une molécule modèle. Ces polymères à empreintes moléculaires possèdent des propriétés comparables à celles des immunoadsorbants en terme de sélectivité avec, en plus, l'avantage d'un coût de développement réduit et d'une plus grande stabilité thermique et chimique.

Mots-clés

Immunoadsorbants, polymères à empreintes moléculaires, sélectivité, traitement de l'échantillon.

Summary

A dual analytical approach for the selective extraction of organic pollutants in environmental matrices: immunosorbents and molecularly imprinted polymers

The trace-level determination of micropollutants in environmental matrices requires high performance from analytical separation and detection as well as from the sample preparation technique. Low detection limits are difficult to obtain owing to many interfering compounds co-eluted with the target analytes because they are co-extracted by non-selective reversed-phase sorbents used for the solid-phase extraction of aqueous samples or by organic solvents used for the treatment of solid matrices. Immunoaffinity sorbents based on the use of antibodies that are specific of the target analytes can be applied to the direct extraction of a group of structurally related pollutants from liquid samples or to the purification of extracts (resulting of solvent based extraction methods applied to solid matrices). The high selectivity of the antigen-antibody interaction allows reaching the detection limits according to the regulatory guidelines in the various studied matrices. However, the production of antibodies is time consuming and cost effective. An alternative SPE method is emerging that consists in synthesizing highly cross-linked polymers that possess cavities that are specific of a particular molecule. These molecularly imprinted polymers possess properties that can be directly compared to those of immunosorbents with the advantage of being very stable and less cost effective.

Keywords

Immunosorbents, molecularly imprinted polymers, selectivity, sample pre-treatment.

Un grand effort a porté ces dernières années sur le développement de supports d'extraction et de purification comme en témoigne la liste des adsorbants actuellement commercialisés. Cependant, si l'on dispose actuellement de supports performants pour extraire et concentrer la grande majorité des polluants recherchés dans l'environnement, ces supports mettent principalement en œuvre des interactions

de nature hydrophobe. De ce fait, ils ne permettent pas d'atteindre des facteurs d'enrichissement suffisants pour les composés très polaires. De plus, ils peuvent conduire à la co-extraction d'un grand nombre de composés de polarité similaire à celle des polluants recherchés, rendant ainsi leur analyse chromatographique difficile d'un point de vue quantitatif.

Ce problème d'interférences existe pour l'analyse environnementale lorsque l'on applique ces méthodes à des échantillons d'eaux fortement contaminées (eaux de surface, eaux de rejets industriels). Il est également rencontré pour les échantillons d'origine biologique et alimentaire qui nécessitent systématiquement le développement d'étapes de lavage (impliquant alors une forte rétention des analytes recherchés sur l'adsorbant pour qu'ils ne soient pas élués au cours de cette étape) ou l'introduction de procédures supplémentaires de purification. Ces interférences sont particulièrement présentes lorsqu'il s'agit d'analyser des extraits issus du traitement de matrices solides par un solvant (après extraction en Soxhlet, sous champs micro-ondes, sous pression...).

Il semble donc intéressant, voire nécessaire, de développer des supports mettant en œuvre des interactions plus sélectives comme celles induites dans des mécanismes de reconnaissance moléculaire. Pour cela, deux voies sont possibles. L'une est biologique et consiste à utiliser des supports greffés par des anticorps spécifiques des polluants recherchés appelés immuno-adsorbants. L'autre est chimique et consiste à synthétiser un polymère autour de molécules empreintes. L'élimination de ces molécules après polymérisation libère alors des cavités qui auront une complémentarité stérique et fonctionnelle avec la molécule prise comme modèle. Ce polymère dit à empreintes moléculaires (MIP : « molecular imprinted polymer ») et ces immuno-adsorbants peuvent alors être utilisés pour l'extraction sélective d'analytes de matrices complexes.

L'utilisation des MIP comme support d'extraction est beaucoup plus récente que celle des immuno-adsorbants. Beaucoup de travaux sur ces derniers ont permis de bien appréhender les mécanismes de rétention et les différents paramètres pouvant affecter les résultats. De ce fait, de nombreuses méthodes d'immunoextraction ont pu être validées avec succès. Les MIP ont pour avantage d'être obtenus par voie chimique et donc avec un coût de développement et de production moindre comparé à la synthèse biologique nécessaire à l'obtention des immuno-adsorbants. Cependant, comme pour toute technique émergente, il convient d'approfondir les mécanismes engendrés sur ces supports polymères pour les appliquer sans risque à des domaines très divers.

Les immuno-adsorbants

Principe

L'emploi d'anticorps comme réactif analytique n'est pas récent dans le domaine médical et biologique, à la différence du domaine environnemental pour la recherche de micropolluants. L'une des raisons réside dans la difficulté de produire des anticorps très spécifiques de molécules de petite

taille. Les mammifères ne développant pas de réponse immunitaire envers ces molécules, il est nécessaire de coupler la molécule antigène choisie à une protéine porteuse, ce qui impose souvent de la modifier au préalable par l'introduction d'un groupement fonctionnel.

Dans le cas des molécules de petite taille possédant de ce fait peu de groupements caractéristiques, la probabilité pour que les anticorps ainsi produits reconnaissent d'autres composés de structure voisine est assez grande. C'est ce qu'on nomme la réactivité croisée des anticorps. Cette propriété est un avantage puisque dans le cas de la recherche de polluants, on est souvent amené à rechercher de nombreux composés d'une même famille en incluant éventuellement des métabolites. L'utilisation de ces supports a fait l'objet de nombreuses revues [1-4] et un grand nombre d'exemples reportés dans la littérature durant ces dernières années sont cités dans le *tableau 1*.

Tableau 1 - Immuno-adsorbants appliqués à divers micropolluants recherchés dans des matrices variées.

2-4-D : acide 2,4-dichlorophénoxyacétiques ; BTEX : benzène, toluène, éthylbenzène, xylène ; HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques.
CPG : chromatographie en phase gazeuse ; CPL : chromatographie en phase liquide ; EC : électrophorèse capillaire ; ELISA : test immunoenzymatique ; Fluo : détection par fluorescence ; IF : détecteur à ionisation de flamme ; SM : spectrométrie de masse ; TI : détecteur thermo-ionique.

Analytes	Matrices	Analyses	Références
Acide okadaïque	Moules, algues	CPL/SM, /UV, /Fluo	5-6
Amines aromatiques	Eaux, effluents	CPL/UV	7-9
Bisphénol A, phénol	Sérum	CPL/Fluo	10
BTEX	Eaux	CPL/SM	11
Carbendazime	Sols, eaux	CPL/SM	12
Déoxynivaléol	Blé	CPL/UV	13
2,4-D	Tampon phosphate	CPL/UV	14
Diazinon	Eaux	CPL, ELISA	15
Imazalil	Agrumes	CPL	16
Microcystines	Eaux	CPL/UV, /SM, EC	17-21
	Algues	CPL/UV, EC	20-22
	Poissons	CPL/UV	22
Nitroaromatiques	Tampon	ELISA	23
HAP et métabolites	Air, particules, urines	CPL/Fluo, CPG/SM	24
HAP	Coraux	CPG/SM, ELISA	25
	Sédiments, sols, boues	CPL/UV	9, 26-30
	Eaux	CPL/UV, /Fluo, CPG/SM	9, 27, 29-31
Ochratoxine A	Moules	CPL/UV, Fluo	29
	Céréales	CPL/Fluo	32
Phénylurées	Eaux	CPL/UV, SM	9, 27, 33-36
	Sols	CPL/UV	27, 36-37
	Urines	CPL/UV	37
Phénylurées et triazines	Végétaux	CPL/UV	38
	Eaux	CPL/UV	9, 27
Sulfonylurées	Sols	ELISA	39
Thiifluzamide	Cacahuètes	CPL/UV	40
Triazines (et métabolites)	Eaux, sols	CPL/UV	9, 26-27, 36, 41
		CPG/ TI	42
Triazines	Eaux	CPG/IF	43
	Végétaux	CPL/UV	44
Zéaralénone	Céréales	CPL/Fluo	32

Synthèse et principe d'utilisation d'un immunoadsorbant

La première étape de synthèse d'un immunoadsorbant consiste en la production des anticorps. Pour cela, il faut sélectionner un composé représentatif de la famille ciblée, l'antigène, qui sera pris comme modèle pour produire les anticorps. Cet analyte doit souvent être chimiquement modifié afin d'introduire une fonction qui permettra son greffage à une protéine porteuse. Plusieurs molécules modifiées, appelées *haptènes*, seront couplées à une protéine. Cette entité immunogène, appelée *immunoconjugué*, est ensuite utilisée pour immuniser le mammifère.

Quelques mL de sérum sont ensuite prélevés de l'animal après quelques semaines d'immunisation. Une purification est mise en œuvre pour isoler les anticorps (*immunoglobulines* de type G, IgG) et les greffer chimiquement sur un support solide hydrophile afin qu'il ne génère pas d'interactions pouvant conduire à terme à une rétention non spécifique sur l'immunoadsorbant. Ces supports sont en général de la silice activée ou des gels d'agarose. Ces étapes sont résumées dans la *figure 1*.

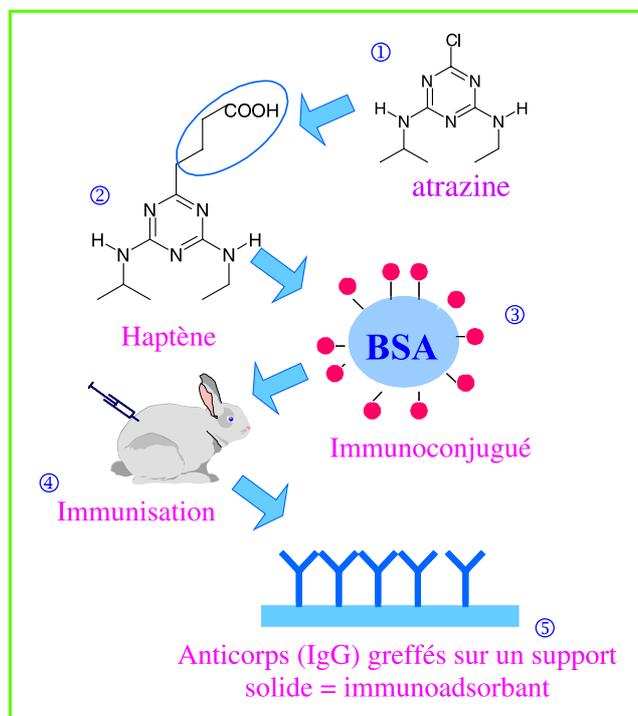


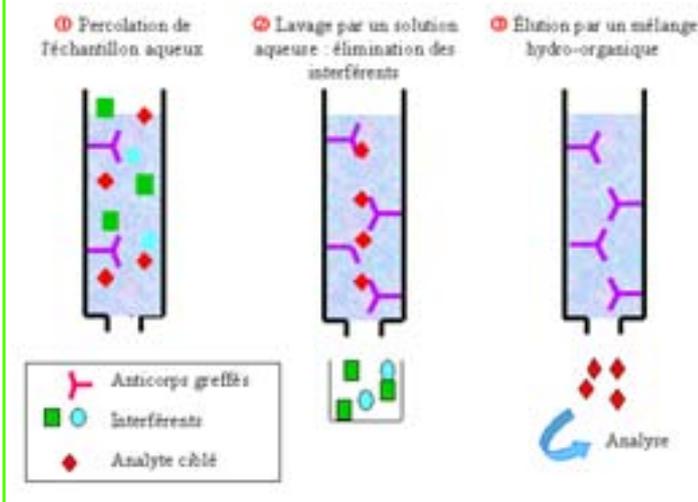
Figure 1 - Principe de synthèse d'un immunoadsorbant.

1) Choix de la molécule-cible. 2) Synthèse de l'haptène. 3) Greffage à une protéine porteuse = synthèse de l'immunoconjugué. 4) Immunisation puis prélèvement du sérum et purification des IgG. 5) Greffage des anticorps (IgG) sur une phase solide.

Dans une première approche, les immunoadsorbants (IS) sont synthétisés avec des anticorps polyclonaux, à savoir la fraction d'immunoglobulines de type G (IgG) que l'on isole du sérum. Cette fraction contient des anticorps d'affinités variées et seuls 10 à 15 % d'entre eux sont spécifiques de l'immunoconjugué et donc de la molécule ciblée. Ces anticorps sont moins chers et plus rapides à produire que les anticorps monoclonaux qui sont issus de la sélection du clone générant les anticorps de spécificité souhaitée. Ces derniers sont cependant préconisés pour la commercialisation des IS car, une fois la lignée sélectionnée, ils sont

Encadré 1

Principe de l'immunoextraction



obtenus de façon reproductible, en grande quantité et sans recourir à l'utilisation d'animaux.

Les immunoadsorbants ainsi produits peuvent être introduits dans des réservoirs de type cartouches ou précolonne entre deux frittes et être utilisés comme tout support classique d'extraction. Après une étape de conditionnement par un tampon et de l'eau pure, l'échantillon aqueux est appliqué et un lavage à l'eau pure est alors éventuellement introduit. L'application d'un solvant d'élution permet de récupérer les solutés sélectivement retenus par les anticorps (voir encadré 1).

Réactivité croisée et extraction sélective par groupe de polluants

Les propriétés des immunoadsorbants résultent surtout de celles des anticorps greffés. Si les anticorps créent des interactions spécifiques avec un antigène donné contre lequel ils ont été synthétisés, ils sont aussi source de réactions croisées, c'est-à-dire de réactions avec les analogues structuraux de l'antigène. En principe, une forte affinité des anticorps est obtenue pour la molécule utilisée pour la synthèse des anticorps (molécule antigène). L'affinité pour les autres molécules de la même famille chimique va dépendre de leurs caractéristiques structurales. Cette affinité va influencer sur la rétention des composés au cours de l'étape d'extraction et donc sur les rendements d'extraction pour un volume d'échantillon donné. Ceci est illustré par les rendements d'extraction reportés dans le *tableau II* et obtenus pour des triazines après préconcentration d'eau pure dopée par ces composés sur trois immunoadsorbants greffés par des anticorps différents.

Si l'on compare les rendements obtenus avec chaque type d'anticorps, il apparaît que l'anticorps le plus apte à piéger simultanément la famille des triazines est celui produit à l'image de l'amétryne. Par modélisation moléculaire de ces triazines et des immunoconjugés, et par l'exploitation des résultats par analyse en composante principale, il a récemment été mis en évidence l'importance du volume des groupements caractérisant les différentes molécules et des interactions électroniques (mesurées par la répartition des charges dans les molécules) dans le mécanisme de reconnaissance par les anticorps, et donc leur affinité

Tableau II - Rendements d'extraction (%) après percolation de 25 mL d'eau pure dopée par un mélange de triazines sur des immunoabsorbants contenant une quantité équivalente d'anticorps monoclonaux anti-atrazine, -amétryne et -dichloroatrazine greffés sur silice. (Adapté de [41]).

Haptène			
	Atrazine	Amétryne	Dichloroatrazine
Atrazine	91	90	23
Cyanazine	96	91	93
Propazine	75	105	25
Simazine	93	114	3
Sebutylazine	100	100	35
Terbutylazine	67	85	90
Prometon	25	99	2
Prométryne	0	107	0
Terbutryne	0	92	0

vis-à-vis des différents composés de cette famille [41]. A terme, ces travaux ont pour objectif de permettre la prévision de la structure idéale de la molécule modèle pour la production d'anticorps, permettant ainsi de diminuer leur coût de développement.

Capacité et analyse quantitative

Un rendement d'extraction inférieur à 100 % peut être dû à une faible affinité des anticorps vis-à-vis du composé étudié, mais aussi à un dépassement de capacité. Il est donc important de connaître ce paramètre couramment défini comme le nombre total de sites de reconnaissance disponibles sur l'IS et capables de fixer les analytes. Cette capacité est donc directement liée au nombre et à la nature des anticorps greffés ainsi qu'à leur accessibilité. Lorsque l'on utilise des anticorps polyclonaux, la fraction d'anticorps greffés correspond à la fois à des anticorps spécifiques de la molécule ciblée, mais également à des anticorps spécifiques d'autres molécules (telle que la protéine porteuse ou des anticorps liés au patrimoine immunitaire de l'animal) qui n'interviennent donc pas dans le procédé d'extraction. Il est alors nécessaire de connaître cette capacité de manière à ne pas saturer l'immunoabsorbant, ce paramètre ne pouvant pas être accessible par le calcul. Le dépassement de cette capacité a pour conséquence la non-linéarité des courbes d'étalonnage au-delà d'une certaine concentration. La capacité peut être mesurée par percolation d'un volume constant d'eau dopée par des quantités croissantes d'analyte-antigène. Un exemple de courbe ainsi obtenue, présenté en *figure 2*, fait apparaître que la quantité maximale d'atrazine pouvant être fixée sans diminution des rendements d'extraction est de l'ordre de 450 ng pour cet immunoabsorbant constitué d'anticorps anti-atrazine. Si cette capacité est insuffisante, ce qui peut être le cas si l'on cherche à extraire simultanément d'autres analogues structuraux, il est nécessaire d'augmenter la quantité d'anticorps dans le support. Cela revient en général à augmenter aussi la quantité de support de greffage car une densité de greffage trop élevée conduit à des problèmes d'accessibilité des analytes pour les anticorps [37].

Outre un apport en reproductibilité déjà évoqué, les anticorps monoclonaux présentent aussi l'avantage d'être tous spécifiques de la molécule cible, conduisant ainsi à

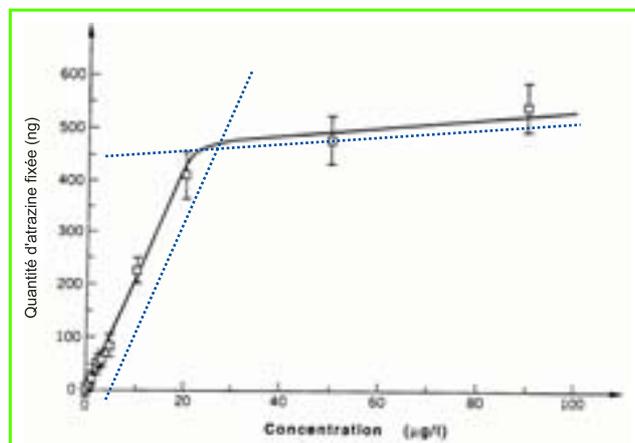


Figure 2 - Mesure de la capacité par percolation d'échantillons d'eau contenant des concentrations variables en atrazine sur un IS anti-atrazine [9].

un IS de capacité plus élevée pour une quantité donnée d'anticorps. Ce paramètre est très important si l'on souhaite miniaturiser le système d'extraction.

Des études menées avec des IS de même capacité mais synthétisés à partir d'anticorps monoclonaux et polyclonaux anti-isoproturon (obtenus en adaptant la quantité d'anticorps suivant leur nature) indiquent la même échelle d'affinité pour le groupe des 13 phénylurées testées. Ces résultats sont reportés dans le *tableau III* : des rendements similaires sont obtenus pour un composé donné quel que soit le type d'anticorps utilisé. La même observation a été faite avec des anticorps polyclonaux et monoclonaux dirigés contre l'atrazine et la terbutylazine. Il est donc possible d'obtenir des anticorps monoclonaux présentant une grande réactivité croisée, à savoir une grande aptitude à piéger plusieurs composés d'une même famille structurale.

Tableau III - Rendements (%) moyens et écart-type mesurés après percolation de 25 mL d'eau pure dopée à 1 µg/L par des phénylurées sur des immunoabsorbants contenant des anticorps anti-isoproturon monoclonaux (n = 2) et polyclonaux (n = 3) de même capacité (quantité d'anticorps adaptée à leur nature). (Adapté de [37]).

	Monoclonaux	Polyclonaux
Fénuron	0	< 10
Metoxuron	19 (5)	61 (4)
Monuron	28 (5)	101 (5)
Chlortoluron	100 (2)	102 (8)
Isoproturon	99 (1)	99 (3)
Difénoxuron	6 (6)	67 (6)
Linuron	83 (2)	96 (5)
Chlorbromuron	100 (9)	101 (5)
Diflufenzuron	59 (7)	99 (6)

Immunoextraction et couplage à l'analyse chromatographique

Le protocole d'extraction sur immunoabsorbants est similaire à celui utilisé pour les supports classiques d'extraction (silice greffée C18, copolymères apolaires...). Après conditionnement de l'immunoabsorbant par quelques mL

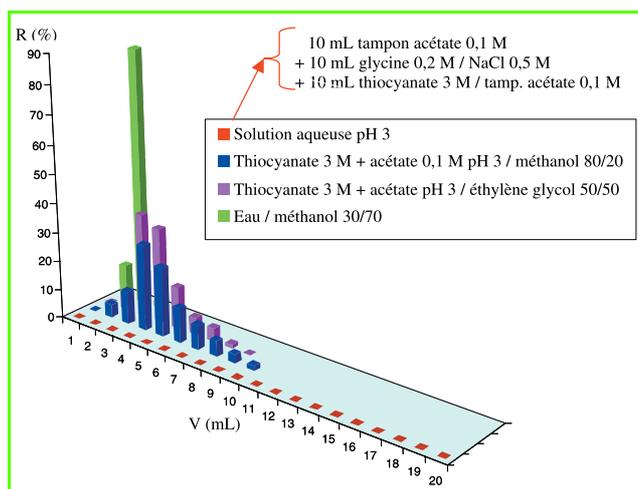


Figure 3 - Éluion fractionnée de l'isoproturon d'anticorps anti-isoproturon par percolation de solutions aqueuses ou de mélanges hydro-organiques sur l'immunoadsorbant.

d'eau pure, l'échantillon est percolé. Les solutés sélectivement retenus par les anticorps sont ensuite désorbés par un faible volume d'éluant.

Si les grosses molécules (protéines, hormones, etc.) sont désorbées par simple changement de pH, modification de la force ionique de l'éluant ou ajout d'agents dénaturants, ces conditions sont peu efficaces pour la désorption de petites molécules comme le montre la figure 3 illustrant l'effet de certains agents sur l'élution de l'isoproturon. Seuls des solvants organiques comme le méthanol ou l'acétonitrile permettent une désorption efficace de l'analyte en un faible volume, ce qui n'est pas obtenu par application de solutions aqueuses ou d'autres agents largement utilisés pour les molécules de grande taille.

Il apparaît que des mélanges hydro-organiques contenant jusqu'à 80 % de méthanol ou d'acétonitrile peuvent être utilisés sans endommager l'immunoadsorbant, à la différence d'anticorps non greffés dont la dénaturation est irréversible dans de telles conditions. En effet, l'IS est régénéré par stockage à 4° C dans une solution aqueuse tamponnée contenant un agent antibactérien. Ce comportement particulier des anticorps greffés a aussi été mis en évidence lors de l'étude de l'action de certains sels connus pour leur effet chaotrope (propriété que possèdent certains ions à agir sur les interactions de nature hydrophobe modifiant alors la conformation des protéines), voire dénaturant pour les anticorps. En effet, certains ions réputés très forts pour entraîner la rupture des interactions antigène-anticorps se sont montrés peu efficaces pour la désorption de micropolluants des immunoadsorbants. Cependant, une baisse des rendements peut être observée quand certains ions sont introduits dans l'échantillon d'eau avant percolation, traduisant une diminution de l'affinité des anticorps probablement liée à un changement de structure réversible des anticorps.

Généralement conditionnés dans des cartouches d'extraction en polypropylène, piégés entre deux frittés, les immunoadsorbants peuvent également être introduits dans des précolonnes intégrées dans des montages permettant de coupler en ligne l'extraction et l'analyse par chromatographie en phase liquide (CPL). La désorption est alors réalisée par le gradient de phase mobile utilisée pour la séparation analytique. Cette phase mobile doit contenir une quantité suffisante de solvants organiques pour permettre la

désorption des solutés, tout en permettant la séparation des composés ciblés.

Apport en sélectivité des immunoadsorbants

L'exemple reporté figure 4 illustre clairement le gain en sélectivité résultant de l'utilisation de l'IS pour l'extraction de la benzidine et de deux analogues structuraux. Le polymère de styrène divinylbenzène (figure 4A) est suffisamment rétentif pour obtenir un taux de récupération élevé, mais il conduit à la co-extraction de nombreux autres composés masquant notamment, sur le chromatogramme, la présence de la benzidine. La quantification des trois analytes après passage direct de l'échantillon sur l'IS (figure 4B) est en revanche grandement facilitée par l'élimination presque totale des autres constituants de la matrice.

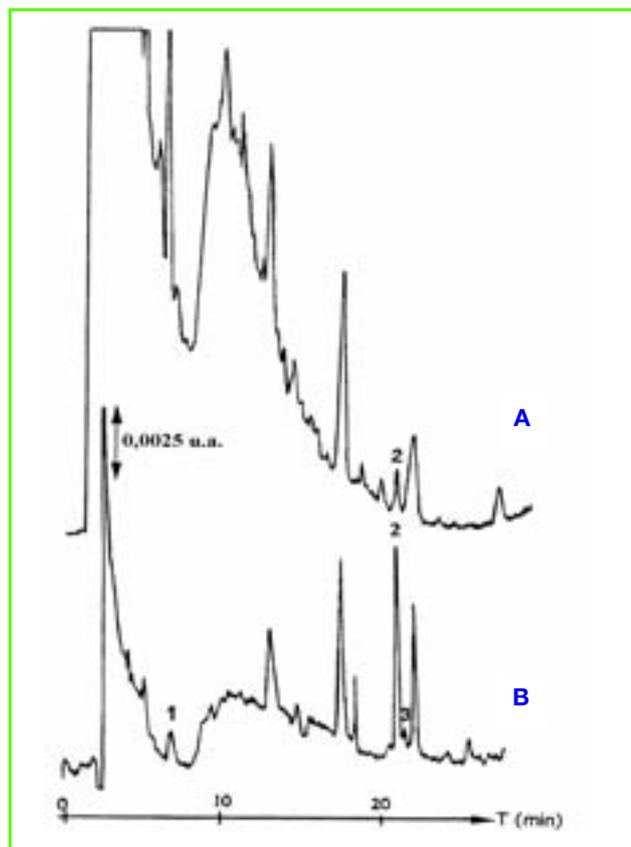


Figure 4 - Extraction sur un support non sélectif de styrène divinylbenzène (A) et sur un immunoadsorbant contenant des anticorps anti-benzidine (B) de composés contenus dans un effluent industriel (en sortie d'industrie textile).

2,5 mL d'échantillon dilués par 47,5 mL de tampon salin (PBS), échantillon dopé à 1 µg/L. Composés : 1- benzidine ; 2- 2,4-dichloroaniline ; 3- 3,3'-dichlorobenzidine. (Adapté de [8]).

L'apport en sélectivité des immunoadsorbants résulte de la grande spécificité de l'interaction antigène-anticorps. Cependant, en raison de leur caractère ionique ou fortement hydrophobe, certains composés peuvent interagir fortement avec le support de greffage, voire même avec les protéines (immunoglobulines). L'évaluation des risques de rétention liées à des interactions non spécifiques peut se faire par comparaison des résultats obtenus entre un IS contenant des anticorps spécifiques et un autre IS constitué du même support solide mais greffé par des anticorps non spécifiques des molécules ciblées. De nombreuses études ont montré

que les silices activées et les gels d'agarose engendraient peu d'interactions non spécifiques.

Lorsqu'une forte affinité est obtenue entre les anticorps et les analytes ciblés, il est alors possible d'éliminer les interférents, faiblement fixés par interactions non spécifiques, par une étape de lavage avant de procéder à la désorption. Cette approche est illustrée *figure 5* pour la recherche de pentachlorophénol dans un effluent industriel. Un IS anti-chlorophénols a été obtenu par greffage d'anticorps anti-pentachlorophénol. L'interaction avec le pentachlorophénol s'est révélée très intense, si bien que l'étape de désorption n'a pu être réalisée avec le mélange classique d'eau et de solvant organique, mais avec en plus l'ajout d'acide acétique. Dans ce cas, après percolation de l'échantillon, un lavage intermédiaire a pu être réalisé avec une solution contenant 95 % d'acétonitrile avant désorption du pentachlorophénol. Il est ainsi possible, comme le montre la *figure 5B*, de quantifier facilement le pentachlorophénol dans cet effluent, ce qui n'est pas le cas lorsque l'on extrait ce composé par un support hydrophobe conventionnel (de polystyrène divinylbenzène) (*figure 5A*). Un autre exemple d'apport en sélectivité est illustré *figure 6* qui correspond à l'analyse d'une toxine algale, la microcystine-LR, et de ses nombreux analogues structuraux après leur extraction de cultures d'algues. Dans ce cas, l'analyse est réalisée en CPL couplée à un détecteur à barrette de diodes permettant d'accéder au spectre d'absorbance caractéristique de ces toxines et couplée à un spectromètre de masse (SM) muni d'un analyseur à triple quadripôles pour l'identification des variants de microcystines dont on ne possède pas les étalons. L'immunoextraction (*figure 6A*) apparaît ici comme une méthode de choix pour limiter une fois de plus la co-extraction d'interférents appa-

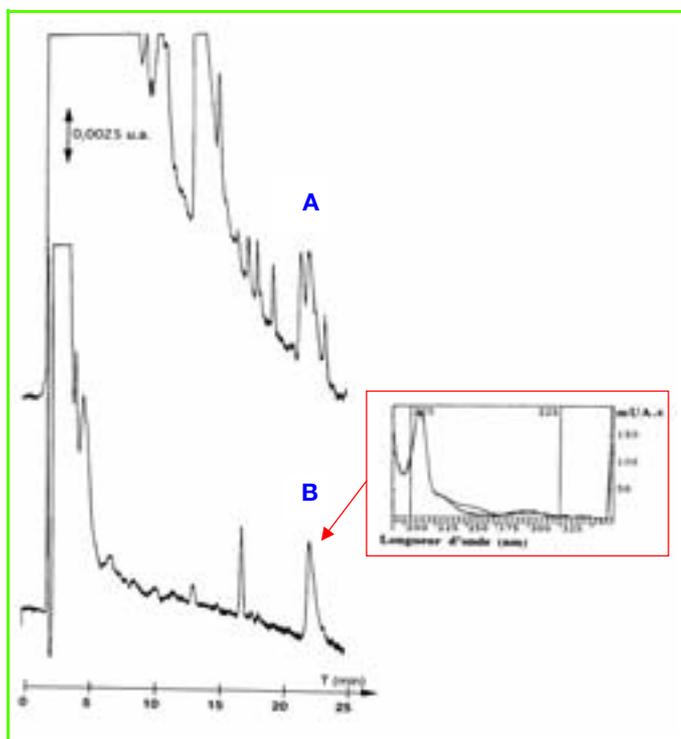


Figure 5 - Analyse du pentachlorophénol dans un effluent industriel dilué dans une solution de tampon phosphate après extraction par un copolymère non sélectif de styrène-divinylbenzène (A) et par un immunoadsorbant anti-chlorophénols (B).
Image en insert : spectre d'absorbance UV du pentachlorophénol comparé au spectre correspondant au pic fléché.

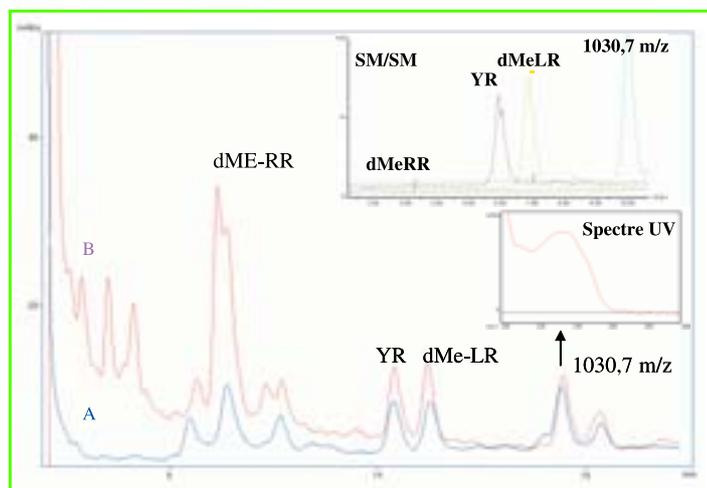


Figure 6 - Analyse d'un extrait d'algues contenant la microcystine YR et les variants déméthylés des microcystines RR et LR et, avec (A) ou sans (B), étape de purification sur un immunoadsorbant constitué d'anticorps anti-microcystines LR.

Images en insert : spectre UV d'une toxine de masse m/z 1030,7 similaire à celui de la microcystine LR et résultat de l'analyse en SM/SM de cet échantillon après purification sur l'IS. (Adapté de [22]).

raissant dans l'analyse de l'extrait non purifié (*figure 6B*), mais aussi pour extraire sélectivement des analogues structuraux de la microcystine-LR présents dans les cultures.

Lorsque l'immunoextraction intervient comme méthode de purification d'extraits obtenus par applications de méthodes conventionnelles (extractions en solvants par Soxhlet, sous champ micro-ondes...), les solutés à analyser sont contenus dans un solvant organique. Or, pour obtenir une forte affinité des anticorps et ainsi une forte rétention des analytes sur l'immunoadsorbant, il est préférable de percoler un échantillon aqueux. Aussi, la purification sur IS nécessite une étape d'évaporation du solvant et de dilution de l'extrait dans l'eau avant immunoextraction. Il est possible de travailler avec une faible teneur résiduelle en solvant, mais celle-ci doit être contrôlée par vérification des rendements d'extraction.

Couplage en ligne de l'immunoextraction aux techniques chromatographiques

L'automatisation facile du couplage en ligne de l'extraction sur phase solide avec la CPL rend cette technique très performante et les analyses quantitatives plus fiables. L'extraction se fait actuellement avec des précolonnes remplies de supports tels que les silices greffées C18 ou des copolymères qui mettent en jeu des interactions non spécifiques. Mise à part si les analytes sont hydrophobes, il est difficile d'appliquer un lavage intermédiaire car cela peut conduire à la perte des composés les plus polaires, compte tenu des faibles dimensions des précolonnes et donc des faibles quantités de phase. De ce fait, il y a grand intérêt à utiliser les IS comme support d'extraction en ligne car la purification est alors réalisée en même temps que l'extraction. Le couplage de l'extraction et de la CPL en ligne apparaît également intéressant pour l'analyse de composés volatils comme les phénols ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques car il permet d'éviter l'étape d'évaporation souvent nécessaire après l'élution pour concentrer l'extrait à injecter.

Le couplage en ligne de l'immunoextraction peut se faire directement avec l'analyse chromatographique. L'IS est conditionné dans une précolonne et installé sur une vanne permettant, en position de chargement, de percoler l'échantillon. L'élution est ensuite assurée par la phase mobile permettant la séparation chromatographique après basculement de la vanne en position d'élution. Ce couplage est possible uniquement si les anticorps ont été préalablement greffés de façon covalente sur un support résistant aux fortes pressions développées par le système analytique et si les conditions de désorption sont compatibles avec l'analyse chromatographique. Des anticorps greffés sur silice ont été utilisés pour l'analyse en ligne de triazines, de phénylurées, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de colorants dans des eaux [7-9, 26, 29, 31, 34-36]. Dans ces différents cas, une phase mobile contenant de l'eau et de l'acétonitrile a permis un transfert rapide des solutés vers la colonne analytique sans perte en efficacité.

Pour les analyses de phénols et de microcystines illustrées figures 5 et 6, l'ajout d'acide acétique dans le solvant de désorption rend impossible le couplage direct avec la séparation chromatographique car il conduit à des problèmes de détection ou de rétention chromatographique. Pour les microcystines, leur analyse en ligne a été rendue possible par l'introduction d'une seconde précolonne contenant un polymère organique qui permet un piégeage intermédiaire des toxines extraites sélectivement puis éluées de l'immunoabsorbant avant leur transfert en CPL/SM [22]. Ce couplage mettant en œuvre un support intermédiaire est aussi utilisé quand les anticorps ont été greffés sur un support ne permettant pas d'appliquer de fortes pressions (gel d'agarose), ou pour un couplage en ligne avec la chromatographie en phase gazeuse.

Les polymères à empreintes moléculaires

Principe

Bien que les polymères à empreintes moléculaires (MIP) suscitent un intérêt assez récent pour leur application à l'extraction, le concept est assez ancien et a été largement exploité dans le domaine de la chiralité. Au départ développés sur silice, ils doivent leur essor à l'utilisation de polymères organiques.

Ils sont obtenus par polymérisation de monomères autour d'une molécule modèle (ou empreinte) en présence d'un agent réticulant et d'un initiateur de polymérisation. Après élimination de la molécule empreinte, on obtient un polymère poreux possédant des sites de reconnaissance spécifique de la molécule modèle, à savoir des cavités capables de reconnaître la molécule modèle avec une sélectivité comparable à celle des systèmes biologiques (enzymes, anticorps...). Outre le fait d'être peu onéreux si la molécule modèle est disponible à faible coût, de tels polymères présentent une excellente stabilité chimique, mécanique et thermique. Les ouvrages ou revues générales portant sur le sujet [45-47] et le nombre de publications en augmentation exponentielle durant ces cinq dernières années témoignent du grand potentiel des MIP pour l'extraction de polluants de matrices variées. Quelques exemples d'applications environnementales sont reportés dans le tableau IV.

Synthèse

La première étape de la synthèse consiste à mettre en contact la molécule modèle, le(s) monomère(s) fonctionnel(s)

Tableau IV - Polymères à empreinte moléculaire appliqués à différents types de polluants et de matrices.

AM : acide méthacrylique ; VP : 4-vinylpyridine ; ATFMA : acide trifluorométhylacrylique.
* phase à accès restreint (mécanisme d'exclusion + interactions hydrophobes).

Analytes ciblés	Molécules modèles	Matrices	Monomères	Solvant porogène	Réf.
Alkylphosphonates	Différents méthyl phosphonates	Sérum (solutés transférés dans l'acétonitrile)	AM	Acétonitrile	48
Ac. chlorophénoxyacétiques	2,4,5-T	Eau	VP	Eau/Méthanol	49
Bisphénol A	p-ter-butylphénol	Eau	VP	Toluène	50
Nicotine et produits d'oxydation	Nicotine	Chewing gum	AM	Dichlorométhane	51
4-nitrophénol	4-nitrophénol	Eau	VP	Acétonitrile	52-53
Phénylurées	Isoproturon ou fénuron	Eau/végétaux	AM	Acétonitrile ou Toluène	54-55
Sulfonylurées	Met-sulfuron-méthyle	Eau, sol	ATFMA	Dichlorométhane	56
Triazines	Atrazine	Foie	AM	Acétonitrile	57
	Propazine	Eau, extrait de sédiment dilué dans l'eau	AM	Dichlorométhane ou toluène	58
	Simazine	Eau, urine, pomme (après extraction sur C18)	AM	Dichlorométhane	59
	Terbutylazine	Eau	AM	Dichlorométhane	60-61
	Terbutylazine	Eau (après extraction sur support mixte*)	AM	Toluène	62
	Terbutylazine	Eau (après extraction sur C18)	AM	Nombreux solvants	63
	Dibutylmélamine	Eau	AM	Chloroforme/eau	64

et un agent réticulant dans un solvant porogène qui va permettre de créer une structure méso- ou macroporeuse. Le monomère est choisi de manière à développer, avec la molécule empreinte, des liaisons covalentes, non covalentes ou encore des liaisons de coordination. La formation de liaisons covalentes doit conduire à un complexe plus stable et de géométrie bien déterminée. Après polymérisation, la liaison covalente est rompue par clivage chimique libérant la molécule empreinte et laissant des sites homogènes bien définis. Cependant, la plus grande simplicité de mise en œuvre de liaisons non covalentes fait que cette méthode est plus largement représentée dans la littérature pour l'application des MIP comme supports d'extractions tels que ceux décrits dans le *tableau IV*. Cette méthode permet un bon compromis entre une interaction analyte-monomères suffisamment forte pour l'obtention d'une grande sélectivité et une désorption rapide, ce qui est primordial pour un éventuel couplage en ligne des polymères à la CPL. Un schéma récapitulatif des différentes étapes de synthèse est donné *figure 7*. Les polymères peuvent éventuellement être synthétisés *in situ* dans une colonne ou un capillaire et utilisés comme tels. Dans la plupart des cas, ils sont synthétisés en bloc, puis broyés et tamisés de manière à obtenir des particules de taille homogène (comprise entre 25 et 50 μm) que l'on conditionne ensuite sous forme de cartouche ou de colonne. C'est par cette technique que sont obtenus la majorité des MIP dédiés à l'extraction.

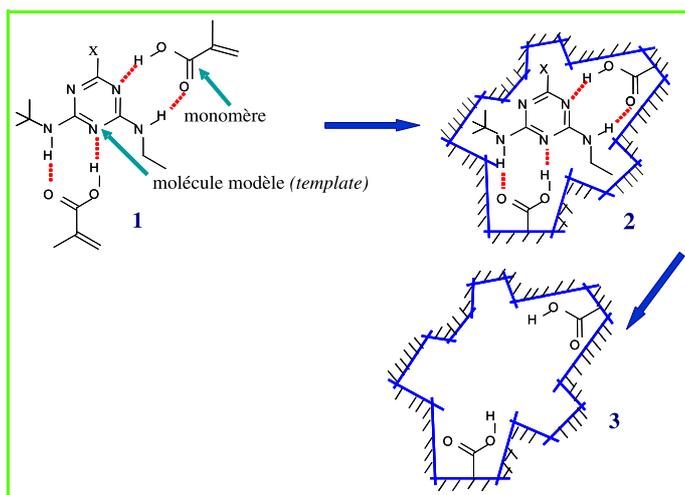


Figure 7 - Schéma de principe de la synthèse d'un polymère à empreinte moléculaire.

(1) complexation entre la molécule modèle (*template*) et le(s) monomère(s) dans le solvant de synthèse ; (2) polymérisation par voie thermique ou photochimique ; (3) lavage du polymère pour éliminer la molécule modèle. (Adapté de [64]).

Choix des réactifs

Choix de la molécule modèle

De la même manière que l'haptène et donc l'immunoconjugué définissent la spécificité des anticorps produits, la structure de la molécule empreinte qui possède une géométrie et des fonctionnalités particulières va définir la spécificité du MIP. A titre d'exemple, sont comparés dans le *tableau V* des rendements d'extraction obtenus pour différentes triazines après percolation sur des polymères imprimés avec l'amétryne (thiotriazine) et la terbutylazine (chlorotriazine) comme molécule empreinte. Si ces deux supports

Tableau V - Rendements d'extraction obtenus pour des triazines sur des MIP synthétisés en prenant l'amétryne et la terbutylazine comme molécules modèles.

Percolation de 10 mL d'un mélange dichlorométhane/méthanol (99:1) dopé par les triazines [61].

	Amétryne	Terbutylazine
Atrazine	88	100
Cyanazine	82	100
Propazine	87	100
Simazine	93	100
Sebutylazine	72	98
Terbutylazine	77	100
Prometon	100	96
Amétryne	78	26
Prométryne	81	31
Terbutryne	60	25

permettent d'extraire toutes ces molécules de structure proche, le polymère synthétisé avec la terbutylazine est plus spécifique des triazines chlorées (dont le nom se termine en « *ine* ») puisque de plus faibles rendements d'extraction sont obtenus pour les triazines thiométhylées (dont le nom se termine en « *yne* »). En revanche, l'utilisation du polymère synthétisé à l'image de l'amétryne permet l'extraction de l'ensemble des triazines ciblées avec des rendements supérieurs à 60 %.

Cependant, si après synthèse il est important d'éliminer totalement cette molécule empreinte pour qu'elle ne soit pas relarguée par le polymère au cours de son utilisation conduisant ainsi à des faux positifs, cette élimination totale est parfois incertaine [51, 65] et conduit certains groupes à utiliser, comme empreinte pour la synthèse, un analogue structural de la molécule cible qui n'est pas susceptible d'être présent dans les échantillons. La difficulté réside alors dans le choix de cette molécule qui doit permettre d'obtenir une forte affinité pour la molécule ciblée, voire plusieurs molécules appartenant à la même famille structurale. Cette molécule doit de plus être disponible en grande quantité, ce qui peut poser des problèmes de coût et de toxicité.

Choix du monomère

Le monomère est choisi pour sa capacité à établir des interactions fortes non covalentes avec la molécule empreinte dans le solvant de polymérisation. La majorité des MIP utilisés en extraction ont été synthétisés à partir de l'acide méthacrylique (voir *tableau IV*). Suivant les molécules empreintes, ce monomère est susceptible de développer des interactions de type liaison hydrogène ou des interactions électrostatiques. Des monomères basiques tels que la 4-vinylpyridine pouvant générer des interactions de type π - π avec certains analytes peuvent également être utilisés. Une étude récente a permis de démontrer, comme pour le choix de l'haptène pour la synthèse d'un immunoabsorbant, l'intérêt de l'utilisation de la modélisation moléculaire pour choisir la nature du ou des monomères et leur ratio par rapport à la molécule empreinte pour obtenir un affinité maximale entre le MIP et la molécule empreinte [66].

Néanmoins, la nature des interactions développées au cours de la synthèse va dépendre de la nature du solvant de polymérisation, tout comme la spécificité et la sélectivité du MIP vont dépendre du solvant utilisé pour la percolation ou les étapes de lavage (voir chapitre suivant).

Enfin, la majorité des réactions de polymérisation décrites utilise, comme agent réticulant, le diméthacrylate d'éthylène glycol, ce qui s'explique notamment par sa grande stabilité mécanique et thermique [45].

Choix du solvant

S'il doit être choisi au départ pour sa capacité à solvater les différents réactifs nécessaires à la synthèse, le solvant de polymérisation est un paramètre-clé de la spécificité du MIP puisqu'il conditionne la nature et la force des interactions entre la molécule empreinte et le(s) monomère(s). La spécificité des cavités du MIP dépend de la stabilité du complexe formé. Les solvants les plus utilisés sont des solvants peu polaires et aprotiques, de façon à favoriser les interactions préalablement citées comme les liaisons hydrogène. La nature du solvant de polymérisation influe aussi sur la structure et la morphologie du polymère en modifiant sa porosité (effet porogène) et sa capacité à gonfler en présence de certains solvants utilisés au cours de l'étape d'extraction.

Rétention sélective sur MIP

Pour qu'un analyte soit extrait spécifiquement par le MIP, il faut que sa structure soit relativement proche de celle de l'empreinte pour pénétrer dans les cavités et interagir ensuite avec le polymère. L'analyte cible sera retenu spécifiquement dans les cavités du polymère s'il développe le même type d'interactions que celles développées lors de la synthèse ; cela implique donc l'utilisation pour l'extraction sur MIP d'un solvant analogue au solvant de synthèse. Le solvant de polymérisation étant de nature organique, l'extraction de composés d'échantillons aqueux implique une première étape de transfert dans un solvant organique par extraction liquide-liquide [49] ou par extraction sur un support hydrophobe conventionnel [58, 62-63]. L'échantillon aqueux peut être directement percolé sur le MIP, mais une étape de lavage par le solvant qui permet de générer les interactions spécifiques au sein des cavités est alors obligatoire (voir encadré 2). L'optimisation de cette étape est cruciale pour aboutir à une sélectivité optimale, mais également très délicate car les interactions analyte-polymère sont plus ou moins fortes en fonction de la nature de l'analyte et de la structure des cavités. En effet, toutes les cavités ne sont pas identiques. Ceci résulte de la structure méso- et macroporeuse des polymères [45]. Cette hétérogénéité peut être démontrée par des études de capacité (menées de manière similaire à celle décrite figure 2 pour les immunoadsorbants) : ces mesures conduisent à des courbes possédant plusieurs parties linéaires successives qui traduisent la présence de cavités différentes mettant en œuvre des interactions d'énergie variée [58]. De ce fait, l'optimisation de l'étape de lavage consiste à éliminer les interactions non spécifiques sans perdre les composés les plus faiblement retenus spécifiquement.

Pour vérifier la spécificité des interactions impliquées dans un processus d'extraction et éventuellement l'optimiser, l'approche couramment décrite consiste à comparer la rétention des analytes sur le MIP à celle sur un polymère non imprimé obtenu par la même voie de synthèse mais sans introduire la molécule empreinte. C'est ainsi qu'il a été vérifié que dans le cas des résultats reportés dans le tableau V, la rétention était due à des interactions spécifiques à condition d'introduire 1 % de méthanol dans la fraction de dichlorométhane, et ce pour limiter l'interaction par liaisons hydrogène avec des résidus méthacryliques situés dans des régions

Encadré 2

Principe de l'extraction sur polymères à empreintes moléculaires appliquée aux échantillons aqueux



1. Percolation de l'échantillon aqueux
☞ Rétention sur MIP par interactions hydrophobes non sélectives.

Séchage



2. Percolation d'un solvant faiblement polaire et aprotique
☞ Induction d'un mécanisme de rétention sélectif par interactions polaires/élimination des composés de structure non complémentaire des cavités.



3. Élution des analytes par un solvant polaire protique.

Analyse

non spécifiques du polymère (en dehors des cavités bien définies). Dans le cas des composés très polaires, la réduction des interactions non spécifiques est difficile car ils interagissent fortement par liaisons hydrogène avec la matrice polymère [61]. Une élimination totale de ces interactions parasites implique l'utilisation d'un solvant polaire protique, ce qui peut entraîner également l'élution des composés les plus faiblement retenus spécifiquement [49].

Applications et effets de matrices

Comme évoqué précédemment, compte tenu des réactifs utilisés pour leur synthèse, les MIP développent des interactions sélectives principalement polaires qui ne peuvent se développer en milieu aqueux au cours de la percolation. Pour pallier ce problème, de nombreuses procédures décrites dans la littérature consistent en une étape préalable de changement de solvants (par extraction liquide-liquide ou par extraction sur support conventionnel) qui permet le transfert des analytes dans le solvant adapté au passage sur MIP, ce dernier intervenant alors comme support de purification. Un exemple d'application est donné figure 8. Il correspond à l'analyse d'une eau de source dopée par des triazines et leurs métabolites (100 mL à 0,5 µg/L) après extraction sur un polymère hydrophobe (polystyrène divinylbenzène) suivie (a) ou non (b) d'une étape de purification sur un MIP. La comparaison des deux chromatogrammes illustre le gain en sélectivité puisque le passage sur le MIP a permis d'éliminer une grande quantité de composés préalablement extraits par le polymère hydrophobe.

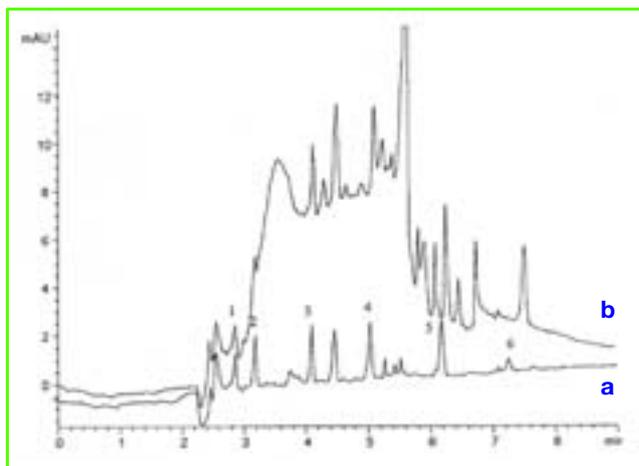


Figure 8 - Analyse d'une eau de source dopée par des triazines et leurs métabolites (100 mL à 0,5 µg/L) après extraction sur un polymère hydrophobe (PS-DVB) suivie (a) ou non (b) d'une étape de purification sur un MIP [58].

Composés : (1) déisopropylatrazine ; (2) dééthylatrazine ; (3) simazine ; (4) atrazine ; (5) propazine ; (6) prométryne.

Lorsque l'on cherche à appliquer directement un échantillon aqueux sur le MIP, il convient, pour développer une interaction sélective entre les analytes et les cavités spécifiques, d'introduire dans la procédure d'extraction un solvant permettant de générer les interactions adéquates. Cependant, quelques travaux mentionnent des problèmes d'effets de matrice qui se traduisent par des baisses de rendement d'extraction lorsque les solutés sont recherchés dans des matrices réelles et non plus dans des eaux pures dopées [52, 63]. Pour un MIP fondé sur l'utilisation de méthacrylate comme monomère, nous avons mis en évidence des problèmes liés à la présence de cations dans les eaux naturelles (notamment Ca^{2+}) dont l'effet est de bloquer, par échange d'ions, les sites d'interaction donneurs de liaisons hydrogène. Au pH des eaux naturelles, les fonctions carboxyliques sont ionisées et ne peuvent plus développer de liaisons hydrogène avec les solutés. Ce problème a été résolu par introduction d'une étape de lavage à l'acide chlorhydrique après l'étape de percolation de l'échantillon. La solution acide permet d'éliminer les cations interagissant avec la matrice polymère par échange d'ions avec les protons avant passage du solvant de lavage favorisant les interactions polaires (solvant peu polaire et aprotique). Cette méthode a été appliquée à l'extraction sélective de triazines d'un effluent industriel et le résultat est illustré *figure 9* [61]. L'apport en sélectivité du MIP est démontré par le fait qu'il permet de limiter considérablement la présence d'interférents dans l'extrait analysé. De plus, l'application de la solution acide de régénération avant percolation de dichlorométhane (solvant de lavage) permet de supprimer les effets de matrice et d'obtenir, pour tous les échantillons d'eau analysés, des rendements d'extraction identiques à ceux obtenus pour l'eau pure dopée [61]. Un autre groupe a utilisé un complexant des ions calcium (EDTA) ajouté dans les échantillons d'eau avant percolation pour éliminer ces effets de matrice [56].

L'apport en sélectivité visible dans la *figure 9* par la réduction du massif d'interférents est aussi démontré par le fait que des phénylurées, composés de même taille et appartenant à la même gamme de polarité que les triazines, n'ont pas été piégées par le MIP.

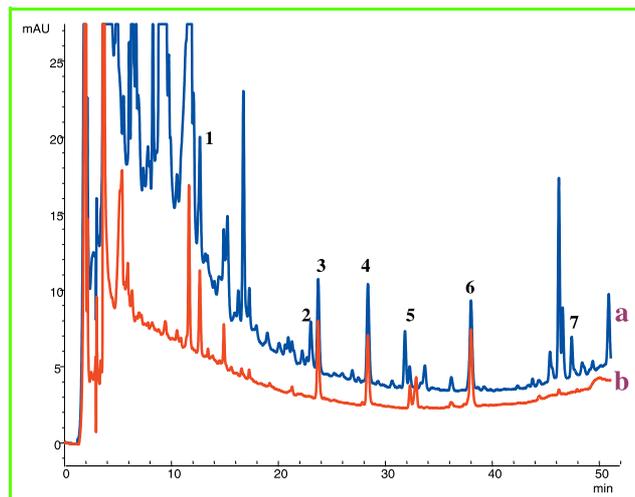


Figure 9 - Chromatogrammes obtenus après extraction de 50 mL d'un effluent industriel (dilué et dopé par des triazines et des phénylurées à 1 µg/L) sur styrène divinylbenzène (a) et sur MIP terbutylazine (b).

Triazines : 1. dééthylatrazine ; 3. dééthylterbutylazine ; 4. atrazine ; 6. terbutylazine. Phénylurées : 2. monuron ; 5. diuron ; 7. néburon. Détection UV à 220 nm [61].

Couplage en ligne des polymères imprimés à l'analyse chromatographique

Récemment, un couplage en ligne a été décrit pour l'analyse de traces de triazines dans des eaux. Les auteurs préconisent l'utilisation en amont d'une précolonne remplie d'un support à accès restreint (phase RAM : « restricted access media » ; support à mécanisme mixte dont les particules possèdent un greffage interne hydrophobe et externe hydrophile) pour extraire les composés de l'eau avant leur transfert sur MIP [62]. Le transfert entre ce support et le MIP a été réalisé par passage d'acétonitrile. L'acide méthacrylique ayant été utilisé pour la synthèse du MIP, la désorption a été réalisée par passage du mélange méthanol/eau constituant la phase mobile puisque ce solvant permet la rupture des interactions polaires (de type liaisons hydrogène) entre les solutés et le MIP et ainsi leur transfert vers la colonne analytique. Dans cet exemple, le mécanisme d'exclusion induit par le support à accès restreint a permis d'éliminer les substances humiques de haut poids moléculaire (> 15 kD).

Dans ce type de couplage, la difficulté réside dans la compatibilité des solvants de lavage, de transfert et d'élution en terme de miscibilité. Il faut aussi s'assurer que le transfert vers le système analytique est suffisamment rapide pour ne pas occasionner de perte en efficacité. Or, l'exemple décrit témoigne d'un étalement des pics jusqu'à une perte importante en résolution que l'on peut contourner en associant la séparation analytique à une détection sélective en spectrométrie de masse.

Conclusion : immunoabsorbants ou polymères à empreintes moléculaires ?

Au regard des différentes caractéristiques décrites précédemment, les deux approches semblent complémentaires. La possibilité de piéger sélectivement une famille complète de polluants peut être envisagée dans les deux cas. Il suffit pour cela de comparer les résultats reportés dans les

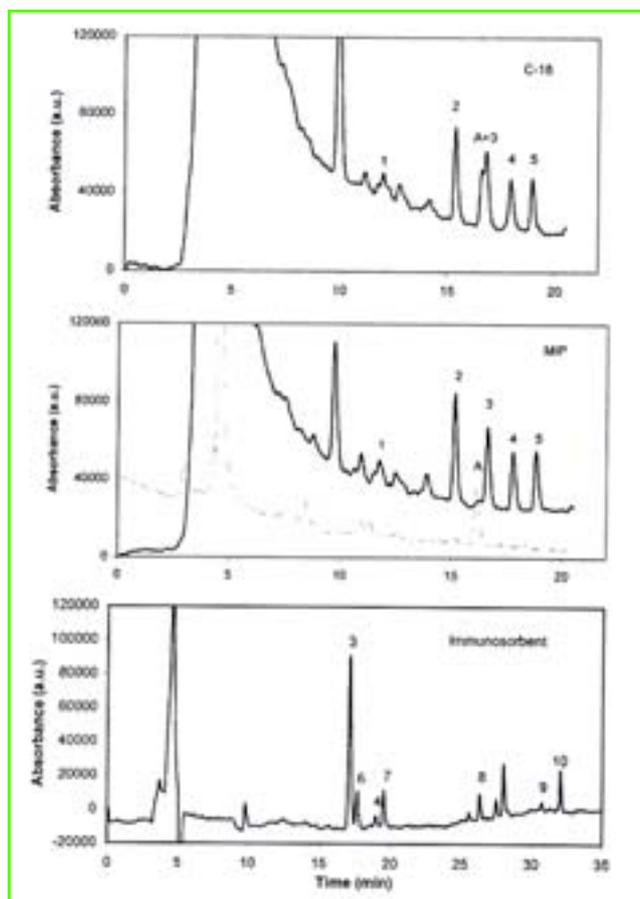


Figure 10 - Chromatogrammes correspondant à l'analyse de 100 mL d'eau de rivière dopée à 1 µg/L par des sulfonamurées et préconcentrée sur C18, MIP et immunoabsorbant [56].

tableaux II et V. Cependant, si l'objectif est le même au départ, à savoir un gain en sélectivité, le moyen d'y accéder est différent en raison de la nature des interactions impliquées. L'application directe des immunoabsorbants au traitement d'échantillons aqueux se fait sans problème majeur puisque l'interaction antigène-anticorps est créée initialement dans ce milieu. En revanche, pour les polymères à empreintes moléculaires, la synthèse se faisant actuellement dans des solvants peu polaires et aprotiques, il est souvent nécessaire d'opérer un transfert des solutés du milieu aqueux vers un solvant approprié par une première étape d'extraction conventionnelle, ou d'appliquer directement l'échantillon sur le MIP et de procéder ensuite à un lavage sélectif parfois difficile et délicat à optimiser. Cependant, pour le traitement d'extraits issus de matrices solides, ces deux supports deviennent compétitifs puisqu'il suffit alors de dissoudre l'extrait sec dans le solvant adapté au support : de l'eau pour les immunoabsorbants, un solvant proche du solvant de synthèse pour les polymères à empreintes moléculaires.

Concernant l'apport en sélectivité, un exemple récent reporté figure 10 permet de comparer ces deux types d'approche : un échantillon d'eau de rivière (100 mL) dopé à 1 µg/L par des sulfonamurées a été préconcentré sur C18, un MIP et un immunoabsorbant [56]. Si la réduction du massif d'interférents est importante lorsque l'on compare le chromatogramme résultant de l'utilisation d'un support de silice greffée C18 par rapport à celle d'un MIP, une

suppression complète du massif est obtenue après immunoextraction. Ce résultat est conforme à ce qui pouvait être attendu car compte tenu de la polarité élevée des interférents (substances humiques et fulviques), celles-ci interagissent fortement avec ce MIP par interactions non spécifiques, interactions difficiles à éliminer totalement sans perte de certains composés de la famille retenus sélectivement mais pour lesquels l'affinité des MIP est plus faible que pour le composé modèle. Cependant, l'apport en sélectivité est aussi démontré par le fait que le composé noté A qui interfère avec le composé 3 après extraction sur C18 n'est plus présent dans l'extrait issu du MIP mais dans la fraction de lavage (représentée en ligne discontinue).

Beaucoup d'exemples témoignent aujourd'hui d'un apport plus important en sélectivité en immunoextraction. Néanmoins, ces supports synthétiques sont plus récents et si l'on regarde le nombre de groupes travaillant actuellement sur leur développement, il est raisonnable d'espérer beaucoup d'améliorations à court terme.

Références

- [1] Delaunay N., Pichon V., Hennion M.-C., *J. of Chromatogr. B*, **2000**, 745, p. 15.
- [2] Delaunay-Bertoncini N., Pichon V., Hennion M.-C., *LC-GC*, **2001**, 14 (3), p. 162.
- [3] Tsikas D., *J. Biochem. Biophys. Methods*, **2001**, 49, p. 705.
- [4] Pichon V., Delaunay-Bertoncini N., Hennion M.-C., Immunosorbents in sample preparation, *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. XXXVII: Sampling and sample preparation for field and laboratory, Elsevier, **2002**, chap. 33, p. 1081-1100.
- [5] Delaunay N., Pichon V., Le Caer J.-P., Hennion M.-C., *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 407, p. 173.
- [6] Ten-Hage L., Delaunay N., Pichon V., Couté A., Puiseux-Dao S., Turquet J., *Toxicol.*, **2000**, 38, p. 1043.
- [7] Bouzige M., Machtalère G., Legeay J., Pichon V., Hennion M.-C., *Waste Management*, **1999**, 19, p. 171.
- [8] Bouzige M., Legeay P., Pichon V., Hennion M.-C., *J. of Chromatogr. A*, **1999**, 846, p. 317.
- [9] Pichon V., Bouzige M., Miège C., Hennion M.-C., *Trends in Analytical Chemistry*, **1999**, 18 (3), p. 219.
- [10] Zhao M., Liu Y., Li Y., Zhang X., Chang W., *J. of Chromatogr. B*, **2003**, 783, p. 401.
- [11] Ouyang S., Xu Y., Chen Y.H., *Anal. Chem.*, **1998**, 70, p. 931.
- [12] Bean K.A., Henion J.D., *J. of Chromatogr. A*, **1997**, 791, p. 119.
- [13] Cahill L.M., Kruger B., McAlice B.T., Ramsey C.S., Prioli R., Kohn B., *J. of Chromatogr. A*, **1999**, 859, p. 23.
- [14] Vasquez-Lira J.C., Camacho-Frias E., Pena-Alvarez A., Vera-Avila L.E., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, p. 154.
- [15] Prince A.E., Fan T.S., Skoczinski B.A., Bushway R.J., *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 444, p. 37.
- [16] Watanabe E., Yoshimura Y., Yuasa Y., Nakasawa H., *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 433, p. 199.
- [17] Tsusumi T., Nagata S., Hasegawa A., Ueno Y., *Food and Chemical Toxicology*, **2000**, 38, p. 593.
- [18] Kondo F., Matsumoto H., Yamada S., Tsuji K., Ueno Y., Harada K., *Toxicol.*, **2000**, 38, p. 813.
- [19] Kondo F., Ito Y., Oka H., Yamada S., Tsuji K., Imokawa M., Niimi Y., Harada K., Ueno Y., Miyazaki Y., *Toxicol.*, **2002**, 40, p. 893.
- [20] Rivasseau C., Hennion M.-C., *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 399, p. 75.
- [21] Lawrence J.F., Ménard C., *J. of Chromatogr. A*, **2001**, 922, p. 111.
- [22] Flinois C., Pichon V., Hennion M.-C., *Bioforum*, oct. **2002**, p. 23.
- [23] Bronshtein A., Aharonson N., Turniansky A., Altstein M., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, p. 2050.
- [24] Bensten-Farmen R.K., Botnen I.V., Noto H., Jacob J., Ovrebø S., *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **1999**, 72, p. 161.
- [25] Thomas S.D., Li Q.X., *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, p. 2649.
- [26] Pichon V., Aulard-Macler E., Oubihy H., Sassiati P., Hennion M.-C., Caude M., *Chromatographia*, **1997**, 46, p. 529.
- [27] Pichon V., Bouzige M., Hennion M.-C., *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 376, p. 21.
- [28] Pérez S., Ferrer I., Hennion M.-C., Barcelo D., *Anal. Chem.*, **1998**, 70, p. 4996.
- [29] Bouzige M., Pichon V., Hennion M.-C., *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, p. 1916.
- [30] Miège C., Bouzige M., Nicol S., Dugay J., Pichon V., Hennion M.-C., *J. of Chromatogr. A*, **1999**, 859, p. 29.
- [31] Bouzige M., Pichon V., Hennion M.-C., *J. of Chromatogr. A*, **1998**, 823, p. 197.
- [32] Eskola M., Kokkonen M., Rizzo A., *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50, p. 41.

- [33] Ferrer I., Pichon V., Hennion M.-C., Barcelo D., *J. of Chromatogr. A*, **1997**, 777, p. 91.
- [34] Schoenletter E., Pichon V., Thiebaut D., Fernandez-Alba A., Hennion M.-C., *J. Microcolumn Separations*, **2000**, 12 (5), p. 316.
- [35] Pichon V., Chen L., Durand N., Le Goffic F., Hennion M.-C., *J. of Chromatogr. A*, **1996**, 725, p. 107.
- [36] Pichon V., Rogniaux H., Fisher-Durand N., Ben Rejeb S., Le Goffic F., Hennion M.-C., *Chromatographia*, **1997**, 45, p. 289.
- [37] Delaunay-Bertoncini N., Pichon V., Hennion M.-C., *Chromatographia*, **2001**, 53, p. S224.
- [38] Lawrence J.F., Ménard C., Hennion M.-C., Pichon V., Le Goffic F., Durand N., *J. of Chromatogr. A*, **1996**, 732, p. 277.
- [39] Sheedy C., Hall C., *J. Agric. Food Chem.*, **2001**, 49, p. 1151.
- [40] Ben Rejeb S., Cléroux C., Lawrence J.F., Geay P.Y., Wu S., Stavinsky S., *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 432, p. 193.
- [41] Delaunay-Bertoncini N., Pichon V., Hennion M.-C., *J. of Chromatogr. A*, **2003**, 999, p. 3.
- [42] Stalikas C., Knopp D., Niessner R., *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36, p. 3372.
- [43] Dallüge J., Hankemeier T., Vreuls J.J., Brinkman U.A.T., *J. of Chromatogr. A*, **1999**, 830, p. 377.
- [44] Lawrence J.F., Ménard C., Hennion M.-C., Pichon V., Le Goffic F., Durand N., *J. of Chromatogr. A*, **1996**, 752, p. 147.
- [45] Sellergren B., Lanza F., *Molecularly imprinted polymers in solid phase extractions, Molecularly imprinted polymers – Man-made mimics of antibodies and their applications in analytical chemistry, vol. 23 de la série Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, Elsevier, **2001**, chap. 15, p. 355.
- [46] Lanza F., Sellergren B., *Chromatographia*, **2001**, 53, p. 599.
- [47] Ramström O., Skudar C., Haines J., Patel P., Brüggemann O., *J. Agric. Food Chem.*, **2001**, 49, p. 2105.
- [48] Zi-Hui M., Qin L., *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 435, p. 121.
- [49] Baggiani C., Giovanolli C., Anfossi L., Tozzi C., *J. of Chromatogr. A*, **2001**, 938, p. 35.
- [50] Kubo T., Hosoya K., Watabe Y., Ikegami T., Tanaka N., Sano T., Kaya K., *J. of Chromatogr. A*, sous presse.
- [51] Zander A., Findlay P., Renner T., Sellergren B., *Anal. Chem.*, **1998**, 70, p. 3304.
- [52] Masqué N., Marcé R.M., Borrull F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C., *Anal. Chem.*, **2000**, 72, p. 4122.
- [53] Caro E., Marcé R.M., Cormack P.A.G., Sherrington D.C., Borrull F., *J. of Chromatogr. A*, **2003**, 995, p. 233.
- [54] Martin-Esteban A., Turiel E., Stevenson D., *Chromatographia*, **2001**, 53, p. S434.
- [55] Tamayo F.G., Casillas J.L., Martin-Esteban A., *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 482, p. 165.
- [56] Zhu Q.-Z., Degelman P., Niessner R., Knopp D., *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36, p. 5411.
- [57] Muldoon M.T., Stanker L.H., *Anal. Chem.*, **1997**, 69, p. 803.
- [58] Turiel E., Martin-Esteban A., Fernandez P., Perez-Conde C., Camara C., *Anal. Chem.*, **2001**, 73, p. 5133.
- [59] Bjarnason B., Chimuka L., Ramström O., *Anal. Chem.*, **1999**, 71, p. 2152.
- [60] Ferrer I., Lanza F., Tolokan A., Horvath V., Sellergren B., Horvai G., Barcelo D., *Anal. Chem.*, **2000**, p. 3934.
- [61] Chapuis F., Pichon V., Lanza F., Sellergren B., Hennion M.-C., *J. of Chromatogr. A*, **2003**, 999, p. 23.
- [62] Koeber R., Fleischer C., Lanza F., Boos K.-S., Sellergren B., Barcelo D., *Anal. Chem.*, **2001**, 73, p. 2437.
- [63] Pap T., Horvath V., Tolokan A., Horvai G., Sellergren B., *J. of Chromatogr. A*, **2002**, 973, p. 1.
- [64] Matsui J., Fujiwara K., Ugata S., Takeuchi T., *J. of Chromatogr. A*, **2000**, 889, p. 25.
- [65] Martin P., Wilson I.D., Jones G.R., *Chromatographia*, **2000**, 52, p. S19.
- [66] Chianella, I., Lotierzo M. Piletsky S.A., Tothill I.E., Chen B., Karim K., Turner A.P.F., *Anal. Chem.*, **2002**, 74, p. 1288.



De gauche à droite : F. Chapuis, M.-C. Hennion et V. Pichon

Valérie Pichon

est maître de conférences à l'ESPCI*.

Florence Chapuis

est doctorante au LECA (ESPCI).

Marie-Claire Hennion

est professeur à l'ESPCI et directeur du LECA.

* Laboratoire Environnement et Chimie Analytique (LECA), UMR CNRS 7121, École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI), 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : 01 40 79 47 72. Fax : 01 40 79 47 76. Courriel : valerie.pichon@espci.fr

La verrerie hermétiquement étanche sans graisse et ultra propre Bagues d'étanchéité PTFE Glindemann®

Informations techniques : www.glindemann.net, Echantillons libres : dglinde@aol.com.

Une alternative économique et étonnamment efficace aux manchons et bouchons en PTFE pour joints coniques en verre. Les fuites sont extraordinairement faibles : Taux de fuite d'air 10^{-8}...10^{-6} mBar * Litre / sec. Taux de fuite de solvant 0.1...0.03 mg/jour. Température -200...+300 °C. Utiles pour le stockage hermétique de produits chimiques et d'échantillons dans des pots en verre ou bien des appareils. S'adaptent aux pinces en plastique pour joints. La verrerie chimique pharmaceutique et organo-métallique et l'échantillonnage de chimie environnementale sont quelques-unes des nombreuses applications.



50 bagues en PTFE sur un tube pour un joint de 29 mm.
L'anneau ne se déforme pas et est réutilisable.
Prix : environ 25 Euros par paquet de 50 bagues PTFE.

Distributeurs et numéros
de catalogue : (Aldrich, Carl Roth
(Roth-Sochiel), Fisher Scientific,
Quadrolab (Sodipro), VWR)
www.glindemann.net
GLINDEMANN cherche
un distributeur français en France.



Métaux traces des sols et chimie analytique

Alain Bermond

- Résumé** La présence de métaux traces (ETM) dans les sols, qu'elle soit d'origine naturelle ou anthropique, pose le problème de leur devenir dans l'environnement, c'est-à-dire finalement de leur passage dans les eaux souterraines et/ou les cultures. On sait aujourd'hui que la concentration totale en ETM dans les sols n'est pas l'indicateur le plus pertinent pour prévoir ces risques, il faut au contraire s'intéresser à leurs formes dans les sols. Lorsque les méthodes physiques ne sont pas suffisamment sensibles, cette détermination des formes (souvent appelée spéciation de façon impropre) est menée à l'aide de réactifs chimiques utilisés pour extraire, sélectivement ou non, une partie des ETM du sol. L'utilisation de deux réactifs classiquement utilisés dans cette optique, l'eau oxygénée et l'EDTA, est présentée ici.
- Mots-clés** **Spéciation, métaux traces, extractions chimiques, eau oxygénée, EDTA.**
- Abstract** **Soil trace metals and analytical chemistry**
The hazard due to the presence of large amounts of trace metals in some soils is strongly related to what we call the speciation of these metals. This so-called speciation is usually performed with extracting reagents, that is to say corresponds to the use of chemical reagents in order to extract metallic cations from a soil sample and to quantify the extracted metals in the solution when equilibrium is reached. This paper is more particularly devoted to the use for this purpose of two reagents, hydrogen peroxide and EDTA.
- Keywords** **Speciation, soil trace metals, chemical extractions, hydrogen peroxide, EDTA.**

Dès la fin de la dernière guerre, les agronomes français se sont intéressés aux phénomènes de carence en oligoéléments (éléments traces indispensables à la vie et donc à la production végétale) dans différentes plantes cultivées. Mais au fil des années, la tendance s'est inversée et des études sur la toxicité d'éléments traces ont vu le jour à partir de 1970, comme par exemple le cuivre dans les vignobles. Dans les deux cas, le sol est un maillon de cette chaîne auquel il faut s'intéresser pour estimer ses teneurs en éléments traces et leur disponibilité pour les végétaux [1].

Aujourd'hui, le devenir des éléments traces dans les sols contaminés par les activités humaines est un problème environnemental majeur puisque ces éléments risquent d'être accumulés dans les végétaux ou de migrer dans les eaux souterraines. L'utilisation de réactifs chimiques est une voie qui permet, le cas échéant, de prévoir le risque pour l'environnement dû à la présence d'éléments traces dans les sols : on extrait à l'aide d'un réactif chimique, choisi pour ses propriétés, une partie des éléments traces de l'échantillon qui doit (en principe) être indicatrice de la quantité d'élément potentiellement biodisponible (pour le végétal) ou mobile (passage dans les eaux souterraines).

Nous nous intéresserons dans cet article à l'apport de la chimie et des modes de raisonnement, et plus particulièrement à la démarche nécessaire pour le choix d'un réactif d'extraction et les difficultés rencontrées. Les méthodes de dosage, nécessaires pour quantifier les éléments extraits, ne seront pas traitées. On peut en effet considérer que ces dosages ne posent pas de problèmes fondamentaux même si les deux méthodes les plus courantes dans ce domaine comme l'absorption atomique ou la spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif (ICP) risquent d'être

soumises à de nombreuses interférences dues à la complexité des milieux d'extraction. Enfin, les développements qui seront présentés ici ne peuvent réellement s'appliquer qu'à des métaux traces comme le plomb, le cadmium, le cuivre, le zinc, le nickel et quelques autres cations divalents que nous appellerons ETM. Pour l'arsenic, et même probablement le mercure, qui présentent une réactivité différente dans les sols, les conclusions devraient être réévaluées même si la démarche reste la même.

Les métaux traces dans les sols – notions de spéciation

Les métaux traces dans les sols

Avant de nous intéresser au rôle de la chimie tel que nous l'avons défini, il est nécessaire d'examiner rapidement le devenir des ETM dans les sols. Ces métaux peuvent être soit sous forme libre, complexée ou colloïdale dans la solution du sol – *la solution en équilibre avec la phase solide du sol* –, mais ils sont le plus souvent et très largement liés à la phase solide du sol. Le schéma présenté dans la *figure 1*, quoique discutable, donne une idée approximative de la répartition des ETM dans un sol entre différents compartiments. On voit qu'ils peuvent se trouver sous différentes formes. On dit souvent qu'ils sont localisés dans six compartiments différents. Du point de vue des liaisons contractées par les ETM dans les sols, il est habituel pour simplifier de considérer les grands types de réactions suivants :

- **L'adsorption non spécifique** : les cations métalliques sont fixés de façon électrostatique à la surface des colloïdes chargés négativement. Ces liaisons sont faibles et réversibles.

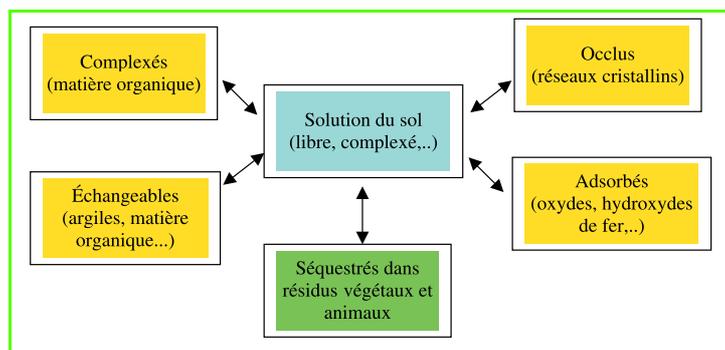


Figure 1 - Représentation schématique de la répartition des ETM dans le sol.

Les cations métalliques fixés sur la phase solide peuvent être échangés et passer en solution dans des réactions d'échange d'ions.

- **L'adsorption spécifique** : elle consiste en l'établissement de liaison forte et peu réversible de type covalent. On parle de complexe de sphère interne. L'adsorption spécifique est fortement dépendante du pH. Il est vraisemblable que certains complexes des ETM avec la matière organique relèvent de ce type de liaison.

- **La précipitation et co-précipitation** : elle résulte de la précipitation simultanée d'un composé chimique avec un autre élément. Par ailleurs, certains ETM vont être directement inclus dans les réseaux de structures minérales complexes (argiles, silicates...).

Dans tous les cas, la mobilité et la biodisponibilité des métaux traces dépendent étroitement de ces différentes formes physico-chimiques. Ce n'est donc pas la concentration totale d'un métal qui est importante en terme de prévision de son devenir dans l'environnement, mais bien les concentrations de certaines formes physico-chimiques du composé. La détermination de ces formes est – *comme pour les eaux* – appelée spéciation.

Notions de spéciation des ETM dans les sols

Dans le cas des sols, la spéciation des éléments traces peut être approchée par des méthodes physiques [2] ou chimiques. Nous verrons alors que le terme de spéciation prend en fait de nouvelles acceptions qui dépassent la définition proposée par Florence [3] et que l'on peut trouver abusives. Dans la mise en œuvre de l'approche chimique de la spéciation des métaux traces des sols, il est commode de distinguer deux façons de procéder : on peut utiliser un seul réactif chimique ou plusieurs, associés dans ce qu'on appelle un protocole d'extractions séquentielles.

Tableau I - Quelques réactifs utilisés pour extraire les métaux traces des sols (une seule extraction), d'après Lebourg [5].

Réactifs	« Formes » des métaux
Nitrate d'ammonium (1 M)	métaux mobiles
EDTA (0,01 M) + acétate d'ammonium (1 M) pH = 7	Cu, Zn et Mn « assimilables »
DTPA (0,02 M) + TEA (0,1 M) pH = 7,3	Cu, Zn, Fe et Mn biodisponibles
Chlorure de calcium (0,01 M)	métaux biodisponibles et mobiles
Nitrate de sodium (0,1 M)	métaux solubles
EDTA (0,05 M), pH = 4	civre biodisponible

Dans le premier cas, la spéciation recherchée est essentiellement fonctionnelle [4] ; on parlera des métaux traces échangeables ou bien de ceux biodisponibles. De nombreux réactifs chimiques ont été proposés dans la littérature et quelques exemples sont donnés dans le *tableau I*.

Dans le second cas, un échantillon de terre est soumis successivement à l'action de ces différents agents d'extraction pour extraire les métaux traces qu'il contient [6-8]. On peut alors dire que l'objectif de spéciation correspond plutôt à la localisation des métaux dans les différents compartiments du sol susceptibles de les fixer (matière organique, oxy-hydroxydes de fer, carbonates, etc.). Quelques-uns des réactifs les plus souvent utilisés dans des protocoles d'extractions séquentielles sont rappelés dans le *tableau II*.

Tableau II - Quelques réactifs chimiques utilisés dans différents protocoles d'extractions séquentielles.

Réactif chimique	Compartiments du sol attaqués	Réaction chimique
Réactifs oxydants ◇ H ₂ O ₂ ◇ NaClO	Matière organique	Oxydation et dissolution de la matière organique
Réactifs complexants ◇ EDTA ◇ acide citrique	Matière organique ; hydroxydes de fer	Complexation en solution
Réactifs réducteurs ◇ hydroxylamine ◇ acide oxalique	Hydroxydes de Fe, de Mn	Acidification et réduction des oxydes (dissolution)

On voit qu'il est fait appel dans ce cas aux différents types de réactions de la chimie des solutions pour permettre la dissolution et/ou la destruction des éléments qui constituent certains compartiments du sol (réduction pour les oxy-hydroxydes de fer, oxydation pour la matière organique). Les réactions de complexation (EDTA, pyrophosphate, etc.) provoquent aussi, plus ou moins complètement, la dissolution de certains de ces compartiments et permettent en même temps la complexation en solution des métaux qui sont, le cas échéant, extraits d'autres éléments constitutifs du sol. On remarque de plus que certains de ces réactifs figurent parmi les réactifs proposés pour la « spéciation opérationnelle » (*tableau I*).

De nombreux protocoles d'extractions séquentielles ont été proposés depuis une vingtaine d'années [9-10]. Le plus utilisé est celui proposé par Tessier [6], rappelé dans le *tableau III*. On voit que ce protocole distingue, de façon univoque, cinq étapes et cinq fractions ou compartiments : à chaque compartiment ou fraction est associé un réactif chimique dont l'action est assurée par des conditions physico-chimiques précises (pH, oxydoréduction, complexation). Si on prend l'exemple du compartiment « carbonate », c'est-à-dire des métaux traces associés au carbonate de calcium, il

Tableau III - Protocole de Tessier : réactifs et formes des métaux traces.

Chlorure de Mg (pH 7)	« échangeable »
Acétate de sodium (pH 5)	« liés aux carbonates »
Hydroxylamine (pH 2)	« liés aux oxydes »
Eau oxygénée (pH 2)	« liés à la matière organique »
HCl + HClO ₄	« fraction résiduelle »

est supposé dans ce protocole que le réactif acétate de sodium à pH 5 permet de dissoudre totalement les carbonates et conduit donc au passage quantitatif en solution des métaux traces qui étaient initialement associés à ce compartiment.

Cependant, dans le même temps, de nombreuses critiques ont vu le jour, qui conduisent à remettre en cause la notion même de localisation des métaux traces dans les différents compartiments du sol, et finalement nous amènent à ne retenir comme intérêt de l'application de ces protocoles qu'une spéciation opérationnelle (qui résulte de l'application d'un protocole donné) [11]. Quel que soit le mode de spéciation (fonctionnelle ou localisation) chimique, le choix d'un réactif d'extraction, les conditions opératoires retenues et, le cas échéant, les limites de cette approche font partie des questions qu'il faut se poser. Nous examinerons ici plus particulièrement les deux derniers points en analysant quelques résultats obtenus avec l'EDTA et l'eau oxygénée.

Le réactif EDTA

Le réactif EDTA est un réactif classiquement utilisé en science du sol pour une spéciation fonctionnelle et plus rarement dans un protocole d'extractions séquentielles. On connaît son pouvoir complexant des cations métalliques pour les solutions aqueuses. A titre d'exemple, le *tableau IV* présente quelques constantes thermodynamiques et conditionnelles, notées K' , de métaux traces et du fer et du calcium, éléments qu'on trouve à des concentrations nettement supérieures à celles des ETM et qui représentent deux compartiments fixateurs du sol de ces mêmes ETM (oxo-hydroxydes de fer et carbonate de calcium). Comme on le sait, le pouvoir complexant de l'EDTA dépend des conditions physico-chimiques du milieu, et en particulier du pH. C'est ce que l'on observe en comparant constantes thermodynamiques et constantes conditionnelles [12]. Dans tous les cas, on remarque, dans le domaine de pH proposé ici, la grande stabilité des complexes fer-EDTA et celle plus faible des complexes avec le calcium. Il faut aussi remarquer que ce réactif ne sera pas un réactif spécifique d'un compartiment du sol : en effet, il peut solubiliser les hydroxydes de fer, le calcaire et partant les métaux traces qui leur sont associés. Cependant, on voit dans le *tableau V* que cette réactivité dépend aussi du pH. Une solution d'EDTA à pH alcalin ne solubilisera que peu de fer compte tenu de l'acidité du cation Fe^{3+} .

Une étude du réactif EDTA comme réactif d'extraction des ETM des sols devra donc prendre en compte l'acidité et s'intéresser à certains cations majeurs (fer et calcium en

Tableau IV - Constantes (logarithmes de la constante de stabilité) de quelques complexes cations métalliques-EDTA.

	Fe	Cu	Pb	Cd	Ca
K	25,1	18,8	18	16,5	10,7
K' (pH 3,5)	15,4	9,1	8,3	6,8	1
K' (pH 6,5)	21	14,7	13,9	12,4	6,6

Tableau V - pH correspondant au maximum de la constante de stabilité conditionnelle de quelques complexes cations métalliques-EDTA.

	Fe	Cu	Pb	Cd	Ca
pH	5,6	9,2	9	9,5	11,5

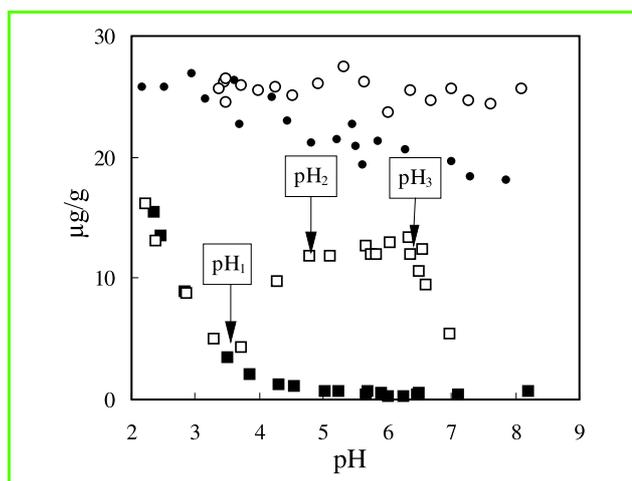


Figure 2 - Quantité de cuivre extrait du sol de Couhins* en fonction du pH par des solutions d'EDTA de concentration 0, 0,0001, 0,001, 0,05 M.

■ = 0 M ; □ = 0,0001 M ; ● = 0,001 M ; ○ = 0,05 M.

*Le sol de Couhins est un sol du sud de la France ayant reçu des quantités importantes de boues de station d'épuration. Par exemple, la concentration totale en cuivre y est de $45,3 \mu\text{g.g}^{-1}$.

particulier). La concentration du réactif doit aussi être prise en compte. Cette étude a été réalisée sur différents échantillons de terre [13]. Un exemple des résultats obtenus pour le cuivre est présenté sur la *figure 2*. Les résultats correspondant au fer et au calcium sont présentés respectivement sur les *figures 3* et *4*. Par ailleurs, les cinq métaux traces étudiés (Pb, Cu, Cd, Ni et Zn) présentent des courbes d'extraction assez semblables quel que soit l'échantillon étudié, alors que celles du fer et du calcium sont différentes.

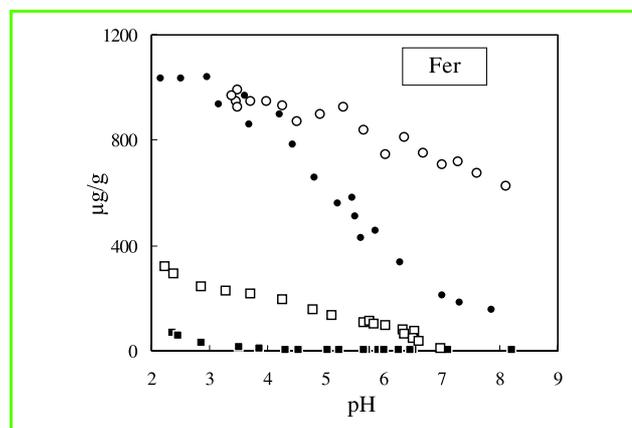


Figure 3 - Quantités de fer extrait du sol de Couhins en fonction du pH par des solutions d'EDTA de concentration 0, 0,0001, 0,001, 0,05 M.

■ = 0 M ; □ = 0,0001 M ; ● = 0,001 M ; ○ = 0,05 M.

Avant de discuter l'extraction des cations métalliques par l'EDTA et puisque nous travaillons à différents pH, il est nécessaire de s'intéresser à l'extraction des cations métalliques par les ions H^+ (symboles ■). L'allure des courbes obtenues (*figures 2, 3* et *4*) pour ce type de cations est tout à fait classique. De manière générale dans les sols, une augmentation de l'acidité entraîne une augmentation de

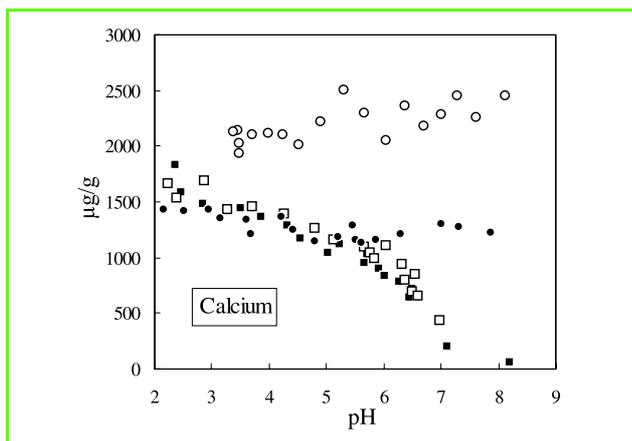


Figure 4 - Quantités de calcium extrait du sol de Couhins en fonction du pH par des solutions d'EDTA de concentration 0, 0,0001, 0,001, 0,05 M.

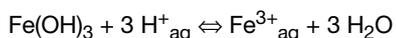
■ = 0 M ; □ = 0,0001 M ; ● = 0,001 M ; ○ = 0,05 M.

la quantité de cations mis en solution par l'intermédiaire des deux types de réactions suivants :

- des réactions d'échange de cations sur les sites (S) du sol entre protons de la solution et cations du sol (M^{2+}) :



- des réactions de dissolution de fractions acido-solubles du sol (hydroxydes, carbonates, etc.), comme nous l'avons déjà dit, qui peuvent libérer des cations occlus au sein de ces fractions :



Ces deux types de réactions s'appliquent *mutatis mutandis* à l'extraction des ETM par l'EDTA. Si l'on considère maintenant l'extraction du cuivre en fonction des différentes concentrations d'EDTA et du pH (figure 2), on observe que pour les deux concentrations les plus élevées, la concentration de cuivre extrait varie peu avec le pH. Au contraire, pour la plus petite concentration d'EDTA étudiée (0,0001 M), l'allure de la courbe d'extraction du cuivre en fonction du pH est plus complexe : la quantité de cuivre extrait passe par un maximum à pH 6. Une première interprétation des résultats relatifs à ces trois concentrations nous amène à introduire la notion d'excès ou de défaut d'EDTA.

Cette notion d'excès et de défaut est difficile à définir. Nous considérerons ici que l'EDTA est en excès quand sa concentration en solution est supérieure à la somme des concentrations des cations extraits. Cette notion peut donc en théorie être variable avec le pH final de la solution puisque les quantités de cations extraits sont également variables avec le pH. Le tableau VI présente le calcul du rapport (R) entre la concentration initiale d'EDTA et la somme des

Tableau VI - Calcul du ratio [EDTA]/[cations extraits] à deux pH et pour quelques concentrations d'EDTA.

EDTA	pH 3,5	pH 6,5
0,0001 M	0,10	0,24
0,001 M	0,96	1,25
0,05 M	29,4	33,5

concentrations des cations dosés en solution (Fe, Cu, Ni, Pb, Zn, Cd, Mn, Ca, Mg) qui représentent vraisemblablement l'essentiel des cations extraits.

On voit alors que la concentration la plus élevée de réactif correspond incontestablement à un excès. C'est, dans une moindre mesure, probablement aussi le cas de la concentration intermédiaire alors que la concentration la plus faible indique un défaut d'EDTA. On peut alors expliquer l'allure des courbes d'extraction du cuivre. Dans la plus grande partie du domaine de pH étudié et lorsqu'on a un excès de réactif, on extrait tout le cuivre qui peut l'être. Pour les pH les plus acides, le cuivre extrait correspond probablement à l'action conjuguée de l'EDTA et des ions H^+ .

La concentration la plus faible d'EDTA (0,0001 M) conduit, comme nous l'avons déjà mentionné, à un maximum d'extraction du cuivre vers pH 6, alors que nous avons déjà indiqué que le maximum de la constante conditionnelle du complexe cuivre-EDTA était observé vers pH 9 (tableau V). Pour expliquer ce résultat, nous examinerons successivement trois zones de pH délimitées par trois valeurs du pH, notées pH_1 , pH_2 , et pH_3 comme indiqué sur la figure 2.

• Zone 1 : $pH_1 < pH < pH_2$

Dans cette zone de pH, les courbes d'extraction avec et sans EDTA se séparent progressivement à partir de pH_1 : la solution d'EDTA extrait donc davantage de cations qu'une solution d'ions H^+ au même pH. Cependant, lorsque le pH diminue, l'EDTA extrait moins de cuivre alors qu'on peut calculer qu'à ces pH, le réactif est encore un complexant efficace ($[CuY]/[Cu]$ voisin à pH 3 de 10^3), même si la constante de stabilité conditionnelle diminue quand le pH diminue. Il faut rapprocher cette observation du fait que dans cette zone, la concentration de fer extrait augmente notablement. On peut alors proposer l'explication suivante : l'EDTA, en faible concentration, extrait et complexe prioritairement le cation qui donne le complexe le plus stable, c'est-à-dire le fer ; et le cuivre, faute d'EDTA en quantité suffisante, n'est alors plus extrait.

• Zone 2 : $pH_2 < pH < pH_3$

Dans cette zone, la quantité de cuivre extrait varie peu. On observe ce comportement pour les différents sols et cations étudiés. Cependant, l'importance de cette zone est variable suivant les cations et le sol considérés. Bien que l'extraction du fer soit moins importante et que par conséquent, la compétition fer-métaux traces vis-à-vis de l'EDTA diminue, il n'y a pas d'augmentation notable des métaux traces extraits ; on atteint alors vraisemblablement un équilibre entre les éléments majeurs et les métaux traces extraits.

• Zone 3 : $pH > pH_3$

A partir de pH_3 , la quantité de cuivre extrait chute assez brutalement alors que la constante conditionnelle augmente jusqu'à pH 9. On peut remarquer que ce comportement n'est pas observé dans le cas d'un excès d'EDTA. Ceci nous conduit à envisager la possibilité d'une nouvelle compétition pour la complexation en solution avec l'EDTA (après celle du fer) entre les métaux traces et un cation majeur. A ces pH, ce dernier est vraisemblablement le calcium dont la constante conditionnelle augmente aussi – même si elle reste plus faible que celle des ETM – et que l'on trouve en solution à des concentrations nettement plus importantes (figure 4) que celles des métaux traces. Pour compléter cette

explication, il faut faire intervenir le sol et son pouvoir fixateur des ETM, particulièrement important à ces pH.

En conclusion, cette description rapide de l'extraction des métaux traces par l'EDTA montre que les phénomènes mis en jeu peuvent être complexes. Cependant, les connaissances de la chimie des solutions permettent d'expliquer au moins qualitativement l'allure des phénomènes observés. D'un point de vue pratique, nous voyons que le choix d'un protocole pour la mise en œuvre du réactif EDTA pour extraire les ETM des sols peut être complexe et qu'en particulier, le choix de la concentration de réactif impose de prendre en compte les éventuelles compétitions entre éléments traces et cations majeurs.

Le réactif eau oxygénée

L'eau oxygénée est utilisée dans nombre de protocoles d'extractions séquentielles pour détruire, par oxydation, la matière organique des sols. Cette destruction est supposée s'accompagner du passage en solution des cations métalliques qui étaient initialement associés à ce compartiment. Par ailleurs, comme nous l'avons précisé dans le *tableau III*, ce réactif est utilisé après acidification.

Le réactif eau oxygénée est un oxydant fort ; il oxyde une proportion importante de la matière organique des sols [14] (80 % le plus souvent, voire plus), mais puisqu'il est utilisé acidifié, c'est un réactif non spécifique. En effet, les réactions que nous avons déjà indiquées dans le paragraphe consacré à l'EDTA expliquent cette non-spécificité et la dissolution partielle des oxo-hydroxydes de fer et des carbonates qui fixent des ETM. Il est même probable que les ions H^+ extraient, par une simple réaction d'échange d'ions, des métaux traces associés à la matière organique. D'une autre façon, ceci revient à dire que les ions H^+ du réactif sont consommés par l'échantillon de terre et qu'il en résulte une évolution du pH de la solution au cours de la réaction. Nous avons représenté sur la *figure 5* cette évolution pour

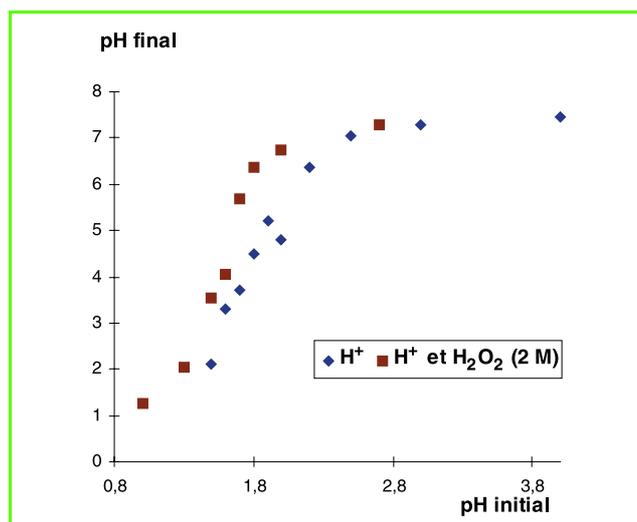


Figure 5 - Comparaison des pH d'équilibre dans les solutions surnageantes en fonction du pH initial et de la nature de l'attaque de l'échantillon de terre (avec ou non de l'eau oxygénée ; échantillon d'Evin*).

*L'échantillon d'Evin correspond à un sol du nord de la France situé au voisinage d'un centre métallurgique et soumis à des retombées atmosphériques. Les teneurs totales en cuivre, zinc, plomb et cadmium sont respectivement de 43,5, 1 415, 1 120 et 23 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

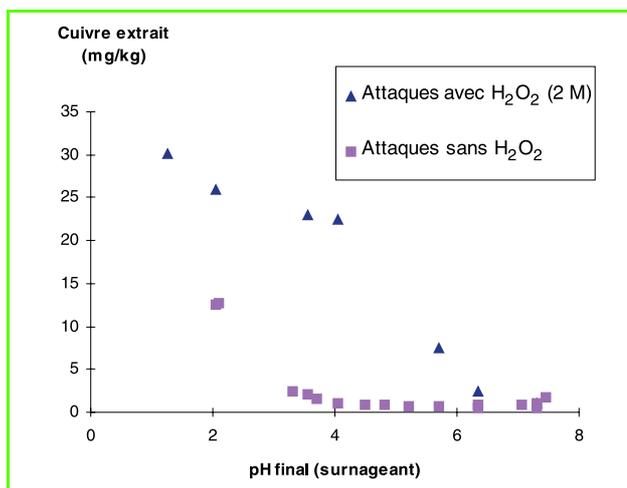
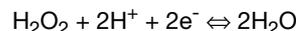


Figure 6 - Comparaison des quantités de cuivre extrait par l'acide ou le mélange acide + H_2O_2 en fonction du pH final des solutions surnageantes (échantillon d'Evin).

l'échantillon d'Evin mis en contact avec une solution d'acide nitrique à différentes concentrations déterminant différents pH initiaux. On voit qu'à un pH initial voisin de 2, correspond un pH final proche de 5. On voit aussi qu'en présence d'eau oxygénée, les variations de pH sont différentes : pour un même pH initial, la solution qui contient l'oxydant aura un pH final plus élevé. Pour un même pH initial de 2, le pH final d'une solution d'eau oxygénée sera voisin de 7 pour l'échantillon d'Evin. Cette différence s'explique par la consommation des ions H^+ par l'oxydant comme l'indique l'équation qui correspond au couple redox ci-dessous :



Si on s'intéresse maintenant aux cations extraits, en fonction du pH final (à l'équilibre), par le réactif eau oxygénée en comparant à l'extraction par une simple solution d'acide et pour les mêmes conditions opératoires (rapport m/v...), on obtient les résultats présentés *figure 6* pour le cuivre et *figure 7* pour le zinc. Dans les deux cas, on voit qu'il existe un domaine de pH pour lequel les deux courbes sont

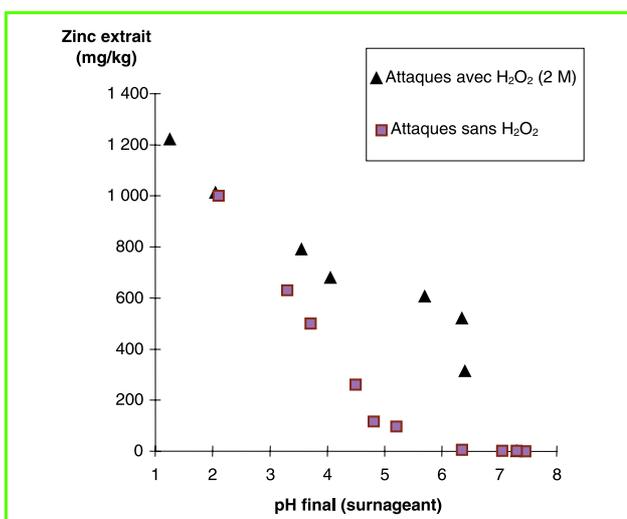


Figure 7 - Comparaison des quantités de zinc extrait par l'acide ou le mélange acide + H_2O_2 en fonction du pH final des solutions surnageantes (échantillon d'Evin).

notablement différentes. Pour les pH acides ou alcalins, les deux courbes se rejoignent et on ne peut plus faire de différence entre l'extraction des ETM par les ions H^+ ou le réactif eau oxygénée acidifié. Quelles raisons expliquent ces observations ?

- Pour les milieux acides, l'oxydant H_2O_2 n'a pas d'effet sur l'extraction des ETM de l'échantillon car les ions H^+ extraient les cations métalliques, y compris ceux liés à la matière organique. On est alors dans une situation où la non-sélectivité prédomine.

- Pour les milieux neutres, qui voient une extraction quasi nulle des ETM, on a pu vérifier que l'oxydation de la matière organique par l'eau oxygénée restait effective et que les cations métalliques qui lui étaient associés étaient extraits. Cependant, l'évolution du pH vers la neutralité conduit à la refixation des cations métalliques comme cela a déjà été mis en évidence [15-16] et comme la courbe témoin (extraction H^+) de la figure 6 le suggère. Ces phénomènes de réadsorption limitent l'utilisation du réactif oxydant à des pH initiaux moyennement acides.

Si on s'intéresse maintenant à la différence, pour un pH donné, entre les deux courbes d'extraction, on peut estimer que lorsqu'elle est significative, la valeur obtenue correspond à une indication de la quantité d'ETM réellement extraits au cours du processus d'oxydation de la matière organique de l'échantillon. On voit que pour les quatre cations étudiés, cette quantité varie en fonction du pH pour atteindre un maximum : à chaque cation correspond un pH propre, comme l'indique la figure 8. Est-ce, à ce pH, la valeur la plus juste qu'on puisse estimer de la quantité d'ETM liés à la matière organique de l'échantillon ? Pas tout à fait puisque les phénomènes de refixation soustraient une partie des ETM mis en jeu ; on obtiendra donc plutôt une limite inférieure de la quantité d'ETM liés à la matière organique. On voit alors que pour le cuivre, par exemple, au moins 50 % environ du cuivre total seraient liés à la matière organique.

En résumé, l'utilisation du réactif eau oxygénée pour estimer la teneur en métaux traces du compartiment matière organique d'un sol est délicate. Le pH est certainement la grandeur fondamentale à contrôler. Du côté des milieux acides, la détermination sera biaisée par l'extraction conjointe des ETM par les ions H^+ , alors que du côté des milieux neutres, elle sera faussée par les phénomènes de réadsorption des cations métalliques extraits. Par ailleurs, il sera nécessaire, pour chaque cation, de déterminer le pH final optimal, ce qui risque d'être une opération longue et fastidieuse.

Conclusion

Nous avons vu qu'il existe plusieurs définitions de la spéciation des ETM dans les sols lorsqu'on fait appel à des réactifs chimiques pour l'estimer. Dans tous les cas, ces études de spéciation sont menées pour en principe estimer le risque de passage des cations métalliques dans les végétaux ou les eaux souterraines et reposent sur l'utilisation de réactifs d'extraction.

Le choix d'un réactif d'extraction et des conditions de sa mise en œuvre peut être complexe. On a vu cependant que la chimie – et plus particulièrement la chimie des solutions et ses modes de raisonnement – permet d'expliquer au moins une partie des phénomènes observés, même si elle ne rend pas compte de la complexité de la fixation des ETM dans les différents compartiments du sol.

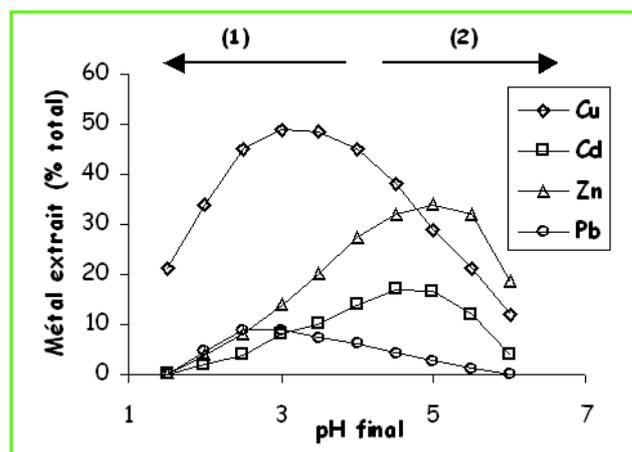


Figure 8 - Évolution, en fonction du pH final, de la quantité d'ETM extraits au cours de la destruction de la matière organique (échantillon Evin).

(1) : non-sélectivité croissante (plus d'extraction H^+) ; (2) : refixation croissante.

Remerciements

Ce texte doit beaucoup aux travaux d'Isabelle Yousfi, de Jean-Philippe Ghestem et de quelques autres. Qu'ils en soient ici remerciés ainsi que nos collègues qui nous ont fourni certains des échantillons décrits ici ou ailleurs.

Références

- [1] *Les éléments traces métalliques dans les sols*, Éd. INRA, Paris, 2002.
- [2] Manceau A., Charlet L., Boisset M.-C., Didier B., Spadini L., *Applied Clay Sc.*, 1992, 7, p. 201.
- [3] Florence J.-M., *Talanta*, 1982, 29, p. 345.
- [4] Uré A.M., *Mikrochimica Acta*, 1991, 2, p. 4.
- [5] Lebourg A., *Étude de l'extraction des métaux en traces de sols pollués en vue de la détermination de leur biodisponibilité*. Thèse de l'Université des sciences et techniques de Lille, 1996.
- [6] Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson N., *Anal. Chem.*, 1979, 51, p. 844.
- [7] Sposito G., Lund L.J., Chang A.C., *Soil Science Society of America Journal*, 1982, 46, p. 260.
- [8] Shuman L.M., *Soil Sci.*, 1985, 140, p. 11.
- [9] Lake D.L., Kirk P.W., Lester J.W., *J. Environ. Qual.*, 1984, 13, p. 175.
- [10] Rauret G., Rubio R., Lopez-Sanchez J.F., *Anal. Chim. Acta.*, 1994, 286, p. 423.
- [11] Khebioan C., Bauer C.F., *Anal. Chem.*, 1987, 59, p. 1417.
- [12] Ringbom A., *Les complexes en chimie analytique*, Dunod, Paris, 1967.
- [13] Ghestem J.-P., Bermond A., *Environ. Technol.*, 1998, 19, p. 409.
- [14] Couturas S., Bourgeois S., Bermond A., *Environ. Technol.*, 2000, 21, p. 77.
- [15] Bermond A., Malenfant C., *Science du Sol*, 1990, 28, p. 43.
- [16] Bermond A., Yousfi I., Ghestem J.-P., *Analyst*, 1998, 123, p. 85.

Pour en savoir plus

- *Spéciation des métaux dans les sols*, ECRIN, 1999.
- Baize D., *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*, INRA Éd., Paris, 1997.



Alain Bermond
est professeur à l'INA*.

* Institut National Agronomique, Laboratoire de chimie analytique, 16 rue Claude Bernard, 75231 Paris Cedex 05.
Courriel : bermond@inapg.inra.fr

Cycle de vie d'un polluant

Cas particulier de pesticides de la famille des phénylurées

Michèle Bolte

Résumé Les pesticides de la famille des phénylurées peuvent subir différentes transformations lorsqu'ils sont soumis à l'action du soleil et/ou des micro-organismes dans l'environnement. Le devenir de trois de ces pesticides, le diuron, le chlortoluron et l'isoproturon, a été étudié. Leur résistance à l'attaque des micro-organismes dépend largement de la présence d'atomes de chlore sur le noyau aromatique : plus ils sont nombreux, plus la biodégradabilité diminue. La principale voie de dégradation observée avec les champignons implique l'hydroxylation du groupement méthyle et/ou du groupement isopropyle. Par contre, la biodégradation mettant en jeu des bactéries isolées à partir de sols pollués conduit à la formation d'anilines substituées, composés éminemment toxiques. Dans l'attaque par la lumière solaire, qui intervient uniquement pour le diuron et le chlortoluron, la principale réaction est la substitution d'un atome de chlore par un groupement hydroxyle. L'attaque par les radicaux HO[•] provenant du processus photochimique qui intervient à la surface des oxydes de fer tels que la goethite FeOOH conduit à la formation du dérivé N-formyl et à la mono- et didéméthylation du groupe urée. Les processus de dégradation impliquent parfois des composés plus biorécalcitrants et toxiques que le produit de départ.

Mots-clés Pesticides, phénylurées, diuron, chlortoluron, isoproturon, biodégradation, photodégradation.

Abstract **Environmental fate of pollutants: example of phenylurea pesticides**
A pesticide of phenylurea family can undergo various transformations when submitted to microorganisms and/or solar light in the environment. The fate of three pesticides, diuron, chlortoluron and isoproturon, was investigated. Their resistance to the attack by microorganisms strongly depends on the presence of chlorine atom on the aromatic ring; the higher the number of chlorine atoms, the more biorecalcitrant the pesticide is. By fungal biodegradation, the major degradation pathway is through hydroxylation of either the methyl group and/or the isopropyl group. It has to be pointed out that biodegradation involving bacteria isolated from polluted soils leads to the formation of toxic substituted anillines. By direct interaction with solar light which is only efficient with diuron and chlortoluron, the major pathway is the substitution of the chlorine atom by an hydroxyl group. The attack by hydroxyl radicals arising from the photochemical behaviour, which takes place at the surface of iron oxides (goethite α -FeOOH), mainly produces N-formyl derivatives and leads to the mono- and didemethylation of the urea group. The degradation process involves intermediates sometimes biorecalcitrant and more toxic than the starting compound.

Keywords Phenylurea pesticide, diuron, chlortoluron, isoproturon, biodegradation, photodegradation.

Les pesticides

Le besoin de protéger les cultures et les récoltes a toujours existé. L'évolution des pratiques culturelles et les contraintes de l'économie agricole moderne ont fait que les moyens mis en œuvre dans la lutte contre les espèces indésirables et pour l'augmentation des rendements se sont considérablement développés ces dernières décennies. C'est l'année 1932 qui a vu le dépôt du premier brevet concernant un herbicide de synthèse, le DNOC (dinitro-*o*-crésol), qui agit par contact. De nombreuses familles d'herbicides ont ensuite été régulièrement mises sur le marché : en 1942, les premiers herbicides systémiques tels que le 2,4-D (acide 2,4-dichlorophénoxyacétique) et le MCPA (acide 4-chloro-2-méthylphénoxyacétique) ; dans les années 50, les herbicides de la famille des triazines (atrazine) et des phénylurées (monuron, diuron) sont apparus.

L'utilisation de pesticides n'a cessé de croître depuis lors : ainsi en France, la consommation a quadruplé de 1974 à 1987, passant de 24 000 à 92 500 tonnes. Actuellement, on estime qu'elle augmente de 10 % par an.

Pendant de nombreuses années, ces produits ont été répandus dans la nature sans se soucier de leur devenir et des conséquences de leur emploi sur la santé humaine et l'environnement. Actuellement, la législation européenne impose que tout nouveau pesticide devant être épandu dans la nature fasse l'objet d'études concernant son devenir et les risques encourus par l'environnement. En effet, certains produits présentent une toxicité non négligeable qui peut être aggravée par leur rémanence dans les sols. Il est de plus à signaler que dans de nombreux cas, les produits de dégradation biotique ou abiotique peuvent se révéler plus toxiques que le produit de départ.

Processus de transformation

Dans le compartiment aquatique et en contact avec le sol, plusieurs voies de dégradation sont envisageables pour ces polluants :

- La biodégradation par les micro-organismes est la voie la plus importante. Cependant, certains produits, de par leur fonction, doivent être résistants vis-à-vis de cette voie d'élimination. Cela peut être le cas de certains herbicides par exemple.
- Les réactions d'hydrolyse qui vont permettre la fragmentation progressive des molécules.
- Les réactions d'oxydation ou de réduction, qui peuvent se produire soit à la surface de composés solides (argiles, oxydes métalliques), soit dans le compartiment aquatique.
- Les réactions de dégradation photochimique importantes pour les composés peu biodégradables, qui peuvent permettre de franchir la première étape de dégradation. Il peut s'agir d'une transformation photochimique directe si le polluant absorbe la lumière solaire, ou bien induite si le polluant est dégradé bien que n'absorbant pas la lumière. Dans ce dernier cas, ce sont d'autres composés, présents dans le milieu, qui vont absorber la lumière et amorcer ensuite la dégradation du polluant par production d'espèces réactives ou transfert d'énergie. Parmi eux, on trouve principalement le fer dissous ou les oxydes de fer, ainsi que les substances humiques.

Pesticides de la famille des phénylurées

Ces pesticides sont parmi les plus utilisés en France (4 660 tonnes en 1998) et plus particulièrement parmi eux, trois herbicides dérivés de la 1-1diméthylphényl urée : le diuron, le chlortoluron et l'isoproturon (schéma 1).

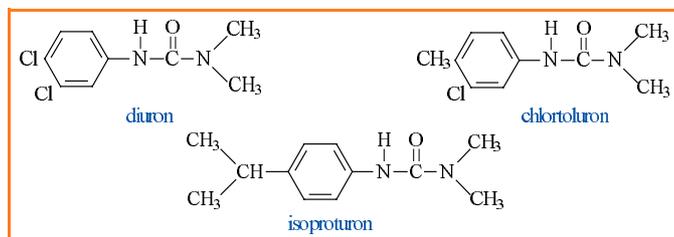


Schéma 1.

Le diuron est utilisé comme désherbant dans le domaine agricole (champ de céréales, luzerne) et non agricole (entretien de la voirie, des parcs, des voies SNCF...). L'isoproturon et le chlortoluron sont principalement employés pour le traitement des cultures céréalières. Épanchés sur le sol, ces herbicides pénètrent dans la plante par les racines et migrent vers les feuilles où ils bloquent la photosynthèse en inhibant le transfert d'électron au niveau du photosystème II des chloroplastes [1].

Ces produits peu solubles dans l'eau vont avoir tendance à s'accumuler à la surface du sol. Des mécanismes biotiques et abiotiques vont alors contrôler leur devenir dans l'environnement ; les mécanismes abiotiques peuvent être de nature physique (volatilisation, adsorption sur le sol, lessivage...) ou chimique (oxydation, hydrolyse et phototransformation). Les mécanismes biotiques font intervenir différents types de micro-organismes.

Mécanismes biotiques

De nombreux facteurs environnementaux peuvent influencer la dégradation des herbicides par les micro-organismes : type de sol, température, taux d'oxygène, humidité... [2]. Ainsi, Gaillardon *et al.* ont observé un ralentissement du processus de dégradation de l'isoproturon dans le sol lorsque les essais sont réalisés à 11 °C au lieu de 18 °C [3]. Madhum *et al.* ont établi que la vitesse de disparition du diuron et du chlortoluron était multipliée par deux lorsque la température passe de 25 à 35 °C [4]. Le pH du sol qui influence la biomasse microbienne semble pouvoir modifier la nature et la cinétique des procédés de dégradation [5]. Les phénomènes peuvent devenir encore plus complexes de par les effets inhibiteurs de certains pesticides sur la dégradation du diuron. Une étude systématique de la biodégradation des trois dérivés phénylurées a été réalisée par Céline Tixier [6].

Il a été montré que la biotransformation des trois herbicides dépend de la substitution du noyau aromatique. Le diuron présentant deux atomes de chlore est le plus difficilement transformé, alors que l'isoproturon est rapidement éliminé.

Avec les souches fongiques testées, deux types de réactions sont observés. Dans le cas du diuron, seules des réactions de N-déméthylation ont été mises en évidence [7] (schéma 2).

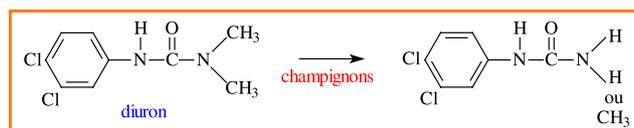


Schéma 2.

Avec les deux autres herbicides présentant un groupe alkyle, ce type de transformation reste minoritaire : la voie de dégradation majoritaire correspond à des réactions d'hydroxylation du groupement méthyle ou isopropyle porté par le noyau aromatique [6] (voir schéma 3).

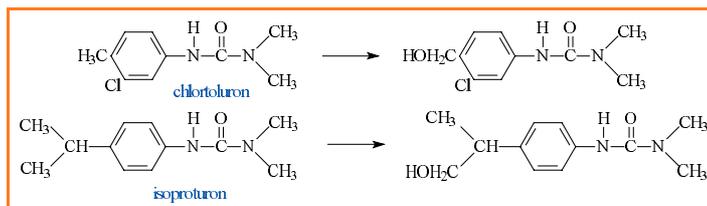


Schéma 3.

Quant aux bactéries isolées de sols traités par des herbicides de type phénylurée, seule la souche *Arthrobacter sp.* s'est montrée capable de transformer le diuron en réalisant une hydrolyse de la liaison amide conduisant à la 3,4-dichloroaniline (schéma 4). Le même type de métabolite a été observé avec les deux autres herbicides [8].

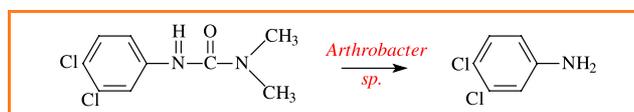


Schéma 4.

Mécanismes abiotiques

Hormis pour de longues périodes de sécheresse, la volatilisation peut être négligée étant données les faibles valeurs des pressions de vapeur de ces composés [9-10]. L'adsorption sur le sol quant à elle dépend principalement du contenu en matière organique du sol [11-13]. D'une façon générale, ces herbicides montrent une forte tendance à s'adsorber sur le sol. Cependant, ces phénomènes sont influencés par les propriétés du sol (composition, structure, texture, pH, humidité, température...) [13]. Ainsi malgré cette forte adsorption, la présence de ces pesticides a été détectée dans les eaux naturelles de surface [14] et même dans les zones de captage.

Parmi les processus chimiques, seule la phototransformation peut dégrader ces composés ni hydrolysables ni oxydables dans les conditions généralement rencontrées dans l'environnement. En effet, leur activité herbicide devant s'exercer durant toute la germination des graines, ils doivent persister entre deux et six mois dans le sol sur lequel ils ont été répandus.

Phototransformation

Dans l'environnement, deux types de phototransformations peuvent être observés : l'une directe, si le composé absorbe la lumière solaire, l'autre induite par des espèces absorbantes présentes dans l'environnement. Selon les caractéristiques spectrales de ces polluants, ils pourront subir une phototransformation directe et/ou indirecte. Les trois herbicides étudiés se différencient par la présence d'un atome de chlore (chlortoluron) ou de deux atomes de chlore (diuron) sur le cycle aromatique tandis que l'isoproturon présente uniquement un groupe isopropyle. Or, la présence de substituants sur le noyau benzénique modifie les capacités d'absorption de composés d'une même famille (voir ci-après).

Phototransformation directe

Ce phénomène requiert un recouvrement entre le spectre UV-visible du composé dans l'eau et le spectre d'émission solaire qui, à la surface de la terre, débute à environ 300 nm en hiver et 290 nm en été (figure 1).

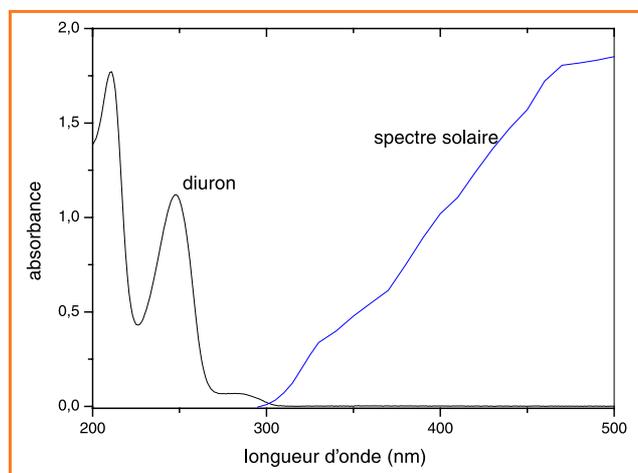


Figure 1 - Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de diuron, recouvrement avec le spectre solaire.

Le chlortoluron et le diuron possédant un et deux atomes de chlore sur le noyau aromatique présentent une absorption qui s'étend jusqu'à 310-330 nm. L'isoproturon, par contre, n'absorbe pas la lumière solaire de façon significative et ne subira donc pas de photolyse directe.

Le recouvrement du diuron avec le spectre solaire est relativement limité et concerne une zone de longueur d'ondes comprises entre 295 et 330 nm environ (figure 1). Il faut noter que cela correspond aux longueurs d'ondes les plus courtes donc les plus énergétiques du spectre solaire.

L'évolution spectrale du diuron sous irradiation monochromatique à $\lambda > 295$ nm est représentée dans la figure 2. A $t = 0$, on observe un maximum à 247 nm ($\epsilon = 17\,600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) et une bande d'absorption plus faible à 284 nm ($\epsilon = 1\,330 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$). Sous irradiation en solution aqueuse aérée, l'absorption à 247 nm diminue tandis qu'elle augmente au-delà de 270 nm.

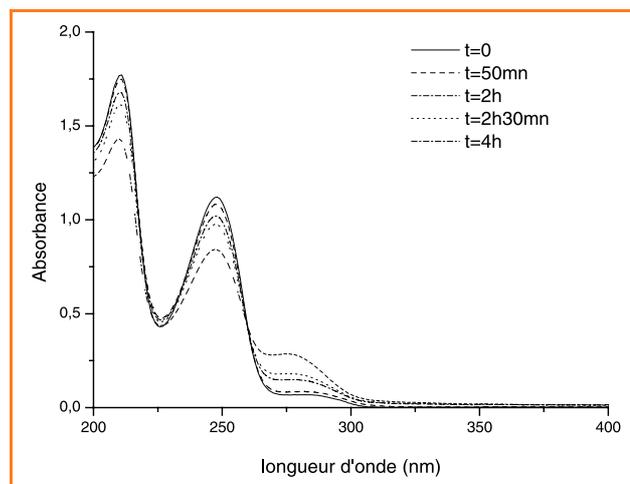


Figure 2 - Évolution du spectre d'absorption d'une solution $6,4 \cdot 10^5$ M de diuron, $\lambda > 295$ nm.

L'analyse par chromatographie liquide montre la présence de deux photoproduits primaires. Ils correspondent tous les deux à la substitution d'un atome de chlore par un groupement hydroxyle [15-16] (schéma 5).

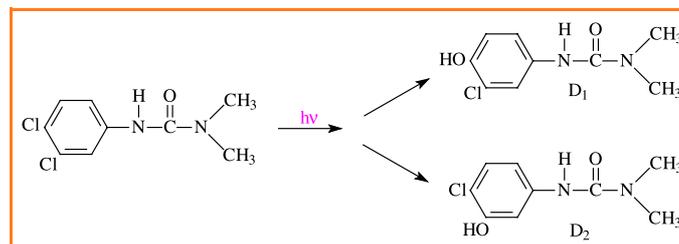


Schéma 5.

Ces deux composés se forment sous irradiation en présence ou en absence d'oxygène. Il est à noter que leurs rendements quantiques ϕ , défini selon :

$$\phi = \frac{\text{nombre de molécules formées}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

pour une même période de temps, sont respectivement égaux à $\phi_{D1} = 0,0006$ et $\phi_{D2} = 0,006$, sous irradiation monochromatique à 296 nm.

Il apparaît donc un ordre de grandeur de différence entre la formation du photoproduit hydroxylé en méta par rapport au dérivé hydroxylé en para. Cependant, le rapport D_2/D_1 qui est de 10 sous irradiation à 296 nm diminue régulièrement lorsque la longueur d'onde augmente jusqu'à s'inverser complètement pour une irradiation à 365 nm : $D_2/D_1 = 0,1$. Il a été montré que cette différence en fonction de la longueur d'onde d'irradiation était due à l'équilibre céto-énolique de la molécule de diuron (schéma 6).

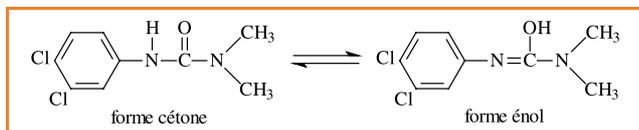


Schéma 6.

A 296 nm, la forme cétonique absorbe majoritairement, tandis que la forme énol plus conjuguée absorbe majoritairement à plus grande longueur d'onde. Ceci a été établi par l'étude du dérivé N méthyle qui ne peut présenter de forme énol et qui conduit, quelle que soit la longueur d'onde, au seul dérivé hydroxylé en méta. La forme énol favorise donc la formation du dérivé hydroxylé en para.

Un mécanisme de photohydrolyse hétérolytique a été proposé pour la formation de ces deux photoproduits [15] (schéma 7).

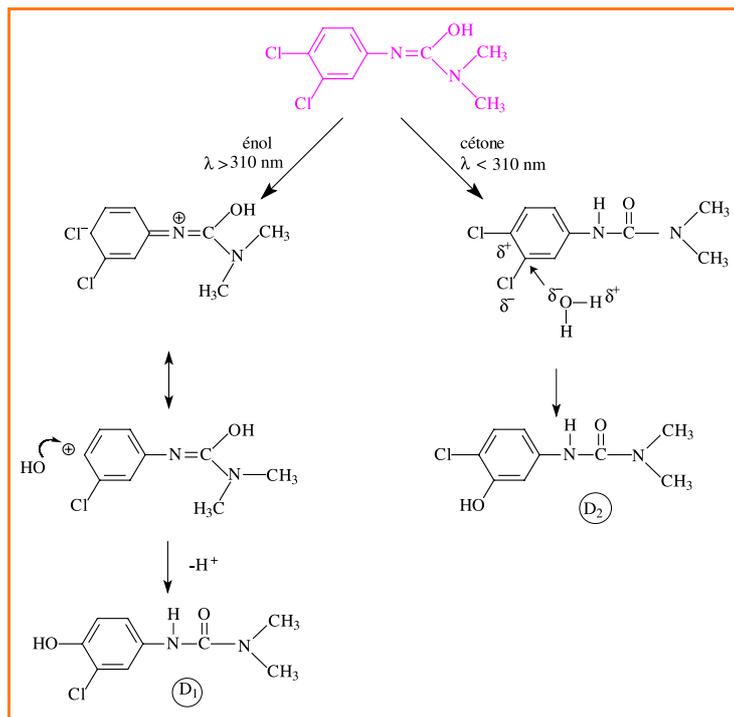


Schéma 7 - Mécanisme de photohydrolyse hétérolytique.

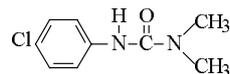
Ces réactions de transformation du diuron sont relativement lentes dans les eaux de surface. Les photoproduits formés absorbent à plus courte longueur d'onde, ce qui entraîne des vitesses de réaction encore plus faibles, et donc un impact très faible de la photolyse directe sur la dégradation de ces composés.

Le chlortoluron diffère du diuron par le remplacement d'un atome de chlore par un groupement méthyle en position para. Son spectre d'absorption est similaire à celui de

diuron, mais avec un déplacement de l'absorption vers les courtes longueurs d'onde. Ainsi, le maximum principal se trouve à 241 nm contre 247 nm pour le diuron et l'absorption dans le domaine de recouvrement avec le spectre solaire est plus faible. Sous irradiation à $\lambda > 290$ nm, le seul photoproduit formé est le composé hydroxyle correspondant à la substitution d'un atome de chlore par un groupement OH [17].

Photolyse induite

Parmi les espèces présentes dans l'environnement, les substances humiques et les complexes ou oxydes de fer peuvent jouer un rôle important pour la dégradation photo-induite de polluants. Dans le cas particulier du monuron, dérivé monochloré,



il a été montré que la transformation photoinduite passe par un transfert d'énergie à partir de l'état triplet, conduisant à la formation du composé hydroxylé et à la libération d'ions chlorure [18-19].

Une étude a également été réalisée sur la dégradation du diuron en présence d'oxyhydroxyde de fer, la goethite αFeOOH , et d'oxalates qui représentent un stade très avancé de la dégradation de composés organiques avant la minéralisation [20]. Les oxalates servent également de modèle pour la matière organique naturelle. Ils s'adsorbent très facilement à la surface des oxydes de fer.

Ainsi à la surface de sols ou d'eaux de surface riches en fer, la photolyse des complexes de fer avec la matière organique naturelle conduit, par une succession de réactions photochimiques puis thermiques (dans ce cas, qui ne font pas intervenir la lumière), à la formation de radicaux HO^\bullet qui vont entraîner la dégradation du polluant [21]. L'ensemble du mécanisme basé sur une réaction de Fenton intervenant en phase homogène est représenté dans le schéma 8.

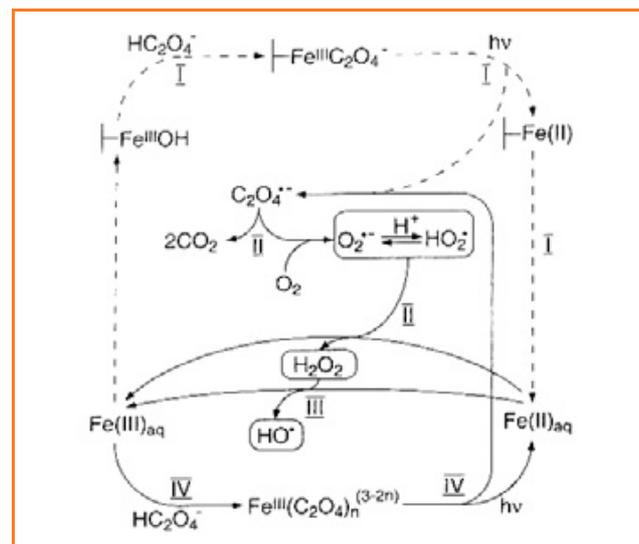


Schéma 8 - Réaction à la surface (---) et en solution (—) (d'après [20]).

L'irradiation à $\lambda > 300$ nm d'une suspension aérée de goethite, d'oxalate et de diuron entraîne la disparition rapide du diuron accompagnée de la formation de fer (II) et de H_2O_2

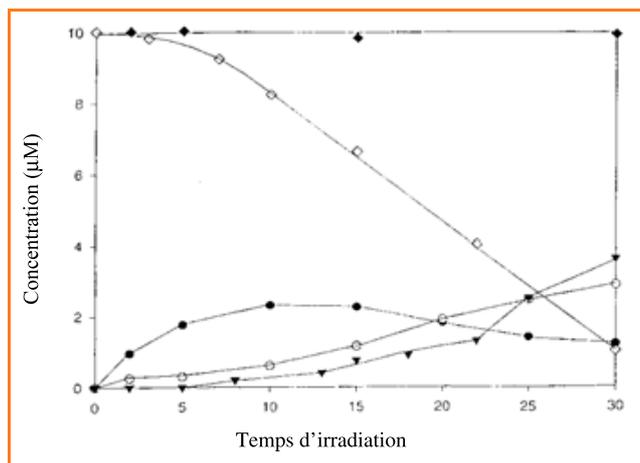


Figure 3 - Concentration en fonction du temps d'irradiation : du diuron (\diamond), $\text{Fe(II)}(\text{aq})$ (\bullet), $\text{Fe(III)}(\text{aq})$ (\circ) et H_2O_2 (\blacktriangledown) dans une suspension aérée de goethite (80 mg.L^{-1}), d'oxalate $200 \text{ }\mu\text{M}$ à pH 4. La figure montre également l'effet de l'isopropanol sur la dégradation du diuron (\blacklozenge) (d'après [20]).

(figure 3). En présence d'isopropanol, un inhibiteur de radicaux hydroxyle HO^\bullet ou en absence d'oxygène, on n'observe aucune dégradation. Il en est de même en absence d'oxalate dans le laps de temps utilisé pour les expériences. L'adsorption du diuron à la surface de la goethite étant négligeable, la dégradation n'intervient pas à la surface mais en solution par attaque par les radicaux HO^\bullet . Ce processus est efficace dans le domaine de pH 3-5,8 avec un maximum à pH = 4.

Les principaux photoproduits résultant de l'attaque des radicaux HO^\bullet sur le diuron sont le dérivé N formyl D_3 et les dérivés mono- et didéméthylés D_4 et D_5 [22-23] (schéma 9). La formation en continu de radicaux HO^\bullet peut ensuite entraîner la dégradation des photoproduits ainsi formés.

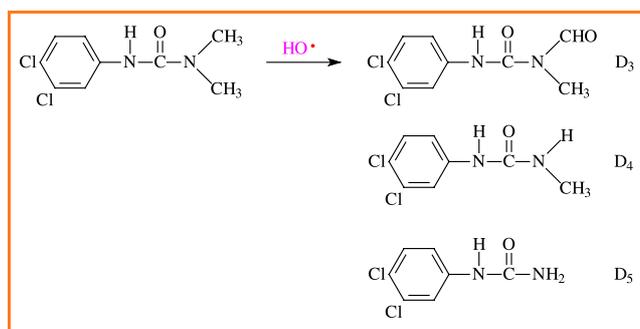


Schéma 9 - Photoproduits résultant de l'attaque des radicaux HO^\bullet .

L'ensemble des métabolites et photoproduits susceptibles de se former dans l'environnement naturel est résumé dans le schéma 10.

Dégradation ultérieure

Les photoproduits et les métabolites provenant de la dégradation directe du diuron peuvent, à leur tour, subir de nouvelles transformations [6-8].

Ainsi, les composés hydroxylés en para ou en méta, D_1 et D_2 , disparaissent sous l'action de *B. bassiana* et *C. elegans* sans formation de nouveaux métabolites.

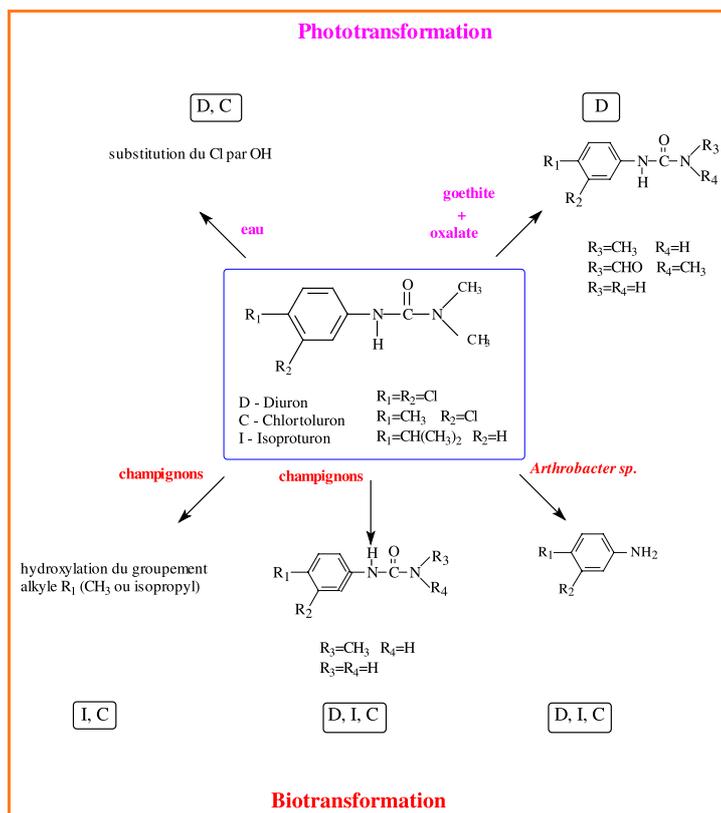


Schéma 10 - Ensemble des métabolites et produits susceptibles de se former dans l'environnement naturel.

Par contre, D_2 , le dérivé hydroxylé en position méta, est transformé par *A. niger* en un nouveau produit de méthylation (OH transformé en OCH_3) et en 5-amino-2-chlorophénol par *Arthrobacter sp.* (voir schéma 11).

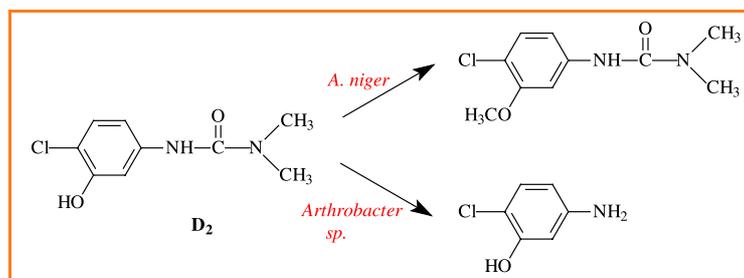


Schéma 11.

Le composé N formyl, D_3 , est rapidement transformé par les souches de champignons en un mélange de mono- et didéméthylé D_3 et D_5 , en particulier par *C. elegans* et *B. bassiana* ; on peut penser qu'à long terme le métabolite D_5 récalcitrant va s'accumuler dans le milieu. En effet, le seul composé didéméthylé, D_5 , s'est montré récalcitrant à toute action biologique avec les micro-organismes testés. D_3 est également biotransformé par la bactérie *Arthrobacter sp.* en D_4 et D_6 (3,4-dichloroaniline) (schéma 12). Le métabolite D_4 conduit à D_5 sous l'action de *B. bassiana* et *C. elegans* (schéma 13).

Enfin, D_6 n'est biotransformé que par les souches fongiques ; il disparaît sans formation de métabolites sous l'action de *C. elegans* et conduit au 3,4-dichloroacétalilide

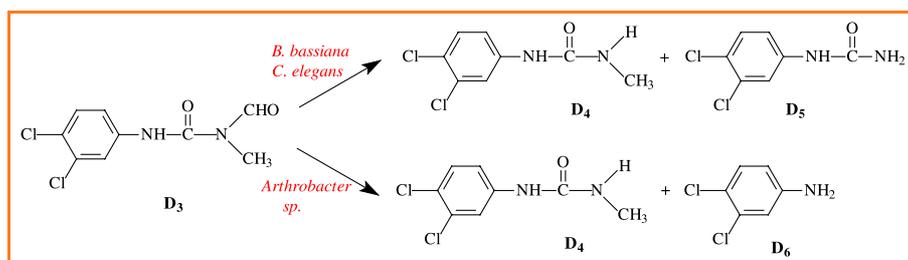


Schéma 12.

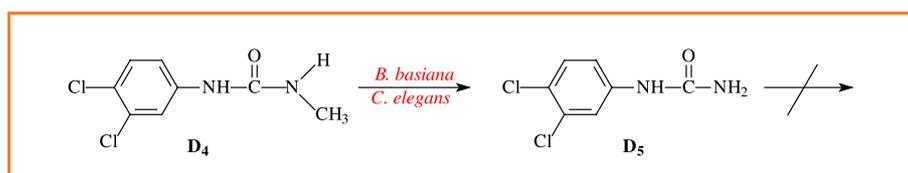


Schéma 13.

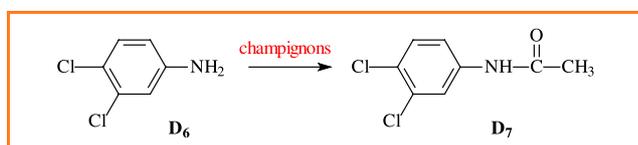


Schéma 14.

D₇ sous l'action de *A. niger*, *B. bassiana* et *M. isabellina* (schéma 14).

A l'exception des composés hydroxylés correspondant à l'élimination d'un atome de chlore, qui se révèlent moins toxiques que le produit de départ, les autres photoproduits et métabolites identifiés sont plus toxiques (résultats obtenus avec le test normalisé Microtox®). Le cas le plus critique est celui des anilines substituées dont la toxicité peut être supérieure de deux ordres de grandeur. Cependant, la biotransformation des produits de dégradation semble conduire à une légère détoxification du milieu. Ainsi, les produits D₃ (CE₅₀ = 7,3 mg/L, voir note pour la définition de CE₅₀) et D₆ (CE₅₀ = 0,48 mg/L), qui comptent parmi les produits de dégradation les plus toxiques obtenus, sont transformés en D₅ et D₆, dont les CE₅₀ sont respectivement de 15,0 et 11,9 mg/L. Cependant, dans les conditions testées, le composé D₅ constitue le « métabolite final » de plusieurs produits et ce composé présente une toxicité supérieure à celle du diuron, dont la CE₅₀ est supérieure à la limite de solubilité (171 μ.mol.L⁻¹).

Étude sur le terrain

Les analyses d'échantillons d'eaux naturelles ont mis en évidence la présence de l'isoproturon et du diuron dans les eaux de surface de la région du lac Greifensee en Suisse [6]. Les concentrations enregistrées sont loin d'être négligeables : ainsi dans la rivière Aabach, le taux d'isoproturon mesuré après les premières précipitations succédant l'application de l'herbicide est largement supérieur aux normes européennes établies pour les eaux destinées à la consommation humaine.

De plus, les analyses effectuées juste après l'application de l'isoproturon ont montré qu'une faible concentration en

produit monodéméthylé était déjà détectable. Or d'après les études d'écotoxicité, ce produit, comme la plupart des produits de dégradation, est plus toxique que l'herbicide de départ. Cette étude met également en évidence la rémanence du diuron : cet herbicide est encore détecté dans les eaux de surface alors qu'actuellement il est très peu utilisé dans cette région.

Conclusion

Un pesticide de la famille des diméthylphénylurées répandu sur le sol peut subir toute une gamme de transformations reliées à la présence d'agents agressifs tels que les micro-organismes et la lumière solaire, les réactions d'hydrolyse et d'oxydation étant quasiment négligeables. D'une façon générale, on observe une attaque sur les groupements alkyles portés par le noyau aromatique ou par l'atome d'azote de la fonction

urée. Seule la phototransformation directe entraîne quasi spécifiquement la substitution d'un atome de chlore par un groupement hydroxyle. Cette dernière réaction peut se révéler favorable pour l'environnement car le composé hydroxylé est, le plus souvent, plus facilement biodégradable que le dérivé chloro-aromatique de départ. Cependant, l'interaction directe avec la lumière solaire ne peut permettre d'atteindre un stade de dégradation très avancée de ces composés, les spectres d'absorption des photoproduits de transformation ultérieure ne présentant pas de recouvrement avec le spectre solaire. La biodégradation et la photodégradation induites par les oxydes de fer en présence d'agents complexants tels que les oxalates, modèles de la matière organique, peuvent provoquer une dégradation plus avancée, voire la complète minéralisation du composé.

Notes et références

Abiotique Qui ne fait pas intervenir les organismes vivants ; cela concerne principalement les réactions chimiques (hydrolyse, oxydoréduction...) et photochimiques (lumière solaire sur les sols et dans les eaux de surface).

Biotique Qui fait intervenir les organismes vivants.

CE₅₀ Concentration de polluant efficace à 50 % pour le test utilisé ; plus sa valeur est faible, plus le composé est toxique.

- [1] Ducruet J.-M., Les inhibiteurs du photosystème II, *Les herbicides : mode d'action et principes d'utilisation*, R. Scalla (éd.), INRA, Paris, **1991**, p. 79.
- [2] Garmouma M., Teil M.J., Blanchard M., Chevreuil M., Spatial and temporal variations of herbicide (triazines and phenylurea) concentrations in the catchment basin of the Marne river (France), *Sci. Total Environ.*, **1998**, 224, p. 93.
- [3] Gaillardon P., Sabar M., Changes in the concentrations of isoproturon and its degradation products in soil and soil solution during incubation at two temperatures, *Weed Res.*, **1994**, 34, p. 243.
- [4] Madhun Y.A., Freed V.H., Degradation of the herbicides bromacil, diuron and chlortoluron in soil, *Chemosphere*, **1987**, 16, p. 1003.
- [5] Pieuchot M., Perrin-Ganier C., Portal J.M., Schiavon M., Study on the mineralization and degradation of isoproturon in three soils, *Chemosphere*, **1996**, 33, p. 467.
- [6] Tixier C., thèse, Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand), (DU1159), *Photo- et biotransformation de trois herbicides de type phénylurée : structure, synthèse et écotoxicité des intermédiaires, études sur le terrain*, **1999**.
- [7] Tixier C., Bogaerts P., Sancelme M., Bonnemoy F., Twangilimana L., Cuer A., Bohatier J., Veschambre H., Fungal biodegradation of a phenylurea herbicide, diuron : structure and toxicity of metabolites, *Pest. Manag. Sci.*, **2000**, 56, p. 455.
- [8] Tixier C., Sancelme M., Ait Aissa S., Widehem P., Bonnemoy F., Cuer A., Truffaut N., Veschambre H., Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, *Arthrobacter sp. N2*: structure, ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi, *Chemosphere*, **2002**, 46, p. 519.
- [9] Mackay D., Shiu W.Y., Ma K.C., *Illustrated handbook of physical properties and environmental fate for organic chemicals*, vol. 5, Lewis Publishers, New York, **1997**.

- [10] Scheunert I., Armstroff A., Schroll R., Budzikiewicz H., Verhalten des Herbizids Isoproturon an der grensfläche Boden/luft in Abhängigkeit von Bodeneigenschaften, *Mitteilungen der deutschen bodenkundlichen Gesellschaft*, **1998**, *88*, p. 229.
- [11] Harris C.I., Sheets T.J., Influence of soil properties on adsorption and phytotoxicity of CIPC, diuron and simazine, *Weeds*, **1965**, *13*, p. 215.
- [12] Madhun Y.A., Freed V.H., Young J.L., Fang S.C., Sorption of bromacil, chlortoluron and diuron by soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1986**, *50*, p. 1467.
- [13] Perrin-Ganier C., Schiavon M., Portal J.M., Babut M., Dégradation de l'isoproturon et disponibilité de ses résidus dans le sol, *Weed Res.*, **1995**, *35*, p. 257.
- [14] Nitschke L., Schüssler W., Surface water pollution by herbicides from effluents of waste water treatment plants, *Chemosphere*, **1998**, *36*, p. 35.
- [15] Jirkovsky J., Faure V., Boule P., Photolysis of diuron, *Pestic. Sci.*, **1997**, *50*, p. 42.
- [16] Tanaka F.S., Hoffer B.L., Wien R.G., Photolysis of 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (diuron) in dilute aqueous solution, *Toxicol. Environ. Chem.*, **1986**, *11*, p. 261.
- [17] Millet M., Palm W.U., Zetzsch C., Investigation of the photochemistry of urea herbicides (chlortoluron and isoproturon) and quantum yields using polychromatic irradiation, *Environ. Toxicol. Chem.*, **1998**, *17*, p. 258.
- [18] Richard C., Vialaton D., Aguer J.P., Andreux F., Transformation of monuron photosensitized by soil extracted humic substances: energy or hydrogen transfer?, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**, *111*, p. 265.
- [19] Boulkamh A., Richard C., Photochemical transformation of aqueous parahalogeno-phenylureas: evidence for the intermediary formation of carbenes, *New J. Chem.*, **2000**, *24*, p. 849.
- [20] Mazellier P., Sulzberger B., Diuron degradation in irradiated heterogeneous iron/oxalate systems: the rate determining step, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35*, p. 3314.
- [21] Voelker B.M., Morel F.M.M., Sulzberger B., Iron redox cycling in surface waters: effect of humic substances and light, *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, *31*, p. 1004.
- [22] Mazellier P., Bolte M., Photodegradation of diuron induced by iron (III) in the aquatic environment, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1998**, *70*, p. 163.
- [23] Galichet F., Mailhot G., Bonnemoy F., Bohatier J., Bolte M., Iron (III) photoinduced degradation of isoproturon: correlation degradation toxicity, *Pest. Management Science*, sous presse.



Michèle Bolte

est directrice de recherche CNRS au Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire à l'Université Blaise-Pascal de Clermont-Ferrand*.

* Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire, UMR CNRS 6505, Université Blaise-Pascal, 63177 Aubière Cedex.
Tél. : 04 73 40 71 71. Fax : 04 73 40 77 00.
Courriel : michele.bolte@univ-bpclermont.fr



Capture, solubilisation et vectorisation de principes actifs
Des solutions adaptées à l'échelle moléculaire

BioCydex développe des produits et des procédés liés à la capture, la solubilisation et la vectorisation de principes actifs dans le domaine de la santé humaine et vétérinaire de l'ingénierie biologique et de la chimie fine.

BioCydex, met à disposition ses technologies propriétaires intégrables pour :

- améliorer la solubilité et l'index thérapeutique de médicaments hydrophobes ;
- optimiser les protocoles de diagnostic (fluorescence,...) ;
- concevoir de nouvelles formulations en dermo-cosmétique et nutraceutique.



BioCydex a été lauréat du concours national 2002 d'aide à la création d'entreprise et a obtenu le prix amorçage StartWest 2003.

Aujourd'hui BioCydex développe ses produits et ses procédés en partenariat avec plusieurs groupes industriels français et européens.

BioCydex
40, avenue du Recteur Pineau
86022 Poitiers cedex
France
Tél. : +33 549 453 722
Fax : +33 549 470 876
contact@biocydex.com

L'atmosphère, vecteur de micropolluants organiques aux écosystèmes

Marc Chevreuil

Résumé Les résultats récents des recherches sur le comportement des micropolluants organiques dans l'environnement révèlent que l'atmosphère, en milieu rural comme en milieu urbain, est contaminée par une multitude de molécules toxiques. La plupart de ces composés proviennent d'émissions atmosphériques, liées à l'anthropisation de l'environnement. La présence de contaminants dans l'atmosphère résulte soit de l'émission directe au niveau de sources ponctuelles : incinération, usage de combustibles fossiles, activités industrielles..., soit d'émissions ou réémissions diffuses à partir de sols contaminés. Les processus de transfert atmosphériques à l'échelle globale concernent principalement des composés organochlorés qui appartiennent au groupe des polluants organiques persistants (DDT, hexachlorobenzène, polychlorobiphényles). Cependant, de l'échelle locale à l'échelle transfrontalière, ce phénomène concerne une plus grande diversité de molécules correspondant à des usages ou à des activités humaines (hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides, dioxines, diphénylétherspolybromés, phtalates). Pour de nombreux micropolluants, la voie atmosphérique constitue leur principal mode de dispersion. Ainsi, les flux atmosphériques déposés constituent également un risque écologique pour les hydrosystèmes marins ou terrestres, en dehors du risque sanitaire induit par leur présence dans l'air ambiant.

Mots-clés Air ambiant, flux, micropolluants organiques, origines, volatilisation.

Abstract **Atmospheric compartment as a conveyor of organic micropollutants to ecosystems**
Recent data concerning the environmental behaviour of organic micropollutants showed that the atmosphere is contaminated by a number of toxic compounds, in rural as well as in urban area. Most of these pollutants arise from processes related to anthropogenic activities. The occurrence of contaminants in the atmosphere originates either directly from pinpoint sources (municipal incinerator, use of fossil fuel, industrial activities...) or from diffuse volatilization or revolatilization from contaminated soils. Atmospheric transfer processes at the global scale mainly concern organochlorinated compounds that belong to the persistent organic pollutant (DDT, hexachlorobenzene, polychlorobiphenyls). However, from local to transboundary scale, a larger variety of chemicals has to be considered (dioxins, polybrominated diphenyl ethers, polycyclic aromatic hydrocarbons, phtalates, pesticide) which correspond to various uses or human activities. For a great number of micropollutants, atmospheric transportation processes constitute the main dispersion pathways. Therefore, the deposition atmospheric flows of toxic compounds represent also an important hazard to aquatic or terrestrial ecosystems, besides the risk to human health arising from their occurrence in ambient air.

Keywords Atmosphere, flows, organic micropollutants, sources, volatilization.

L'atmosphère joue un rôle déterminant dans le transport à moyenne ou longue distance de nombreux éléments métalliques (Cd, Cu, Pb, Zn...), ainsi que de composés organiques volatils ou semi-volatils, comme ceux du groupe des polluants organiques persistants (POP). Ces derniers concernent notamment les polychlorobiphényles (PCB) qui sont des molécules utilisées auparavant dans les fluides diélectriques des transformateurs et des condensateurs. Malgré leur faible pression de vapeur saturante, tous ces POP, qui sont des molécules hydrophobes de poids moléculaires élevés, peuvent néanmoins se volatiliser, soit directement, soit à l'interface liquide/gaz, ainsi que lors de l'incinération de déchets [1].

D'autres composés organiques semi-volatils, tels que certains pesticides utilisés par l'agriculture, peuvent égale-

ment être exportés par volatilisation dans l'air ambiant à partir des cultures, dans des proportions pouvant parfois atteindre 50 à 90 % des quantités appliquées.

Les travaux qui ont révélé la présence de pesticides organochlorés (lindane, dieldrine, 44' DDT) dans les précipitations en milieu continental datent du milieu des années 60. En 1965, Wheatley et Hardman ont été les premiers à révéler la présence de lindane dans des eaux de pluie du centre de l'Angleterre à un niveau de concentration de 100 ng.L^{-1} [2], rapidement confirmée à d'autres sites. Les techniques de prélèvement d'échantillons de gaz, adaptées à l'analyse des micropolluants organiques dans l'air ambiant, n'ont permis la détermination de composés rémanents (PCB) qu'au cours de la décennie suivante [3]. En France, les premières déterminations de ce type en milieu littoral ou

continental datent de 1986 [4-5]. Cependant, c'est seulement au cours des années 90 que s'est imposée au regard des institutions et des organismes de recherche, la nécessité de mieux appréhender le rôle du compartiment atmosphérique dans la dispersion de molécules toxiques et rémanentes. Le besoin de connaissance recouvre deux aspects : l'impact de la qualité de l'air sur la santé humaine et celui du transfert de composés toxiques aux écosystèmes terrestres et aquatiques, *via* les dépôts atmosphériques ou les échanges à l'interface liquide/atmosphère. Avec les améliorations actuelles en matière de gestion des cours d'eau et de réduction des rejets industriels ou urbains de temps sec, les dépôts atmosphériques de toxiques apportés aux eaux de surface par le ruissellement deviennent prépondérants (figure 1). Une meilleure connaissance de la dynamique de ces apports en polluants est indispensable pour pouvoir parvenir d'ici à 2015 « au bon état écologique » prescrit par la Directive Cadre de l'Union européenne du 18 juillet 2000.

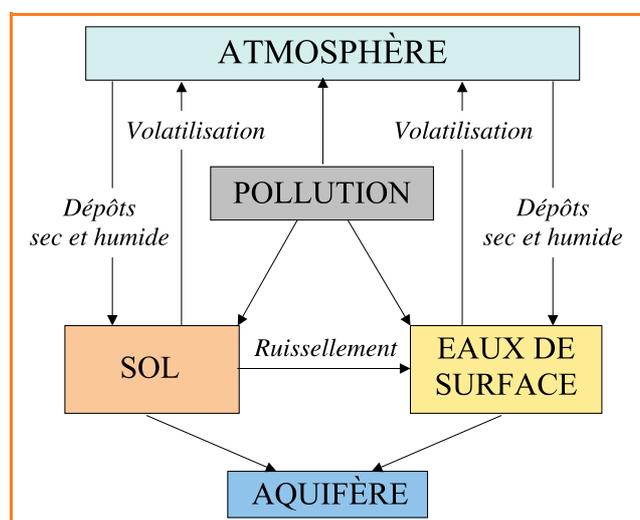


Figure 1 - Diffusion atmosphérique des micropolluants organiques (d'après [32]).

Diversité et complexité des sources d'émission et des processus de diffusion atmosphérique

La plupart des procédés de combustion engendrent l'émission en phase vapeur et/ou particulaire de micropolluants organiques dans l'air ambiant. L'émission résulte soit d'une volatilisation de molécules d'origine industrielle thermiquement stables comme les PCB, soit de synthèses accidentelles, tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des composés organochlorés comme l'hexachlorobenzène (HCB), les dioxines (PCDD) et les furanes (PCDF). La production de HAP résulte principalement de l'utilisation de combustibles fossiles (trafic automobile, centrales thermiques, chauffage domestique...), mais aussi, comme pour les dioxines et les furanes, d'une combustion incomplète de la matière organique au niveau d'incinérateurs urbains. A température ambiante, des émissions en phase vapeur peuvent également avoir lieu de manière plus insidieuse, à partir de matériaux plastiques (phtalates, PCB), d'installations électriques (PCB), d'équipements électroniques (retardateurs de

flamme polybromés), ainsi qu'à la surface de sols pollués, de décharges et lors de synthèses industrielles.

Les entraînements de résidus par volatilisation sont plus importants à partir d'un sol ou d'un feuillage humide et dépendent soit de la remontée des résidus à la surface par diffusion, soit d'un mouvement de convection de l'eau du sol. Ainsi, la constante de la loi de Henry (H), qui exprime le rapport de la pression de vapeur à la solubilité dans l'eau, rend mieux compte de la volatilité des substances ; celles dont la valeur est supérieure à $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ sont considérées comme volatiles [6]. Pour d'autres composés organiques volatils (COV), solvants aromatiques (benzène, toluène) et aliphatiques chlorés (trichloroéthylène, dichlorométhane), la volatilisation survient principalement pendant et après leur usage, lors du stockage de déchets.

Tous ces contaminants sont dispersés et transportés avec les masses d'air, à l'état gazeux et/ou sur aérosols particulaires (diamètre $< 2 \mu\text{m}$), en proportions variables suivant leur pression de vapeur saturante, la concentration en aérosols solides et la température de l'air ambiant. Cette répartition conditionne leur devenir qui est fonction de leur stabilité atmosphérique (résistance à la photo-oxydation, réactivité moléculaire) et d'un temps de résidence atmosphérique qui est inversement proportionnel à la taille et à la vitesse de dépôt des particules auxquelles ils sont adsorbés. L'échelle de transport de toxiques est généralement définie suivant trois classes : locale (0 à 50 km), intermédiaire ou régionale (50 à 500 km) et inter-régionale ou grande distance ($> 500 \text{ km}$).

Pour les composés organochlorés particulièrement peu sensibles à la photodégradation, la migration peut se produire à une grande distance de la source d'émission. Dans l'hémisphère nord, le bruit de fond de pollution atmosphérique par des résidus de pesticides organochlorés utilisés dans l'hémisphère sud résulte d'une succession de cycles d'émission, de transport et de déposition, appelée communément « effet sauterelle » (figure 2). De même, la contamination de l'Arctique par les POP provient essentiellement d'émissions atmosphériques en Oural et en Europe centrale [7].

La diffusion, le transport et le temps de résidence atmosphériques des micropolluants sont cependant limités par leur dégradation et leur dépôt par voies humide et sèche. En milieu continental, le dépôt de temps sec résulte principalement de celui des particules auquel peut s'ajouter à la surface des milieux aquatiques, la dissolution de composés à

Glossaire

B(a)P	Benzo (a) pyrène
COV	Composés organiques volatiles
DDT	Dichloro-diphényl-trichloroéthane
DEHP	Diéthyl-hexyl-phtalate
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HCB	Hexachlorobenzène
PBB	Polybromobiphényles
PBDE	Polybromés diphényl éther
PCB	Polychlorobiphényles
PCDD	Polychlorodibenzo-p-dioxines
PCDF	Polychlorodibenzofuranes
POP	Polluants organiques persistants
pp'DDE	Principal produit de dégradation du pp'DDT
RFB	Retardateurs de flamme
TBBPA	Tétrabromobisphénol A
UNEP	Programme d'environnement des Nations Unies

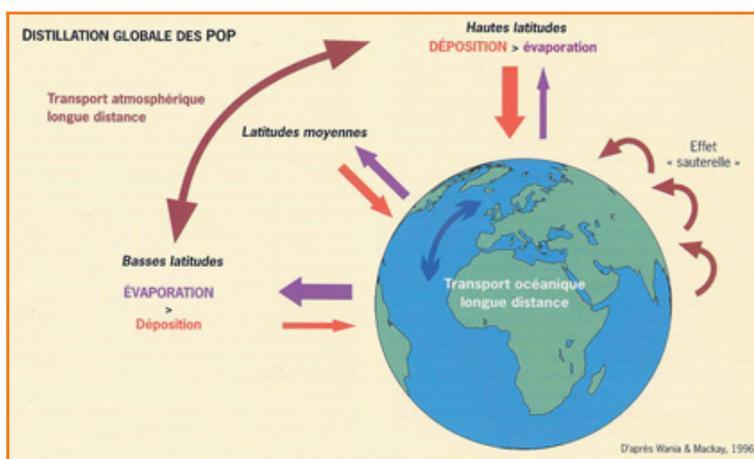


Figure 2 - L'effet sauterelle : voies et processus impliqués dans le transport à longue distance des polluants organiques persistants semi-volatils (d'après [70]).

l'état gazeux. Les émissions en phase particulaire et en phase vapeur peuvent être captées ou solubilisées par les microgouttelettes constituant les masses nuageuses, processus de « rain in » ou d'entraînement nuageux. Le processus de contamination des gouttes de pluie lors de leur chute ou « rain out » résulte de la capture des particules et de la dissolution de la phase gazeuse des composés présents dans l'atmosphère locale. Lors des précipitations, la contamination du dépôt humide par lessivage « washout » provient de la conjugaison de ces deux processus. Son intensité est évaluée à partir du coefficient de lessivage total expérimental W (sans dimension), défini par le rapport des concentrations suivantes :

$$W = C_{\text{totale pluie}} / C_{\text{totale air}}$$

En fait, ce coefficient est un méta-paramètre qui intègre plusieurs processus et permet de hiérarchiser l'intensité du phénomène de lessivage suivant les molécules ou les conditions météorologiques.

L'intensité relative des processus de lessivage gazeux et de lessivage particulaire a été décrite en 1984 par Pankow *et al.* [8], selon la formule suivante :

$$W = W_g (1 - \varphi) + W_p \varphi$$

où W_g et W_p sont les coefficients de lessivage, gazeux et particulaire et φ , la fraction de toxiques adsorbés.

Dans le cas où les concentrations en phase particulaire sont faibles, W_p est négligeable pour les composés organiques, et le coefficient de lessivage gazeux expérimental W_g peut être considéré comme représentatif de la totalité du processus de lessivage. Le coefficient de lessivage gazeux théorique α peut également être déterminé à partir de la constante de Henry H . Il est défini par $\alpha = RT/H$, avec R , constante des gaz parfaits et T , température absolue en °K.

Une valeur élevée de W_g ou α traduit une forte aptitude de la molécule à se solubiliser dans l'eau de pluie à partir de la phase gazeuse ambiante.

L'importance des apports de toxiques aux écosystèmes

Diverses études effectuées en milieux marins ou continentaux ont montré que l'atmosphère pouvait être vis-à-vis des milieux aquatiques une source de contamination

aussi importante que les rejets d'effluents urbains et industriels. Pour certains écosystèmes dits « éloignés », particulièrement distants des activités anthropiques, les apports atmosphériques constituent la seule voie de contamination. Ainsi, dans certains lacs alpestres d'altitude, la présence de HAP a été décelée dans les sédiments récents [9] et celle d'herbicides de la famille des triazines dans la colonne d'eau [10]. La contamination des Grands Lacs par les PCB est l'une des mieux documentées car la plus anciennement étudiée [11]. En 1981, Eisenreich *et al.* ont été parmi les premiers à avoir émis l'hypothèse selon laquelle les apports en organochlorés à cet écosystème venaient essentiellement de l'atmosphère [12]. Dans la région des Grands Lacs, l'atrazine (une triazine) présente une évolution des concentrations dans les retombées, comparable à celle observée dans l'air [13]. La même tendance a été déterminée pour la trifluraline, un autre herbicide, décelé dans les eaux superficielles du lac Ontario [14].

Émissions et dépôts : des dynamiques différentes suivant les molécules et les activités qui les génèrent

Les organochlorés : en ville comme aux champs

Les organochlorés sont des composés toxiques particulièrement stables et ubiquistes dans l'atmosphère et ses dépôts. Ils sont spécialement dispersés par cette voie à l'échelle globale dans tous les écosystèmes, terrestres ou aquatiques. Ils contaminent les organismes vivants par voie digestive ou respiratoire. Étant donné leur résistance à la biodégradation et leur liposolubilité élevée, ils tendent à s'accumuler dans les tissus adipeux.

Douze molécules ou groupes chimiques figurent sur la liste initiale des POP recensés par l'UNEP (Programme d'environnement des Nations Unies). Elle comprend neuf pesticides (aldrine, chlordane, DDT, dieldrine, endrine, heptachlore, hexachlorobenzène, mirex, toxaphène), les PCB (produit industriel) et deux familles de molécules involontairement synthétisées lors de processus industriels ou de combustion : les polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF).

Les premières dispositions relatives à l'interdiction ou à la limitation d'usage de pesticides ont été prises en France pour les composés organochlorés, au début des années 70. La plupart des usages agricoles de pesticides organochlorés ont été interdits dès 1972, à l'exception de ceux du lindane (> 99 % γ HCH) dont les emplois agricoles ont été autorisés jusqu'en 1998. L'interdiction d'emploi agricole du DDT a été totale dès 1976, mais la molécule et ses produits de dégradation demeurent ubiquistes dans l'environnement.

Le bruit de fond de pollution organochlorée constaté dans l'atmosphère de l'hémisphère nord est également entretenu par des volatilisations survenant dans des pays situés à de plus basses latitudes. Des usages très spécifiques réglementés existent encore dans les pays du pourtour méditerranéen. Ainsi, le DDT peut encore être produit (Inde, Chine, Russie) et/ou importé (Italie) comme intermédiaire de production d'autres insecticides organochlorés tel le Dicofol [15].

Selon l'UNEP, du fait de la limitation des emplois de POP, on observe une réduction des niveaux de pollution dans les milieux qui étaient les plus contaminés. Il semblerait par

contre que le bruit de fond de pollution atmosphérique engendré par les pesticides organochlorés à l'échelle globale puisse actuellement augmenter, avec les volatilisations survenant au niveau des zones d'utilisation (Amérique centrale et Afrique centrale) ou de sites de stockage de produits interdits d'usage (Égypte).

Selon les résultats du programme EMEP (« European monitoring and evaluation programme »), la France serait actuellement en Europe l'un des points chauds (« hot spots ») d'émission atmosphérique de lindane et d'hexachlorobenzène. Cette conclusion repose sur la présence de sources d'émission potentielles et sur les données issues de la modélisation des émissions et des diffusions atmosphériques. Parmi les pays membres de la CEE, le niveau de pollution en lindane résulte en grande partie d'usages agricoles qui étaient limités à la France dans la CEE. Toutefois, en 1996, sur l'ensemble des pays européens, la consommation de lindane était estimée à 2 300 t, ce qui représentait encore un tiers de la consommation maximale de 1970 [16].

En France, les résultats concernant la contamination de l'atmosphère par des pesticides organochlorés se limitent à deux régions : l'Île-de-France de 1986 à 1988 [17], puis en 1992-1993 [18], et la région Alsace en 1993-1994 [19].

Les données disponibles montrent que la contamination par les organochlorés dans l'hexagone est relativement élevée par rapport à d'autres secteurs du pourtour méditerranéen, notamment, en Alsace où les concentrations en lindane, HCB et pp'DDE dans les précipitations sont les plus élevées parmi celles répertoriées en Europe [20].

Le lindane

En France, au début des années 90, des contaminations en lindane relativement importantes ont confirmé la possibilité d'émissions locales ou régionales. Toutefois, en zone frontalière dans les Vosges, l'arrivée de masses d'air originaires des pays de l'Est [21] pourrait expliquer des augmentations temporaires de la proportion d' α -HCH qui était déjà plus élevée dans cette région essentiellement forestière [22]. En fait, l'élévation temporaire du rapport α/γ HCH peut résulter de deux paramètres : d'une part, la photo-isomérisation du γ -HCH en α -HCH au cours du transport atmosphérique, et d'autre part, la plus forte proportion de l'isomère α dans les mélanges techniques d'HCH, qui sont des préparations insecticides non utilisées à l'intérieur de la CEE.

Dans les dépôts atmosphériques, les concentrations maximales en lindane sont déterminées en zone rurale en période de traitements agricoles au printemps (avril-mai). Avant l'interdiction de la molécule, elles étaient comprises entre 100 et quelques centaines de ng.L^{-1} en Seine-et-Marne et correspondaient à un pic de pollution dans la phase gazeuse de l'air, de quelques ng.m^{-3} . Hors période de traitement, les concentrations dans les précipitations étaient de l'ordre d'une à quelques dizaines de ng.L^{-1} dans les dépôts humides et d'environ 1 ng.m^{-3} dans l'air ambiant (figure 3).

Après l'interdiction de ce pesticide, d'autres résultats concernant un échantillonnage des précipitations du littoral breton au massif vosgien montrent que la contamination en lindane augmente d'ouest en est, jusqu'à la station de Coulommiers (77) située en zone d'agriculture intensive qui présentait encore en 2000 des concentrations comprises entre 5 et 40 ng.L^{-1} [23].

Des émissions différées à partir des sols agricoles sont à l'origine de l'ubiquité du lindane dans l'air ambiant, à de

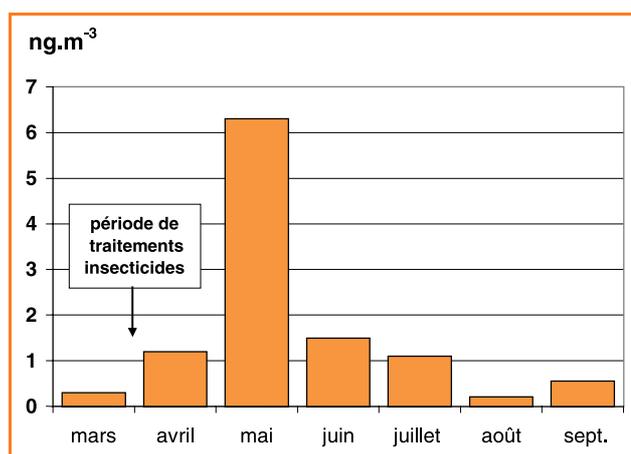


Figure 3 - Concentration en lindane (ng.m^{-3}) dans l'air ambiant en zone péri-urbaine en 1992 à Coulommiers (d'après [18]).

faibles concentrations. Ces émissions différées peuvent être plus importantes en durée et en intensité plus d'un an après le traitement, consécutivement à un travail du sol [24].

D'autres résultats sur la contamination de l'air par les pesticides en région Centre pour l'année 2000 indiquent également une augmentation de la présence du lindane au printemps, avec une concentration maximale de $1,5 \text{ ng.m}^{-3}$ équivalente à celle du bruit de fond antérieur à l'interdiction de son emploi [25].

Le pp'DDE

Pour d'autres composés comme le pp'DDE, principal produit de dégradation du pp'DDT, le comportement est celui d'une pollution organochlorée résiduelle à l'échelle globale. Aucun cycle saisonnier n'est décelable dans l'air ambiant, ni dans les précipitations. La concentration moyenne dans l'air ambiant en région Île-de-France n'excède pas 30 ng.m^{-3} . Dans les eaux de pluie, les concentrations varient peu suivant les localités situées à la latitude de Paris et demeurent inférieures à 1 ng.L^{-1} , excepté à Paris ($1,2 \text{ ng.L}^{-1}$). Les plus fortes concentrations enregistrées en milieu urbain et en zone d'agriculture intensive sont seulement de l'ordre de quelques ng.L^{-1} .

L'hexachlorobenzène (HCB)

En France, l'origine de la pollution en hexachlorobenzène est différente, son interdiction comme fongicide datant de 1972. Sa présence dans l'atmosphère résulterait principalement de synthèses accidentelles lors d'activités non agricoles (incinération d'ordures ménagères, production d'acide chlorhydrique, de solvants chlorés...) ou d'emplois comme intermédiaire de fabrication dans des secteurs de l'industrie chimique (caoutchouc synthétique, silicones).

Les études expérimentales effectuées en France sur l'air et les précipitations confirment la présence de sources de volatilisation d'HCB en milieu urbain, hypothèse qui avait été formulée d'après les résultats de modélisations effectuées pour le programme EMEP. En milieu semi-rural, à Coulommiers (77), son niveau de présence dans l'air était cependant relativement faible avec des concentrations comprises entre 50 et 300 ng.m^{-3} .

En milieu urbain, les plus fortes concentrations mesurées dans les précipitations ne dépassent pas la dizaine de

ng.L⁻¹. Par contre, l'ubiquité de l'HCB dans les dépôts est équivalente à celle du lindane et ses concentrations sont comprises entre 2 et 17 ng.L⁻¹ dans 50 % des échantillons. Bien que ces concentrations soient relativement faibles par rapport à celles du lindane, elles n'en restent pas moins largement supérieures à celles des retombées collectées dans les Pyrénées et les Alpes où l'HCB n'a jamais été décelé au-dessus de 0,1 ng.L⁻¹ [26].

Les polychlorobiphényles (PCB)

Ces produits ont été principalement utilisés en mélanges industriels dans les fluides diélectriques ainsi que dans des systèmes non clos ou en emplois dispersifs jusqu'en 1976, l'emploi dans les systèmes clos (transformateur, condensateurs...) étant limité aux installations existantes à partir de 1986. Il existe 209 composés (congénères et isomères) qui diffèrent par le nombre (de 1 à 10) et la position de leurs atomes de chlore (ortho, para ou méta). Du fait de leur importante stabilité physico-chimique, notamment thermique (jusqu'à 900 °C pour les décachlorobiphényles), et de la diversité de leurs utilisations dispersives, les PCB sont omniprésents dans l'environnement et chez les êtres vivants. Ce sont des contaminants organiques particulièrement concernés par la circulation atmosphérique à l'échelle globale. Le tiers de la production cumulée mondiale estimée à 1,2 millions de tonnes serait dispersés dans l'environnement et le reste qui est stocké, en service, ou en décharge, constitue encore une source potentielle de dispersion des PCB dans l'environnement.

Les émissions industrielles sont actuellement en diminution, mais le bruit de fond atmosphérique évolue peu car leur volatilisation peut toujours se produire à partir d'incinérateurs vétustes, de décharges, de boues résiduelles, de moteurs thermiques (huiles minérales recyclées), d'anciennes installations électriques et de sites industriels ou de sols contaminés. Avec la persistance de ces phénomènes de volatilisation diffuse à partir des sols, le niveau de présence des PCB dans l'air dans la région des Grands Lacs est caractérisé par un cycle saisonnier dépendant de la température ambiante, avec des concentrations estivales supérieures aux concentrations hivernales [13]. En région parisienne, ce cycle est masqué par la proximité des sources liées aux activités anthropiques. Certaines de ces sources ont pu être caractérisées en centre urbain, à Paris [27]. Ainsi, la volatilisation à partir des matériaux et des équipements électriques de bâtiments construits dans les années 70 (faculté de Jussieu) entraîne des concentrations ambiantes deux fois plus élevées dans leur voisinage que celles déterminées au niveau de monuments historiques (Tour Saint-Jacques). Le trafic automobile constitue une autre source d'émission (figure 4) de PCB, majoritairement en phase particulaire, indépendamment de leur degré de chloration. Cette répartition est différente du cas général où les PCB présents dans l'air ambiant sont majoritairement des tri- (18, 28...) et tétra- (52, 60...) chlorobiphényles transportés en phase gazeuse. La proportion de PCB à l'état gazeux suivant l'environnement est de l'ordre de 75 à 98 % [28-29]. Les concentrations en PCB (somme de 7 PCB) dans les précipitations évoluent entre la dizaine et la centaine de ng.L⁻¹ [30]. L'évolution inter-annuelle des flux dépend de la pluviométrie (hauteur d'eau et répartition saisonnière). Les flux déterminés à Paris en 2000 (année pluvieuse), 35 µg.m⁻².an⁻¹ [23] étaient du même ordre que ceux de 1988 : 22 µg.m⁻².an⁻¹. A titre de comparaison, dans un milieu dit « éloigné » (Pyrénées espagnoles) la

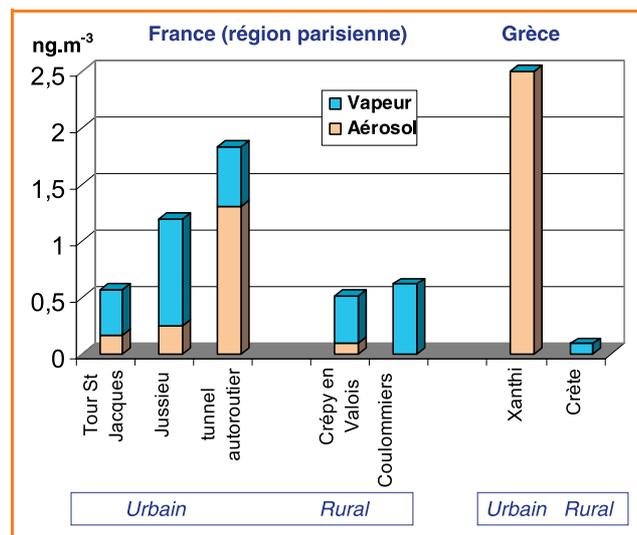


Figure 4 - Concentration et distribution des PCB (somme de 7 PCB) dans l'air ambiant de différents environnements urbain et rural (d'après [18, 27, 29]).

concentration moyenne et le flux annuel de PCB ne sont que de 0,22 ng.L⁻¹ et 0,17 µg.m⁻² [26]. Les travaux en cours sur les PCB en Ile-de-France montrent que la contamination du compartiment atmosphérique par les PCB est un sujet plus préoccupant que celle des cours d'eau français qui tendrait à diminuer lentement.

Les dioxines

Les polychlorodibenzo-para-dioxines et les dichlorodibenzofuranes constituent deux groupes de structures voisines comprenant 75 et 135 composés possédant de un à huit atomes de chlore. Leur formation accidentelle et leur émission atmosphérique se produisent lors du mauvais fonctionnement de fours d'incinérateurs d'ordures et de l'industrie sidérurgique. D'autres activités, incinération des déchets hospitaliers, usage de carburants et sources ponctuelles liées au blanchiment de la pâte à papier ou à des synthèses dans l'industrie chimique (PCB, herbicides phénoxyacétiques : 2.4.D) constituent des sources secondaires [31]. Des émissions accidentelles peuvent aussi survenir lors de l'incendie de transformateurs (Reims 1985) ou de la synthèse du trichlorophénol (Seveso 1976).

Leurs très faibles concentrations environnementales, qui sont environ 1 000 fois inférieures à celles des PCB, ne permettent pas de préciser leur répartition entre les différentes phases de l'atmosphère et les dépôts atmosphériques de temps sec ou humide. La demi-vie atmosphérique des polychlorodibenzo-para-dioxines à l'état gazeux est courte (1 heure dans le cas de la 2,3,7,8 TCDD). Par contre, l'émission de cette molécule dans des cendres volantes d'incinérateur à une teneur de 300 µg.kg⁻¹ peut entraîner des concentrations de 1 à 10 pg.m⁻³ dans l'air, puis de 0,05 à 10 µg.kg⁻¹ dans des sols de prairie où elle pourra persister avec une demi-vie de 10 ans. Ces transferts successifs expliquent la contamination indirecte des bovins avec des concentrations de 1 ng.L⁻¹ dans du lait de vache. La dose létale de ce composé est la plus élevée parmi celles des organochlorés : 1 µg.kg⁻¹ chez la souris, contre 500 µg.kg⁻¹ pour le PCB n° 169 (le plus toxique). Cependant, dans la situation générale où la présence des PCB dans

l'environnement est très supérieure à celle des dioxines, celles-ci présentent en équivalence toxique un risque écotoxicologique qui est relativement moins préoccupant.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) : ubiquistes dans les milieux anthropisés

L'importance respective des principales sources d'émissions de HAP est dépendante de l'évolution saisonnière des usages de combustibles fossiles par le chauffage urbain, les centrales thermiques, le transport routier et des industries lourdes de la pétrochimie [32]. Les HAP sont des composés toxiques omniprésents dans l'air car sans cesse renouvelés par les émissions. Leur réactivité physico-chimique dans l'atmosphère est en effet supérieure à celle de certains organochlorés, notamment en phase gazeuse où leur demi-vie n'excède pas 20 heures du fait de la photo-décomposition [33].

Jusqu'au début des années 90, la contamination de l'air urbain par les HAP n'a été étudiée qu'à partir des poussières échantillonnées sur des filtres, plus faciles à mettre en œuvre que les divers adsorbants de phase gazeuse (charbon actif, résines ou mousse de polyuréthane). Ces composés aromatiques, dont la structure est le plus souvent formée de 2 à 7 cycles aromatiques, ont des pressions de vapeur saturante relativement faibles qui laissent supposer que leur présence à l'état gazeux était négligeable, exception faite des composés légers (naphtalène, acénaphthène). En réalité, il est maintenant démontré que la phase gazeuse peut représenter, selon les villes considérées, de 47 à 96 % de leur concentration ambiante [34-35].

A Paris, le suivi hebdomadaire des HAP sur 24 h en hiver de 1990 à 1998, dans les phases gazeuse et particulaire, indique que leur concentration totale varie de 4 à 24 ng.m^{-3} , l'évolution des concentrations étant corrélée à celle des températures [36]. D'autres mesures réalisées en quatre points de l'agglomération parisienne par le réseau de surveillance AIRPARIF montrent que la plus forte contamination est enregistrée en hiver au niveau d'un axe routier (27,1 ng.m^{-3} en été et 33,3 ng.m^{-3} en hiver). En zone rurale, au voisinage d'incinérateurs d'ordures, la contamination dans l'air ambiant peut également être relativement élevée, avec une concentration totale comprise entre 5 et 79 ng.m^{-3} [37]. A proximité de sites industriels, la seule concentration en HAP sur les particules peut atteindre 100 ng.m^{-3} , tandis que les concentrations totales en milieu marin méditerranéen oscillent entre 1 et quelques ng.m^{-3} , en fonction de l'éloignement des sources d'émission [38]. La concentration dans l'air ambiant et dans les précipitations est marquée par un cycle saisonnier mis en évidence dans toutes les études [39]. A Paris, de novembre 1999 à octobre 2000, les concentrations totales en HAP dans l'air évoluent de 5,6 à 7 ng.m^{-3} en été, jusqu'à 18,4 ng.m^{-3} en hiver [40] et elles sont significativement corrélées ($r : 0,82$) avec la concentration des HAP dans les dépôts totaux qui évolue de 51 à 995 ng.L^{-1} [41]. Le cycle saisonnier de contamination observé dans l'air est accentué au niveau des précipitations par augmentation du phénomène de lessivage atmosphérique en saison froide. Ainsi, une chute de température de 31 à 4,1 °C provoque une diminution de la constante de la loi de Henri (H) pour le fluoranthène de 2,72 à 0,561 $\text{Pa.mol}^{-1}.\text{m}^{-3}$ qui entraîne l'augmentation du lessivage gazeux [42].

Le temps de résidence atmosphérique varie fortement suivant la pression de vapeur des composés et leur proportion à l'état adsorbé sur des aérosols particuliers.

Les dépôts de 157 $\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ en été à 1 294 $\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ en hiver à Paris sont de 2,5 à 6 fois supérieurs à ceux mesurés en milieu rural [43]. Cependant, si les composés les plus volatils peuvent être transportés sur de longues distances, les composés les plus lourds comme le benzo (a) pyrène (B(a)P) se déposent principalement au voisinage des sources d'émission. Ainsi, pour le B(a)P, majoritairement associé aux particules, le dépôt est pratiquement complet à quelques centaines de km de distance des sources d'émissions (figure 5). L'étude de la contamination des sols permet d'évaluer indirectement l'échelle de diffusion et l'importance de leurs dépôts atmosphériques [44].

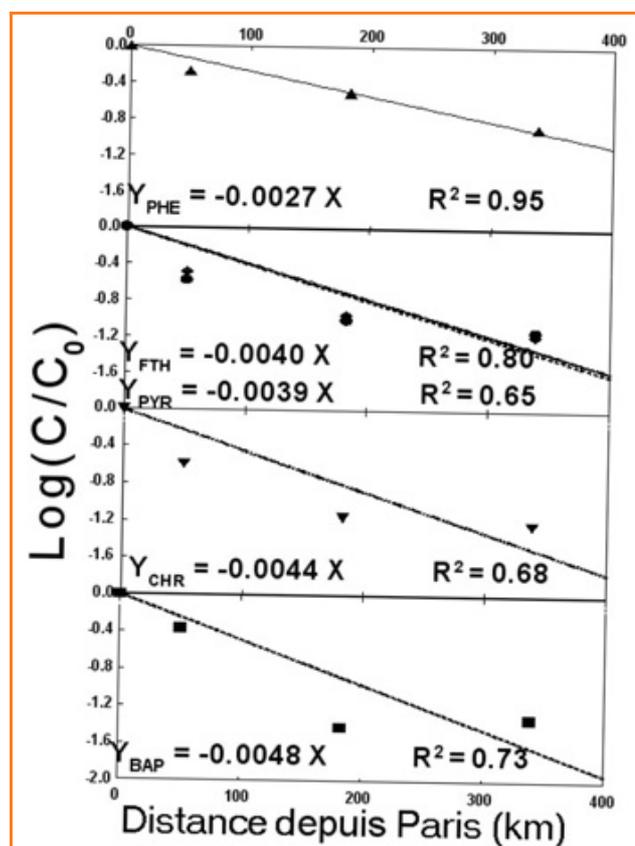


Figure 5 - Évolution du rapport de la concentration locale sur la concentration initiale en fonction de l'éloignement de la source et de la molécule de HAP : phénanthrène, fluoanthène, chrysène, pyrène, benzo (a) pyrène (d'après [43]).

Les pesticides ou « produits phytosanitaires » : un autre problème

En Europe, les premiers résultats sur la contamination de l'atmosphère et de ses retombées par des herbicides datent des années 90 [10, 45-49]. En France, les premiers sites d'étude, de 1986 à 1995, sont la région Ile-de-France [18, 50-51], le secteur de Colmar [19, 52] et la Bretagne [53-55]. La première caractérisation d'herbicides phénoxyacétiques dans l'air ambiant en centre urbain est plus récente [56]. De nombreux résultats d'études expérimentales ont confirmé l'importance relative des apports atmosphériques. Ainsi, les apports annuels en atrazine sur un bassin versant peuvent être équivalents ou supérieurs à la quantité exportée par les eaux de surface [51, 57-58]. En milieu côtier, les apports atmosphériques directs ou indirects sont vraisemblablement

du même ordre de grandeur que les apports fluviaux. L'atmosphère entre en compétition avec les fleuves dans le contrôle des flux de divers contaminants. Aux États-Unis, il a été constaté que les fortes précipitations en milieu côtier peuvent entraîner une augmentation significative des concentrations en herbicides (atrazine, métolachlor et trifluraline) à la surface des eaux [59].

Le transfert des pesticides dans l'atmosphère par volatilisation à partir des sols et des plantes peut constituer la principale voie de dispersion de certains pesticides. Le phénomène de « dérive » (entraînement de pesticides par le vent hors de la parcelle traitée) conduit à étendre la surface de post-volatilisation disponible à la surface du sol. Les bilans de transfert de masse varient suivant les molécules de 0,1 g.ha⁻¹.h⁻¹ pour l'atrazine à 50 g.ha⁻¹.h⁻¹ pour la trifluraline, avec des doses d'application agricole de l'ordre de 1 000 g.ha⁻¹ [60]. Les concentrations maximales en pesticides observées dans l'air et les dépôts au printemps de mai à juin après les traitements agricoles confirment l'importance du processus de post-volatilisation à partir des cultures.

Compte tenu du nombre de molécules utilisées en France (environ 300) et de la variabilité des limites de détection suivant les molécules et les techniques analytiques, il n'est pas actuellement possible de hiérarchiser leurs niveaux de présence dans l'air et les précipitations. En France, les molécules présentant les plus fortes concentrations dans des échantillons de pluie (supérieures à 1 µg.L⁻¹) sont des herbicides : alachlor, atrazine, dinoterbe, isproturon et mécoprop. Les concentrations maximales dans l'air ambiant sont généralement de l'ordre de quelques ng.m⁻³. En milieu rural ou urbain, dans le cas d'herbicides phénoxyacétiques (MCP+24-D), elles pourraient parfois atteindre ponctuellement une centaine de ng.m⁻³ [61].

La recherche des pesticides dans les phases gazeuse et particulaire, en milieu urbain ou rural, montre qu'ils sont dans leur grande majorité essentiellement diffusés en phase gazeuse. La phase particulaire n'étant généralement pas quantifiable, de nombreux auteurs procèdent seulement à la détermination d'une concentration totale. Il n'est cependant pas exclu que certains d'entre eux puissent, comme la cyanazine (triazine), être adsorbés en forte proportion sur les aérosols [62].

Les études concernant la contamination des retombées atmosphériques en Europe démontrent la possibilité d'un transport transfrontalier, à partir de la présence d'atrazine dans les précipitations sur des pays n'utilisant plus cet herbicide [20]. Cependant, d'après les résultats d'une autre étude sur le transport des pesticides et le suivi de la contamination des précipitations au niveau de cinq sites échelonnés du littoral breton au massif vosgien [63], il ressort que l'échelle du transport est le plus souvent restreinte aux échelles locale ou régionale. En raison de la post-volatilisation des molécules à partir des cultures, les concentrations maximales sont observées à la fin du mois de mai, soit environ un mois après les traitements agricoles. Les spectres et les concentrations des pesticides dans les précipitations suivant les sites résultent essentiellement de l'environnement agricole et des utilisations locales (figure 6).

Et bien d'autres : composés polybromés, phtalates...

Les composés bromés sont utilisés comme retardateurs de flamme (RFB) dans la fabrication de nombreux produits

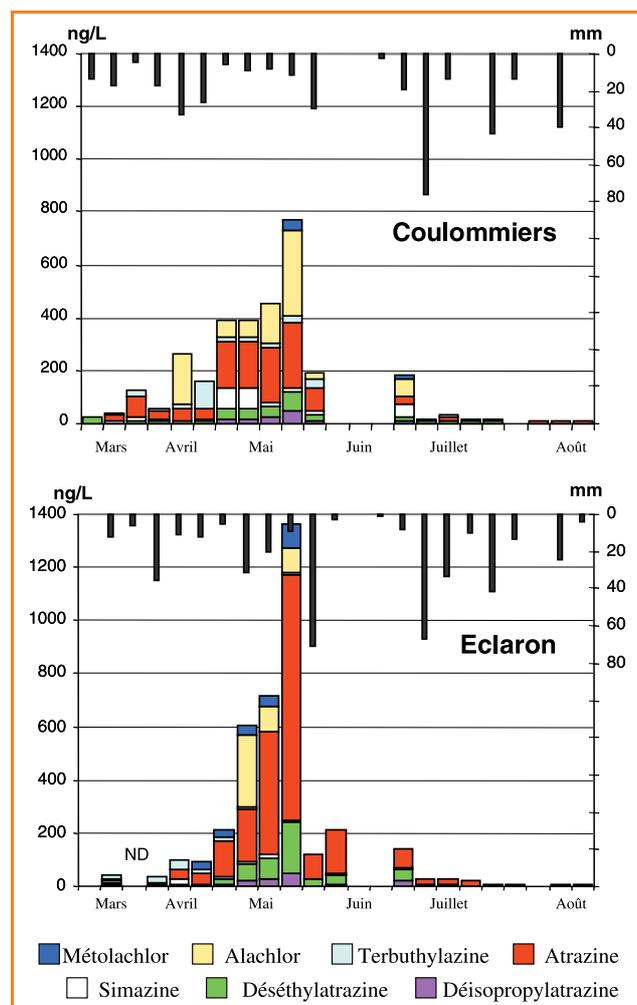


Figure 6 - Concentrations hebdomadaires en herbicides dans les précipitations en milieu rural à Coulommiers (Seine-et-Marne) et Eclaron (Marne) (d'après [63]).

manufacturés : matériels électriques et électroniques, matériaux de construction, textiles... Il existe quatre classes chimiques : les polybromés diphenyl éther (PBDE), les polybromobiphényles (PBB), le tétrabromobisphénol A (TBBPA) et l'hexabromocyclododécane. Les productions annuelles de PBDE sont les plus élevées avec en particulier 7 500 t dans l'Union européenne et 40 000 t dans le monde [64]. Comme les PCB, les PBDE et les PBB comportent 209 composés (congénères et isomères) qui possèdent de 1 à 10 atomes de chlore. Leurs propriétés et comportement sont analogues à ceux des PCB : liposolubilité élevée, forte capacité d'adsorption sur les particules, faible pression de vapeur saturant. Les concentrations en PBDE dans l'air ambiant sont faibles : des concentrations totales de 7 à 70 pg.m⁻³ ont été déterminées à Chicago, ainsi qu'en milieu rural dans le sud du Royaume-Uni. Par contre, ces composés sont détectés tout au long de l'année ; ils peuvent être émis dans l'atmosphère intérieure de pièces contenant des ordinateurs. En France, ces polluants ont été peu étudiés à ce jour. Cependant, d'après les résultats d'études effectuées au Canada, en Suède et en Allemagne concernant la contamination d'échantillons environnementaux, d'organismes vivants ou de population humaine, il semble que la pollution par les PBDE soit actuellement en hausse et constitue un problème émergent avec l'augmentation de leur usage.

Les phtalates (esters de l'acide diorthophtalique) qui entrent dans la composition de nombreuses matières plastiques, en particulier du PVC, pourraient constituer une autre source de préoccupation environnementale car ils sont ubiquistes dans les écosystèmes anthropisés, à des niveaux de concentration relativement élevés. Ainsi à Paris, les concentrations totales de 6 composés atteignent 82 ng.m⁻³ dans l'atmosphère et 1 670 ng.L⁻¹ dans les dépôts atmosphériques totaux (tableau I) ; cette dernière concentration étant 5 fois plus élevée que celle de 327 ng.L⁻¹ des HAP déterminés sur le même site [65].

Tableau I - Concentrations moyennes des phtalates dans les dépôts atmosphériques totaux et l'air ambiant à Paris, de mai à septembre 2002 (d'après [65]).

Composé	Dépôts totaux ng.L ⁻¹ n = 3	Air ng.m ⁻³ n = 7
di-méthyl-phtalate	47	7,6
di-éthyl-P	169	11,4
di-n-butyl-P	727	36,9
buthyl-benzyl-P	17	3,7
di-éthyl/hexyl-P	704	22,5
di-n-octyl-P	7	0,7
Total des 6 composés	1670	82,5

Dans l'atmosphère, ils sont cependant sensibles à la photolyse et leur demi-vie est généralement comprise entre quelques heures et un ou deux jours (0,2 à 2 jours pour le diéthylhexyl phtalate DEHP), exception faite du diméthyl phtalate (9,3 à 93 jours), les valeurs extrêmes correspondraient à des variations de la concentration atmosphérique en radicaux libres. Les résultats montrent que la sensibilité des phtalates à la photo-oxydation augmente avec la longueur des chaînes carbonées, contrairement aux autres types de dégradation [66].

La toxicité aiguë des phtalates est très faible, leurs doses létales sont en effet 10³ à 10⁷ fois plus élevées que celles des PCB et des dioxines. Par contre, les phtalates sont soupçonnés au même titre que d'autres produits tels que le DDT, les PCB, l'atrazine, les nonylphénols etc., d'être des perturbateurs de l'équilibre endocrinien, susceptibles d'entraîner des troubles de la reproduction, du développement et de l'immunité. Par ailleurs, ils sont soupçonnés d'entraîner des effets mutagènes et cancérogènes décrits en particulier pour le DEHP chez les rongeurs [67].

Conclusions et perspectives

Les travaux réalisés depuis la fin de la décennie montrent que l'atmosphère est contaminée par une multitude de composés organiques toxiques, présents à l'état de traces. L'ubiquité de certains d'entre eux, en milieu rural comme en milieu urbain, est préoccupante en matière de gestion des risques sanitaires et écologiques. Il en résulte une demande sociétale et politique pour que l'on puisse parvenir à une meilleure compréhension des processus de dispersion des micropolluants et en particulier des pesticides, bien que ces derniers ne concernent principalement que les activités agricoles. Or les connaissances actuelles sont insuffisantes, tant du point de vue de la contamination de l'air (en milieu urbain ou rural), que de celui des apports aux écosystèmes.

Le transfert de polluants atmosphériques s'intègre dans un cadre plus large qui est celui de leur transport à longue

distance [68]. Cette problématique a fait l'objet de la Convention de Genève, qui a conduit à la signature d'un projet de résolution qui sera adopté par 32 pays [31]. Ces derniers se sont fixé comme principaux objectifs de réduire progressivement, puis d'enrayer la pollution atmosphérique, notamment à longue distance, en développant des systèmes de gestion de la qualité de l'air. Ultérieurement, un protocole relatif aux métaux lourds et aux dioxines, HAP, PCB... a également été établi. Enfin, des programmes internationaux concertés (PIC) ont pour objectif d'établir une cartographie des charges critiques pour les écosystèmes aquatiques [69], les dépôts atmosphériques constituant le principal mode de contamination des milieux marins pour de nombreuses molécules persistantes.

En France, le manque particulier de connaissances sur la contamination de l'atmosphère par les micropolluants organiques a suscité auprès d'organismes de recherche (CNRS, Universités, INRA, EPHE...) la nécessité d'entreprendre la réalisation d'études spécifiques. Ces dernières sont actuellement réalisées dans le cadre de programmes scientifiques nationaux (Primequal-Predit, Évaluation et réduction des risques liés à l'utilisation des pesticides...) ou régionaux (Piren Seine, Seine Aval, Esquif...). Les principaux partenaires de cette recherche sont l'ADEME, l'INERIS et le ministère de l'Écologie et du Développement durable. Les connaissances acquises sur l'identification des molécules à l'échelle locale et leur comportement par les organismes de recherche et les AASQUA (Associations agréées pour la surveillance et la qualité de l'air) serviront de base à l'élaboration des législations et au fonctionnement des réseaux de surveillance nécessaires à la prévention des risques.

Références

- [1] UNEP, Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances, Mediterranean Regional Report, déc. 2002.
- [2] Wheatley G., Hardman J., Indications of the presence of organochlorine insecticides in rainwater in Central England, *Nature*, **1965**, 207, p. 486.
- [3] Bidleman T.F., Interlaboratory analysis of high molecular weight organochlorines in ambient air, *Atmos. Environ.*, **1981**, 15, p. 619.
- [4] Villeneuve J.-P., Géochimie des composés organochlorés dans l'environnement marin, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, **1986**.
- [5] Chevreuil M., Chestérikoff A., Létolle R., Première estimation de la pollution atmosphérique par les PCB (polychlorobiphényles) à Paris, *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **1988**, 306, p. 1081.
- [6] Van der Werf H., Évaluer l'impact des pesticides sur l'environnement, *Courrier de l'Environnement de l'INRA*, août **1997**, 31.
- [7] Pacyna J., The origin of Arctic air pollutants: lessons learned and future research, *Sci. Total Environ.*, **1995**, 160/161, p. 39.
- [8] Pankow J.F., Isabelle L.M., Asher W.E., Trace organic compounds in rain, *Environ. Sci. Technol.*, **1984**, 18, p. 310.
- [9] Steinberg C., Kalbfus W., Maier M., Traer K., Evidence of deposition of atmospheric pollutants in a remote high alpine lake in Austria, *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.*, **1989**, 22, p. 245.
- [10] Buser H.-R., Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in Switzerland, *Environ. Sci. Technol.*, **1990**, 7, p. 1049.
- [11] Swain W., Chlorinated organic residues in fish, water, and precipitation from the vicinity of Isle Royale, lake Superior, *J. Great Lakes Res.*, **1978**, 4, p. 98.
- [12] Eisenreich S., Looney B., Thornton J., Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem, *Environ. Sci., Technol.*, **1981**, 15, p. 30.
- [13] Eisenreich S., Strachan M.J., Estimating atmospheric deposition of toxic substances to the Great Lakes - An update -, *Workshop Canada Centre for Inland Waters*, Burlington, Ontario, **1992**.
- [14] Muir D., Grift N., Fee E., Hoff A., Strachan W., Atmospheric loadings of atrazine and alachlor to remote lakes in Northwestern Ontario, annual SETAC meeting, Cincinnati, nov. 1992.
- [15] Québec Ministère de l'Environnement, Bilan de ventes de pesticides au Québec en **1997**, www.menv.gouv.qc.ca/pesticide/bilan98.htm.
- [16] Breivik K., Pacyna J., Münch J., Use of α -, β - and γ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996, *Sci. Total Environ.*, **1999**, 239, p. 151.
- [17] Granier L., Chevreuil M., Carru A.M., Chestérikoff A., Atmospheric fallout by organochlorines and heavy metals on the Paris area (France), *Sci. Total Environ.*, **1992**, 126, p. 165.

- [18] Chevreuil M., Garmouma M., Teil M.J., Chestérikoff A., Occurrence of organochlorine (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area, *Sci. Total Environ.*, **1996**, *182*, p. 25.
- [19] Millet M., Wortham H., Sanusi A., Mirabel P., Atmospheric contamination by pesticides: determination in the liquid, gaseous and particulates phases, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **1997**, *4*, p. 172.
- [20] Dubus I.G., Hollis J.M., Brown C.D., Pesticides in rainfall in Europe, *Environ. Pollut.*, **2000**, *110*, p. 331.
- [21] Sanusi A., Millet M., Mirabel P., Worthman H., Comparison of atmospheric pesticides concentrations at three sampling sites: local, regional and long-range transport, *Sci. Total Environ.*, **2000**, *263*, p. 263.
- [22] Blanchoud H., Teil M.-J., Chestérikoff C., Chevreuil M., Évolution et origines des apports atmosphériques de pesticides à l'échelle inter-régionale. Rapport mars 2003, programme scientifique *Évaluation et réduction des risques liés à l'utilisation des pesticides*, Ministère de l'Environnement et du Développement durable, **2003**.
- [23] Teil M.J., Blanchard M., Chevreuil M., Atmospheric deposition of organochlorines (PCBs and pesticides) in Northern France, *Chemosphere*, **2004**, *55*, p. 501.
- [24] Voldner E., Li Y.-F., Global usage of selected persistent organochlorines, *Sci. Total Environ.*, **1995**, *160/161*, p. 201.
- [25] LIG'AIR, Pesticides en milieu atmosphérique - Étude en Région Centre 2000-2001, *Rapport réseau de mesure Région Centre, France*, janvier **2002**.
- [26] Carrera G., Fernández P., Vilanova R., Grimalt J., Persistent organic pollutants in snow from European high mountain area, *Atmos. Environ.*, **2001**, *35*, p. 245.
- [27] Granier L., Apports atmosphériques en organochlorés à l'hydrosphère. Comparaison avec les métaux lourds, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, **1991**.
- [28] Granier L.K., Chevreuil M., Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France, *Atmos. Environ.*, **1997**, *1*, p. 429.
- [29] Mandalakis M., Tsapakis M., Stephanou E., Optimization and application of high-resolution gas chromatography with ion trap tandem mass spectrometry to the determination of polychlorinated biphenyls in atmospheric aerosols, *J. Chromatogr. A.*, **2001**, *925*, p. 183.
- [30] Garban B., Ollivon D., Teil M.J., Blanchard M., Blanchoud H., Chestérikoff C., Hanselin L., Rolet J., Motelay-Massei A., Le Genti L., Chevreuil M., Activités humaines et transfert de polluants organiques persistants (POP), *Rapport de synthèse 1998-2001 Programme Piren Seine*, février **2002**.
- [31] UNEP, Conférences de plénipotentiaires relatives à la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants, 22-23 mai **2001**, Dossier de presse : www.chem.unep.ch.
- [32] Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B., Chevreuil M., Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) distribution in the bulk precipitation of the Seine Estuary, France, XXXII IAH & ALHSUD Congress, Mar Del Plata, Argentine, 28-31 oct. **2002**.
- [33] Palayer J., Le point sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques, *Rapport Agence de l'Eau Seine Normandie*, Direction de l'Environnement, des Études et de la Recherche, **1997**.
- [34] Baek S., Goldstone M., Kirk P., Lester J., Perry R., Concentrations of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following a reduction in the lead content of petrol in the United Kingdom, *Sci. Total Environ.*, **1992**, *111*, p. 169.
- [35] Lee R., Jones K., The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at a U.K. station, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, p. 705.
- [36] Person A., Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Paris area, International Workshop, Venisia, mai **2000**.
- [37] Besombes J.L., Maître A., Pattissier O., Marchand N., Chevron N., Stoklov M., Masclat P., Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator, *Atmos. Environ.*, **2001**, *35*, p. 245.
- [38] Lipiatou E., Tolosa I., Simo R., Bouloubassi I., Dachs J., Marti S., Sicre M.-A., Bayona J.-M., Grimalt J.O., Salot A., Albaigés J., Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea, *Deep Sea Research II*, **1997**, *44*, p. 881.
- [39] Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B., Chevreuil M., Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment of meteorological parameters influence using principal component analysis, *Atmos. Environ.*, **2003**, *37*, p. 3135.
- [40] AIRPARIF, *Rapport d'activité 2000*, **2001**, site web : www.airparif.asso.fr.
- [41] Ollivon D., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Garban B., Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris (France), *Atmos. Environ.*, **2002**, *36*, p. 2891.
- [42] Bamford H., Poster D., Baker J., Temperature dependence of Henry's law constant of polycyclic aromatic hydrocarbons between 4°C and 31°C, *Environ. Toxicol. and Chem.*, **1999**, *18*, p. 1905.
- [43] Garban B., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chevreuil M., Ollivon D., Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from remote to urban sites, *Atmos. Environ.*, **2002**, *36*, p. 129.
- [44] Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B., Teil M.J., Blanchard M., Chevreuil M., Distribution and spatial trend of PAHs and PCBs in soils in the Seine river basin, France, *Chemosphere*, **2004**, *55*, p. 555.
- [45] Trautner F., Huber K., Niessner R., Appearance and concentration ranges of atrazine in Spring time cloud and rainwater from the Vosges (France), *Aerosol Sciences*, **1992**, *23*, p. 999.
- [46] Trevisan M., Montepiani C., Ragoza L., Bartolotti C., Ioannilli E., Del Re A.A.M., Pesticides in air and rainfall in Italy, *Environ. Pollut.*, **1993**, *80*, p. 31.
- [47] Siebers J., Gottschild D., Nolting H.G., Pesticides in precipitation in Northern Germany, *Chemosphere*, **1994**, *28*, p. 1559.
- [48] Bester K., Hühnerfuss H., Neudorf B., Thiemann W., Atmospheric deposition of triazines herbicides in Northern Germany and the German Bight (North Sea), *Chemosphere*, **1995**, *30*, p. 1639.
- [49] Charizopoulos E., Mourkidou E.P., Occurrence of pesticides in rain of the Axios river basin, Greece, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, p. 2363.
- [50] Chevreuil M., Chestérikoff A., Létolle R., Granier L., Atmospheric pollution and fallouts by PCBs and organochlorines pesticides (Ile-de-France), *Water, Air and Soil Pollut.*, **1989**, *43*, p. 73.
- [51] Chevreuil M., Garmouma M., Atmospheric fallout of triazines on the catchment basin of the river Marne (France), *Chemosphere*, **1993**, *27*, p. 1605.
- [52] Millet M., Étude de la composition chimique des brouillards urbains et analyse des pesticides dans les phases liquide, gazeuse et particulaire de l'atmosphère, Thèse de Doctorat de l'Université Strasbourg I, **1994**.
- [53] Chauveau L., Une présence importante de pesticides a été relevée dans l'air breton, *Le Monde*, 15 janvier **1997**.
- [54] Clément M., Arzel S., Le Bot, Seux R., Millet M., Adsorption: thermal desorption-GC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere, *Chemosphere*, **2000**, *40*, p. 49.
- [55] Brillant O., Bertrand F., Seux R. and Millet M., Comparison of different techniques for the evaluation of pesticide spray drift in apple orchards, *Sci. Total Environ.*, **2002**, *288*, p. 199.
- [56] Aaron J.-J., Pernot P., Quisefit J.-P., Tessier D., Pinard J., Mise en évidence du transfert de pesticides d'origine agricole dans l'atmosphère sur deux sites urbain et rural en région Ile-de-France. *Actes de Colloque*, 31^e Congrès du Groupe Français des Pesticides, Éd. Cemagref, Lyon, **2003**, p. 259.
- [57] Wu T., Atrazine residue in estuarine waters and the aerial deposition of atrazine into Rhode River, Maryland, *Water, Air and Soil Poll.*, **1981**, *15*, p. 173.
- [58] Goolsby D., Thurman M., Pomes M., Meyer M. Battaglin W., Occurrence, deposition, and long range transport of herbicides in precipitation in the midwestern and northeastern United States. Agricultural Chemicals in Waters resources of the Midcontinental United States U.S., *Geological Survey, open-file report 93*, **1993**, *418*, p. 75.
- [59] Alegria H., Shaw T., Rain deposition of pesticides in coastal waters of the South Atlantic Bight, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, p. 850.
- [60] Bedos C., Cellier P., Calvet R., Barruso E., Gabrielle B., Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *INRA, Agronomie*, **2002**, *22*, p. 21.
- [61] Baraud L., Tessier D., Aaron J.-J., Quisefit J.-P., Pinard J., A multi-residue method for the characterization and determination of atmospheric pesticides measured at two French, urban and rural sampling site, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, *377*, p. 1148.
- [62] Coupe R., Manning M., Foreman W., Goolsby D., Majewski M., Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, April-September 1995, *Sci. Total Environ.*, **2000**, *248*, p. 227.
- [63] Blanchoud H., Garban B., Ollivon D., Chevreuil M., Herbicides and nitrogen in precipitation progression from west to east and contribution to the Marne river, *Chemosphere*, **2002**, *47*, p. 1025.
- [64] De Wit C.A., An overview of brominated flame retardants in the environment, *Chemosphere*, **2002**, *46*, p. 583.
- [65] Teil M.J., Ollivon D., Blanchard M., Garban B., Chevreuil M., Dépôts atmosphériques de polluants organiques persistants (HAP, PCB) et de phtalates, *Rapport d'activité 2002, Mécanismes d'émissions et de transferts de micropolluants, programme Piren Seine*, mars **2003**.
- [66] Staples C.A., Peterson D.R., Parkerton T.F., Adams W.J., The environmental fate of phtalates esters: a literature review, *Chemosphere*, **1997**, *35*, p. 667.
- [67] Moore J., Kavlock R., Boekelheide K., Chapin R., Cunningham M., Faustman E., Foster P., Golub M., Henderson R., Hinberg I., Little R., Seed J., Shea K., Tabacova S., Tyl R., Williams P., Zacharewski T., NTP center for the evaluation of health risks to human reproduction: phtalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di-n-butyl phtalate, *Reproductive Toxicology*, **2002**, *5454*, p. 1.
- [68] Jagusiewicz A., Historique de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, *Pollution Atmosphérique*, déc. **1999**, p. 13.
- [69] Elichegaray C., Effets des polluants sur l'environnement et activités de recherche de la Convention de Genève sur la pollution de l'air à longue distance, *Pollution Atmosphérique*, déc. **1999**, p. 79.
- [70] Tronczynski J., Munsch C., Moisan K., Vincent F., Thouvenin B., Ficht A., Les contaminants organiques qui laissent des traces : sources, transport et devenir, Programme scientifique Seine-Aval, 12, Ed. Ifremer, **1999**.



Marc Chevreuil

est maître de conférences à l'École Pratique des Hautes Études*, section des sciences de la vie et de la Terre, de l'Université Pierre et Marie Curie.

* Laboratoire Hydrologie et Environnement, UMR 7619, École Pratique des Hautes Études, 4 place Jussieu, tour 56, 4^e étage, Boîte courrier 105, 75252 Paris Cedex 05.
Courriel : marc.chevreuil@ccr.jussieu.fr

Nouveaux micropolluants des eaux et nouveaux risques sanitaires

Yves Levi et Maëlle Cargouët

Résumé La contamination des eaux par des mélanges de polluants en très faibles concentrations conduit à des effets biologiques et toxiques détectés sur les animaux exposés, ce qui représente un risque écotoxicologique et sanitaire qu'il faut quantifier précisément. Ces micropolluants, seuls ou combinés, induisent notamment des effets perturbateurs endocriniens et/ou génotoxiques, ce qui implique, en complément de la mise en œuvre d'une politique de protection des écosystèmes, l'amélioration de l'efficacité et de la fiabilité des filières d'assainissement des eaux usées urbaines ou industrielles et de celles de la production et de la distribution des eaux potables. L'évaluation scientifique et objective des risques sanitaires est en cours au niveau international et un renforcement des compétences et des moyens est indispensable dans ce domaine qui associe intimement santé, alimentation et environnement.

Mots-clés Eau, pollution, risques, santé, perturbateurs endocriniens, médicaments, micropolluants.

Abstract **New micropollutants in waters and new health risks**

The contamination of waters by mixtures of pollutants at very low concentrations leads to biological and toxic effects detected on exposed animals constituting ecotoxicological and health risks that should be precisely quantified. These micropollutants, alone or combined, induce in particular genotoxic and/or endocrine disruptors effects, that implies, in complement of a policy for the protection of the ecosystems, an improvement of the efficiency and reliability of the sewage and drinking water production plants and distribution systems. The scientific and objective evaluation of the risks is effective at the international level and a reinforcement of competences and means are essential in this field which associates health, food and environment.

Keywords Water, pollution, risk, health, endocrine disruptors, pharmaceuticals, micropollutants.

A propos de l'eau potable

L'alimentation générale constitue l'une des sources majeures d'exposition humaine aux micropolluants organiques et, parmi les apports alimentaires, une attention particulière est souvent injustement portée à l'eau. Les raisons en sont complexes qui associent à la fois son image idéalisée de pureté naturelle, ses relations intimes avec l'existence de la vie, l'historique de ses usages thérapeutiques du thermalisme, sa présence pour la baignade et les loisirs, ou encore en raison du marketing intensif réalisé pour la vente des eaux conditionnées. Plus encore que d'autres aliments, l'eau focalise toutes les attentions alors qu'elle est en France l'un des produits alimentaires les plus contrôlés et que chaque jour des millions de m³ d'eau potable sont distribués et utilisés pour un bénéfice global majeur de notre espérance de vie.

L'eau assure malheureusement aussi de terribles rôles : une importante contribution à l'assainissement de notre environnement, le transport des déchets, le lessivage des surfaces, un solvant à usage industriel, le tout-à-l'égout, et elle devient ainsi un système collecteur final des pollutions diffuses industrielles, urbaines ou agricoles. Les activités humaines contribuent donc toutes, à des degrés divers, à la contamination des ressources, qu'elles soient superficielles

ou souterraines, et les cycles microbiologiques d'épuration naturels de l'environnement ne peuvent tout dégrader et éliminer (figure 1).

Que ce soit pour l'eau ou les autres aliments, les risques sanitaires majeurs à court terme restent toujours

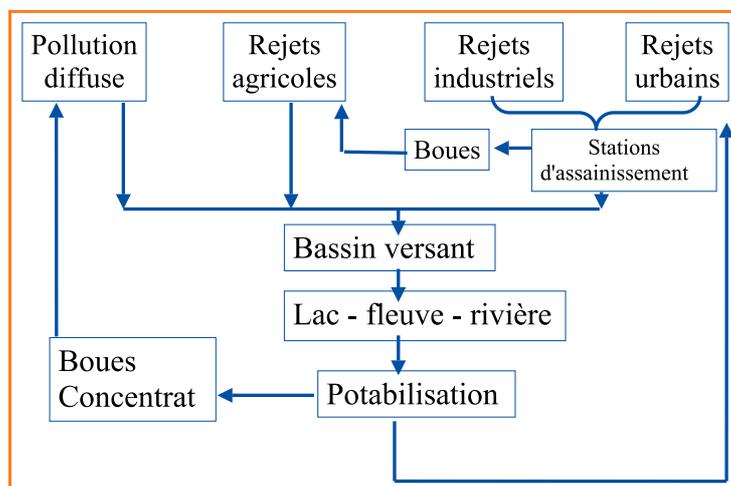


Figure 1 - Transferts de polluants dans les milieux aquatiques.

indiscutablement ceux liés à la microbiologie. Ainsi, des millions de vies seraient épargnées chaque année si toutes les populations disposaient d'un moyen de désinfection aussi simple que l'eau de Javel. Il n'en reste pas moins que depuis quelques décennies, les risques chimiques prennent régulièrement leur place dans les préoccupations mondiales liées aux problèmes de qualité des ressources en eau et des eaux destinées à la consommation humaine. Il y a quarante ans, « l'épidémie » de Minamata (Japon) avait révélé au monde les risques liés aux métaux lourds dans la chaîne alimentaire. Actuellement, les consommateurs sont préoccupés par les problèmes posés par la présence de traces de produits organiques et demandent que soient précisés et évalués les éléments concrets de leurs dangers sanitaires et environnementaux.

Les débats deviennent alors rapidement idéologiques entre « les partisans » et « les opposants », ce qui nécessite indiscutablement, et rapidement pour les pays qui savent s'en donner les moyens, de mettre en œuvre toutes les études objectives pour permettre la sérénité d'une approche d'évaluation scientifique des risques offrant alors des éléments concrets permettant leur gestion.

Des dangers nouveaux

La liste des micropolluants organiques identifiés dans les ressources en eau est très importante et croissante, notamment pour plusieurs raisons :

- les progrès analytiques exceptionnels de ces vingt dernières années ayant permis à de nombreux laboratoires de disposer de couplages chromatographes-spectromètres de masse performants à des prix accessibles ;
- le développement de nouvelles techniques rapides et fiables d'extraction des traces de composés organiques volatils ou non à partir des matrices aqueuses ;
- l'augmentation du nombre de molécules issues de l'innovation chimique et parachimique, et en particulier certaines d'entre elles dont la stabilité était justement la qualité recherchée mais qui s'avèrent indestructibles par les processus naturels et parfois bio-accumulables ;
- l'augmentation des tonnages employés et la dispersion de molécules dans tous les foyers et les environnements humains qui accentuent la pollution diffuse.

Les dangers que représentent nombre de ces molécules polluantes ne sont donc pas nouveaux, mais la nouveauté réside dans l'accumulation de données concordantes sur les risques potentiels à moyen ou long terme et leur détection récente dans des sites où elles n'auraient pas été envisagées. L'amplification de la problématique est devenue rapidement internationale à chaque nouvelle confirmation par des équipes de recherche de chaque continent. Par exemple, au début des années 70, les nouvelles applications de la chromatographie gazeuse avec détection par capture d'électrons avaient révélé la présence des sous-produits de la chloration des eaux dont la liste s'est considérablement développée depuis grâce à des études réalisées dans tous les grands centres de recherche spécialisés. A la fin des années 80, l'herbicide atrazine de la famille des triazines, récemment interdit d'usage en France et très présent dans de nombreux cours d'eau et nappes, n'était jamais recherché en routine dans les analyses de pesticides dans les eaux car les laboratoires focalisaient leur détection sur les pesticides organochlorés.

Outre les grandes familles maintenant classiques de micropolluants comme les composés phytopharmaceutiques et leurs produits de dégradation, les solvants, les retardateurs de flamme ou les plastifiants, ces dernières années ont confirmé l'importance de polluants organiques persistants (POP), de substances à effets perturbateurs endocriniens, et révélé l'importance de composés à usages pharmaceutiques. Qu'elles soient de découvertes récentes ou non, seules ou en mélange, ces substances, une fois quantifiées, entrent dans la catégorie des dangers présents dans l'environnement et nécessitent que soient évalués les risques environnementaux ou sanitaires.

Des risques nouveaux

De manière identique aux progrès de la chimie analytique et souvent conjointement avec elle, la toxicologie sous ses différentes applications a progressé dans ses outils et ses connaissances et révèle de nouveaux besoins et de nouvelles attentes. Les mélanges de micropolluants dans notre alimentation ne constituent heureusement pratiquement jamais de risques toxicologiques aigus à court terme, mais représentent des risques à moyen ou long terme, ce qui nécessite le développement de méthodologies plus complexes d'évaluation *in vitro* ou sur les animaux.

Les risques toxicologiques se révèlent souvent à l'occasion d'accidents majeurs, de contaminations importantes de l'environnement, au travail, ou lors d'observations réalisées sur la flore ou la faune vivant à proximité des sources majeures de pollution concentrées. Les méthodes d'évaluation de la toxicité aiguë des eaux ou de leurs extraits se sont bien développées en utilisant des crustacés, des algues, des bactéries luminescentes, des lignées cellulaires de mammifères ou des vertébrés. Des progrès ont été accomplis depuis 15 ans dans la détection des effets génotoxiques au moyen de modèles cellulaires, bactériens ou animaux.

Plus récemment, certains effets perturbateurs endocriniens ont été identifiés, et en particulier les effets estrogéniques responsables de problèmes de reproduction, de fertilité, de malformations ou de cancers sur des modèles animaux. La complexité des phénomènes en cause, présents depuis la production des hormones jusqu'à leur élimination en passant par leur transport et leur liaison aux récepteurs cellulaires, amène une nouvelle dimension de danger sanitaire qui inquiète fortement toutes les instances d'expertise et les autorités sanitaires internationales.

Les risques apparaissent alors comme émergents (cancers hormonaux dépendants, troubles métaboliques et de la reproduction, immunomodulation...) et reposent sur des dangers déjà connus et parfois identifiés (pesticides, métaux lourds, plastifiants...). Mais il n'existe pas actuellement de méthodologies, ni d'outils certifiés, robustes, de coût acceptable, permettant de quantifier simplement et efficacement tous les risques associés aux mélanges complexes de molécules présentes, à très faibles concentrations, dans les ressources en eau.

Pour compléter et valider les approches toxicologiques et écotoxicologiques, l'épidémiologie doit aussi améliorer ses outils et ses sensibilités dans le dispositif d'évaluation des impacts sur la santé humaine tant les doses sont faibles et les risques suspectés à long terme.

Les micropolluants à effets perturbateurs endocriniens

Nature et exemples

Un **perturbateur endocrinien** est une substance exogène qui provoque des effets néfastes sur un organisme sain, ou sa progéniture, dus à des modifications de la fonction endocrine.

Les composés responsables de ces effets biologiques peuvent être naturels (phytoestrogènes, estradiol, estriol, progestérone...) ou issus des activités humaines dont la liste qui ne cesse d'augmenter est partiellement représentée dans le *tableau I*. Les estrogènes environnementaux ou xénoestrogènes sont actuellement les perturbateurs endocriniens les mieux étudiés. Ces composés miment, augmentent ou inhibent l'action des estrogènes endogènes par des mécanismes d'action variés (*figure 2*). Ils peuvent interférer avec la production de l'hormone au sein de l'organe producteur ou agir sur les systèmes de régulation pour provoquer un signal conduisant à une augmentation ou à une diminution de sa production. Les polluants peuvent aussi interférer lors du transport de l'hormone, par exemple pendant leur fixation sur les protéines de transport sanguin. Au niveau cellulaire, ils peuvent interagir avec les récepteurs en simulant l'hormone ou en bloquant le récepteur. Schématiquement, dans les cellules cibles, des hormones fixées aux récepteurs se lient ensuite à l'ADN pour induire la transcription conduisant à la production de protéines qui sont responsables des effets des hormones. A ce niveau, certains polluants peuvent perturber le système de transcription. Finalement, l'organisme élimine les hormones notamment dans les urines, soit sous formes inchangées, soit après conjugaison avec d'autres molécules. Les perturbations sur cette élimination vont conduire à un dérèglement des systèmes de régulation et indirectement provoquer une augmentation de la production par l'organe producteur. Il est ainsi possible de constater à quel point la complexité des systèmes biologiques hormonaux animaux en équilibre subtil peut être perturbée par de nombreuses voies d'action interférentes de ces molécules dont certaines constituent des dangers potentiels dans les ressources en eau. Quelques exemples d'effets de perturbateurs endocriniens sont présentés ci-après.

Les estrogènes

Les estrogènes sont excrétés quotidiennement à des quantités de quelques microgrammes aussi bien par la femme que par l'homme. Les quantités peuvent être multipliées par 100 ou 1 000 chez les femmes enceintes. Ces estrogènes se retrouvent dans les rivières par l'intermédiaire des effluents de stations d'épuration (STEP). Les animaux vont également contribuer à la contamination des eaux de surface, en particulier dans les zones d'élevage intensif. A cela s'ajoute l'usage d'hormones pour stimuler la croissance du bétail dans certains pays en dehors de l'Union européenne. Les principaux estrogènes naturels (estradiol, estrone, estriol) et un estrogène synthétique, l'éthinylestradiol, ont été détectés dans les eaux d'entrée (affluents) et les eaux de sortie (effluents) de STEP et les rivières de plusieurs pays [1-3].

L'analyse de traces dans les eaux usées est difficile et exige une préparation importante des échantillons. Dans les eaux usées pénétrant dans les stations, l'estriol est détecté

Tableau I - Exemples de micropolluants à effets perturbateurs endocriniens retrouvés dans les milieux aquatiques (d'après [13, 21-23]).

*Estrog. : composé (anti-)estrogénique ; androg. : composé (anti-)androgénique ; thyroïd. : composé ayant une activité (anti-)thyroïdienne ; progest. : composé ayant une activité (anti-)progestagène ; reproduction : composé perturbant la fonction de reproduction.

	Composés	Effets*
Hormones de synthèse	Éthinylestradiol	Estrog.
Composés organochlorés	Dioxines	Estrog.
	PCB	Estrog./androg./thyroïd.
Antioxydant	Pentachlorophénol	Thyroïd.
	Hydroxyanisole butylé	Estrog.
Pesticides	Alachlore	Thyroïd.
	Aldrin	Estrog.
	Carbaryl	Estrog./progest.
	DTT	Estrog.
	p,p'-DDE	Androg.
	Dicofol	Estrog.
	Dieldrine	Estrog.
	Endosulfan	Estrog.
	Fenbuconazole	Thyroïd.
	Fenitrothion	Androg.
	Heptachlore	Thyroïd.
	Lindane	Estrog./androg.
	Linuron	Androg.
	Malathion	Thyroïd.
	Méthoxychlore	Estrog.
Perméthrine	Estrog.	
Toxaphène	Estrog./thyroïd.	
Vinclozoline	Androg.	
Phtalates	Butyl benzyl phtalate	Estrog.
	Di-n-butyl phtalate	Estrog./androg.
	Di-éthylhexyl phtalate	Estrog./androg.
Autres	Bisphénol A	Estrog.
	Benzo-a-pyrène	Androg.
	Nonylphénol	Estrog.
	Octylphénol	Estrog.
Métaux	Cadmium	Estrog.
	Plomb	Reproduction
	Mercuré	Reproduction/thyroïd.

à de fortes concentrations (50-260 ng/L), suivi de l'estrone (< 0,5-50 ng/L), du 17 β -estradiol (< 0,5-50 ng/L) et de l'éthinylestradiol (5-10 ng/L). Dans les effluents, les concentrations maximales se situent vers 60 ng/L pour l'estradiol, 80 ng/L pour l'estrone, 20 ng/L pour l'estriol et 40 ng/L pour l'éthinylestradiol (*tableau II*). Les trois estrogènes naturels et l'éthinylestradiol ont été détectés dans plusieurs rivières à de très faibles concentrations, de quelques ng/L à quelques dixièmes de ng/L (*tableau III*).

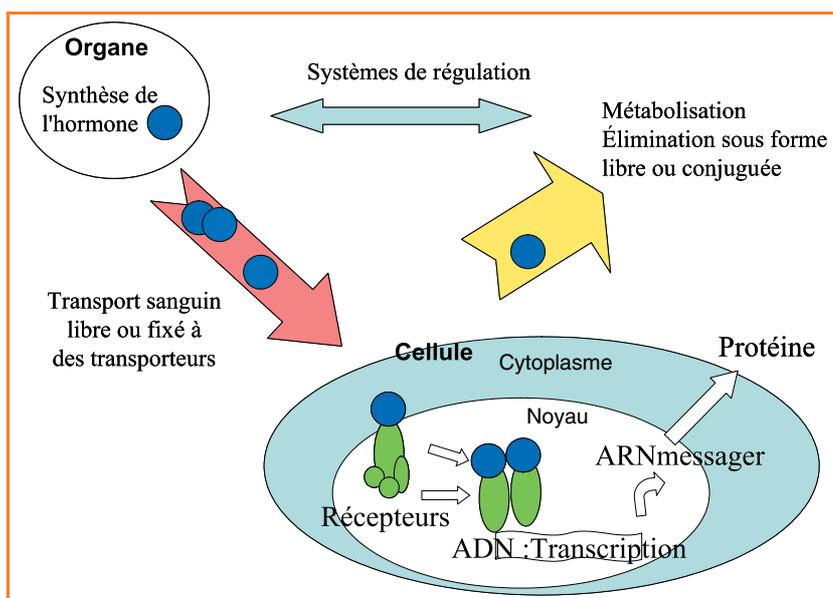


Figure 2 - Représentation schématique de la synthèse, du transport, de l'action et de la métabolisation des hormones de type estrogéniques illustrant les nombreuses possibilités d'interférence des perturbateurs endocriniens.

Tableau II - Exemple de concentration (ng/L) en estrogènes naturels et synthétiques dans les eaux de stations d'épuration.

^a Concentrations minimales et maximales et concentration moyenne entre parenthèses.
 - : non analysé, nd : non détecté.

Pays	Concentration en estrogènes (ng/L) ^a				Réf.
	Estrone	17β-Estradiol	Estriol	Éthinylestradiol	
Italie entrée	25-132 (80)	4-25 (12)	24-188 (52)	0,4-13 (3)	[3]
Italie sortie	2,5-82	0,35-3,5	0,44-18	nd-1,7	
Canada entrée	15-41	6-15	53-250	-	[1]
Allemagne entrée	(27)	(15)	-	(1,4)	[2]
Allemagne sortie	0,35-18	0,15-5,2	-	0,1-8,9	[9]
Brésil entrée	(40)	(21)	-	(6)	[2]
Angleterre sortie	1,4-76	2,7-48	-	nd-7	[24]
Pays-Bas sortie	< 0,4-47	< 0,6-12	-	< 0,2-< 1,4	[25]
France entrée	10-17	11-17	11-15	5-7	[26]
France sortie	4-7	4-9	5-7	3-4,5	

Tableau III - Concentration en estrogènes naturels et synthétiques dans des rivières.

^a Concentrations minimales et maximales et concentration médiane entre parenthèses.
 - : non analysé.

Pays	Concentration en estrogènes (ng/L) ^a				Réf.
	Estrone	17β-Estradiol	Estriol	Éthinylestradiol	
Italie	1,5	0,11	0,33	0,04	[3]
Allemagne	0,1-4,1 (0,4)	0,15-3,6 (0,3)	-	0,1-5,1 (0,4)	[9]
Pays-Bas	< 0,1-3,4 (0,3)	< 0,3-5,5 (< 0,3)	-	< 0,1-4,3 (< 0,1)	[27]
Allemagne	< 0,5-1,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	[2]

Des études d'effets biologiques effectuées *in vivo* ont montré que des concentrations du même ordre que celles rencontrées dans les rivières pouvaient induire une réponse estrogénique chez diverses espèces de poissons. Fenske *et al.* ont montré en 2001 que l'exposition de poissons zèbre mâles pendant 21 jours à une concentration de 1,7 ng/L d'éthinylestradiol suffit pour induire la production de vitellogénine chez ces poissons [4]. Cette protéine servant

à la constitution des œufs est synthétisée uniquement chez les femelles mais peut-être induite chez les mâles lors de l'exposition à des estrogènes exogènes. Depuis plusieurs années, elle est utilisée comme biomarqueur d'exposition aux estrogènes environnementaux. La synthèse de vitellogénine a également été observée chez des truites Arc-en-ciel mâles après une exposition de 10 jours à des concentrations de 0,1-10 ng/L d'éthinylestradiol [5] et après une exposition de 21 jours à des concentrations de 1-10 ng/L d'estradiol [6].

Les alkylphénols et le bisphénol A

De nombreux résultats ont été obtenus sur les alkylphénols, en particulier le 4-nonylphénol (NP) et le 4-octylphénol (OP), les alkylphénols polyéthoxylates (APE). En 1998, la production mondiale de bisphénol A était de 1,6.10⁶ tonnes, dont 0,5.10⁶ tonnes en Europe occidentale.

Les NP et l'OP sont relativement stables et sont retrouvés dans les rivières. Lors d'une étude réalisée en Angleterre et au Pays de Galles, une concentration de 330 µg/L de NP total a été mesurée dans les effluents d'une STEP recevant des eaux usées d'origines industrielles [7]. Des concentrations allant jusqu'à 180 µg/L ont été détectées dans la rivière en aval de cette STEP. Ces résultats sont confirmés dans d'autres pays et les concentrations retrouvées dans les rivières sont parfois importantes. Les auteurs suggèrent que ces fortes teneurs peuvent provenir du rejet d'effluents de STEP et de l'agriculture dû à l'utilisation des boues activées pour l'amendement des sols qui peuvent contenir jusqu'à 600 mg/kg de NP [8]. En Allemagne, des teneurs allant jusqu'à plusieurs centaines de ng/L en bisphénol A, en alkylphénol et en APE ont été mesurées dans l'Elbe et ces trois substances ont également été détectées dans des échantillons d'eau de boisson à des concentrations de quelques ng/L [9].

Les effets de ces composés sur la reproduction des poissons ont été évalués à des concentrations proches de celles rencontrées dans l'environnement. Par exemple, le bisphénol A induit la synthèse de vitellogénine chez les vairons mâles à des concentrations de 640 et 1 280 µg/L après une exposition de 43 jours, et à partir de 160 µg/L après une exposition de 71 jours [10]. Le taux de fécondité est réduit de 50 % après une exposition à 640 µg/L de bisphénol A et est nul après une exposition à 1 280 µg/L. Routledge *et al.* [6] ont estimé entre 1-10 µg/L la concentration en OP à partir de laquelle il se produit une induction de vitellogénine chez la truite Arc-en-ciel. Des résultats similaires ont été obtenus pour le NP. Une étude *in situ* montre que l'induction de vitellogénine chez des carpes mâles prélevées près d'une STEP est en partie corrélée (r = 0,75) à la présence de NP dans la rivière [11].

Les phytosanitaires et les PCB

Malgré leur interdiction d'usage qui se généralise dans le monde, les phytosanitaires organochlorés sont encore détectés dans de nombreux pays dans les eaux de surface,

les sédiments et les matières en suspension à des concentrations de quelques dizaines à quelques centaines de ng/L. Les concentrations en triazines sont plus élevées, mais ces molécules présentent des effets toxiques moindres. Les polychlorobiphényles (PCB) sont retrouvés dans l'environnement, selon les produits, à des concentrations de quelques ng/L à une centaine de ng/L.

Les méthodes d'étude des perturbateurs endocriniens

Les essais *in vitro*

Des essais sont réalisés :

- Par la mesure de l'affinité de liaison des polluants aux récepteurs des hormones étudiées par l'utilisation de techniques de liaison compétitive du ligand au récepteur. Cet essai ne permet pas de distinguer les agonistes des antagonistes. L'extrapolation des résultats obtenus chez une espèce à une autre espèce est difficile en raison de possibles différences de structure des récepteurs [12-13].

- Par l'étude de la capacité des molécules à induire la prolifération de cellules hormono-dépendantes. Ce sont des lignées cellulaires de carcinomes mammaires, mais également des cellules cancéreuses humaines de l'endomètre. Le test sur cellules MCF-7, ou « E-screen assay », est l'un des plus utilisés. L'addition de substances estrogéniques va induire la prolifération des cellules alors que l'addition de substances anti-estrogéniques va inhiber cette prolifération en réponse à l'estradiol [14].

- Par l'induction de protéines ou d'enzymes hormono-dépendantes. L'utilisation de gènes rapporteurs dans des cellules eucaryotes et les levures permet également l'évaluation de l'expression de gènes hormonaux-dépendants. Dans ces essais, le gène rapporteur, transfecté de façon stable ou transitoire, va coder pour une protéine ou une enzyme facilement quantifiable [15-16].

Les tests *in vitro* ne prennent pas en compte la notion de bio-accumulation ni les différentes interactions possibles au sein de l'organisme, en particulier le métabolisme et l'excrétion du produit testé et les interactions entre les différents éléments du système endocrinien.

Afin de déterminer réellement si une substance chimique est un perturbateur endocrinien, des études *in vivo* sont nécessaires. Cependant, une évaluation complète de tous les effets possibles causés par un produit chimique sur la reproduction nécessite une étude sur plusieurs générations.

Les essais *in vivo*

Plusieurs paramètres peuvent être mesurés afin de déterminer le potentiel (anti-)estrogénique ou (anti-)androgénique d'une substance : le poids et l'histologie des organes de reproduction, les taux sériques des hormones, l'activation des gènes *in vivo*, la synthèse de protéines, le comportement, la croissance, le développement, le maintien de la grossesse, l'anatomie et la morphologie. Ils sont étudiés sur différents modèles animaux, à savoir :

- Sur des mammifères : réalisés essentiellement chez les rongeurs, les effets estrogéniques sur l'appareil reproducteur femelle sont évalués par une mesure de l'augmentation du poids de l'utérus de femelles adultes ovariectomisées ou juvéniles (test utéro-trophique), de l'induction de la cornification vaginale de femelles ovariectomisées, de l'âge de l'ouverture du vagin des femelles juvéniles, de l'histologie du vagin et de l'utérus, des avortements spontanés, et de différents paramètres biochimiques.

Les différents paramètres permettant l'évaluation des effets estrogéniques sur l'appareil reproducteur mâle sont, entre autres, le fonctionnement de l'épididyme, la spermatogénèse et le poids des glandes sexuelles accessoires (prostate, vésicule séminale).

- Sur des poissons : le système endocrinien des téléostéens est le mieux étudié. Les tests sur poissons portent sur des études de toxicité à court terme, des études sur les juvéniles et des études sur le cycle de vie partiel ou complet. Les poissons les plus communément utilisés sont la carpe, le guppie, la truite Arc-en-ciel, le vairon tête-de-boule, le médaka et le poisson zèbre. Les principaux paramètres mesurés dans les tests sur le cycle de vie sont la mortalité, le comportement, la croissance, le développement et la reproduction. Bien que plusieurs de ces paramètres soient le reflet d'effets (anti-)estrogéniques/androgéniques, la plupart ne sont pas spécifiques en termes de mécanismes d'action.

Afin d'évaluer les effets de substances estrogéniques ou androgéniques, d'autres paramètres peuvent être mesurés chez les poissons tels que les concentrations plasmatiques en hormones sexuelles par détection immunologique, l'index gonado-somatique (rapport entre le poids des gonades et le poids total du corps), la maturation finale de gamètes par l'observation de la taille, de l'ovulation, de la mobilité des spermatozoïdes, etc. Une attention particulière a été portée à la mesure de l'induction de la vitellogénine comme biomarqueur d'exposition à des substances estrogéniques. Quelques études ont montré une corrélation entre l'induction de vitellogénine et des anomalies de la reproduction. Chez la truite Arc-en-ciel mâle, le traitement à des alkylphénols a été corrélé à une baisse de la croissance testiculaire qui peut être associée à un effet négatif sur la reproduction [17].

- et enfin, sur des oiseaux, des reptiles et des amphibiens.

Stratégie internationale sur les micropolluants à effets perturbateurs endocriniens

Parmi les pays ou les organisations internationales, les États-Unis avec l'Agence pour la Protection de l'Environnement (US-EPA) et l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE) se sont particulièrement impliqués dans le problème des perturbateurs endocriniens en créant des groupes de travail pour l'essai et l'évaluation de ceux-ci.

En 1999, la Communauté européenne a adopté une stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens. Cette stratégie prend en compte des mesures à court, moyen et long termes. L'une des principales actions à court terme est l'établissement d'une liste prioritaire des substances devant faire l'objet d'une évaluation approfondie. En 2000, une liste de 553 substances synthétiques et 9 hormones de synthèse ou naturelles a été dressée. En France, le ministère de l'Écologie et du Développement durable vient d'éditer en décembre 2003 une plaquette du Comité de la prévention et de la précaution intitulée *Les perturbateurs endocriniens : quels risques ?*

Les micropolluants issus de l'usage des médicaments humains et vétérinaires

Depuis peu de temps, des substances à usages thérapeutiques ont été identifiées comme de nouveaux polluants

des systèmes aquatiques. La production et la consommation de molécules à usages thérapeutiques et de diagnostic représentent des tonnages non négligeables dont les traces sont retrouvées dans les rejets aqueux industriels, hospitaliers, urbains et d'élevages intensifs. L'hospitalisation centralise généralement les rejets de ces molécules, mais les pratiques modernes de soins tendent, pour un bénéfice de santé et de confort des patients, à privilégier le maintien des soins à domicile, ce qui a pour corollaire d'augmenter l'émission diffuse des résidus de médicaments qui parviennent alors soit dans une station d'épuration, soit directement dans les milieux aquatiques. Lorsque ces résidus se rejoignent dans les réseaux d'assainissement, il est retrouvé des traces d'hormones, d'anti-inflammatoires, d'hypolipémiants, d'antidépresseurs, d'antiépileptiques inchangés ou métabolisés qui arrivent dans les systèmes d'assainissement collectifs. Les caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques des médicaments et de leurs métabolites seront variables ; ce qui, combiné à la variabilité de l'efficacité des stations d'épuration lorsqu'elles existent et aux facteurs de dilution dans les eaux de surface où se jettent les effluents, modulera les concentrations retrouvées dans les rivières et aux prises d'eau destinées à la production d'eau potable.

Le nombre de travaux portant sur l'identification des traces de résidus pharmaceutiques dans les eaux a fortement augmenté depuis 1995 et plus de 35 molécules figurent maintenant classiquement parmi les listes publiées. Ternes, après avoir mis au point des méthodes analytiques adaptées, a recherché et détecté 32 molécules différentes et 5 métabolites parmi lesquels des anti-inflammatoires, des hypolipémiants, des bêtabloquants, des anxiolytiques ou anti-épileptiques, aussi bien dans les rejets de stations d'épuration que dans les rivières [18].

Le tableau IV, qui rassemble quelques exemples publiés, montre que les concentrations varient de quelques ng/L dans les rivières à quelques µg/L dans les eaux d'égout non traitées. L'étude réalisée en 2002 par Kolpin *et al.* [19] sur le territoire américain montre la présence, à des concentrations comparables, de résidus de médicaments non prescrits et en vente libre dans environ 80 % des sites examinés.

Les risques environnementaux ou sanitaires sont, une fois encore, extrêmement difficiles à évaluer car ils peuvent, à ces concentrations très inférieures à celles utilisées en

thérapeutique, être totalement négligeables ou, en combinaison avec d'autres polluants, devenir significatifs.

Les effets biologiques sont alors à rechercher dans ceux qui sont normalement attendus pour ces classes de molécules à usages thérapeutiques ou alors parmi des effets secondaires. En tout état de cause, les observations sont à réaliser en priorité sur la faune animale exposée dans les cours d'eau pollués en aval des rejets.

Ternes avait montré que pour une large catégorie de molécules aussi diverses que des anti-inflammatoires, des hypolipémiants ou des β-bloquants, une station d'épuration classique présentait un rendement d'élimination de 7 à 96 % selon les composés [18]. En étudiant des filières de réutilisation des eaux usées, Drewes *et al.* ont montré que l'augmentation du temps de rétention permet une amélioration du taux d'élimination et qu'un traitement supplémentaire par osmose inverse permet de rendre non détectables les composés encore présents en sortie de filière classique [20].

L'analyse du risque pour la consommation d'eau potable doit prendre en compte la nature des effets biologiques attendus, l'efficacité et la fiabilité de la filière de traitement, et le type de population exposée. A titre d'exemple, il convient de se préoccuper des effets des usages intensifs et des résidus d'antibiotiques sur une éventuelle augmentation des populations bactériennes résistantes à ces antibiotiques en aval des élevages ou piscicultures, mais aussi d'étudier le devenir des composés utilisés en chimiothérapie et éliminés par les patients traités.

La Directive européenne 2001/82/EC du 6 novembre 2001 prévoit l'étude de l'impact écotoxicologique des nouveaux médicaments vétérinaires. L'EMEA (European Agency for the Evaluation of Medicinal Products) indique dans son *Guide d'étude des risques environnementaux* la méthode de calcul du PECw ou « **Predicted Environmental Concentration in surface water** », calculé selon la formule très approximative :

$$\text{PECw (g/L)} = (A \times (100-R)) / (365 \times P \times V \times D \times 100)$$

dans laquelle A (kg) représente la quantité annuelle utilisée, R (%), le taux d'élimination par les stations de traitement ou dans la nature, P, le nombre d'habitants de la zone étudiée, V (m³), le volume d'eaux usées par habitant et par jour, et D, le facteur de dilution des rejets dans la rivière. Il est alors

Tableau IV - Exemples de composés à usages thérapeutiques détectés dans diverses matrices aqueuses.

Composé	Classe pharmaceutique	Effluents de STEP (µg/L)	Rivières (µg/L)	Eau souterraine (µg/L)	Mer (µg/L)	Réf.
Bezafibrate	Hypolipémiant	2,2	0,35		0,001-0,018	[18] [19] [28]
Ac. clofibrique	Métabolite hypolipémiant	0,36 0,48	0,066	0,02		[18] [29] [28] [29]
Diclofenac	Anti-inflammatoire	0,81	0,15 0,103	0,06 0,04	0,001-0,0078	[18] [28]
Ibuprofen	Anti-inflammatoire	0,37	0,07 0,035			[18] [28]
Metoprolol	β-bloquant	0,73	0,045			[18]
Carbamazepine	Antiépileptique	2,1 1,63	0,25			[18] [29] [28]
			0,025-1,075	0,16-0,36		

précisé qu'un PEC supérieur à 0,01 µg/L doit nécessiter des études approfondies alors que les États-Unis, sur un paramètre similaire, fixent la valeur seuil à 0,1 µg/L. Enfin, il est précisé l'importance de calculer le **PNEC** ou « **Predicted No Effect Concentration** » à partir des données connues de toxicité aiguë. Tout ceci illustre l'effort qui est fait pour élaborer des stratégies d'évaluation globales, voire même des textes réglementaires, mais révèle aussi le manque d'éléments et d'outils de décision face à cette problématique complexe.

Implications pour l'industrie de la production d'eau potable

Pour se débarrasser de ces micropolluants organiques présents dans les ressources, les technologies existantes dans les pays les plus économiquement favorisés permettent de les biodégrader et biotransformer, adsorber, oxyder, précipiter ou retenir sur des systèmes membranaires. Au moment où de nombreux pays ne disposant pas de ressources en eau en quantités suffisantes mettent en œuvre des systèmes de réutilisation des eaux d'égouts pour l'irrigation ou même la production d'eau potable avec une filière très complexe, la fiabilité et l'efficacité des usines de traitement doivent être adaptées à l'élimination de ces traces de molécules à effets biologiques détectables.

En assainissement, les traitements doivent maintenant s'intéresser au devenir des micropolluants organiques à tous les niveaux des filières physico-chimiques ou biologiques. Dans les filières de potabilisation, la biodégradation est augmentée en favorisant le temps de contact entre la biomasse microbienne et l'eau à traiter. L'adsorption est réalisée partiellement sur les boues floculées et précipitées en tête de station et sur du charbon actif utilisé dans les filtres, ce qui implique une surveillance attentive de leur vitesse de saturation afin d'optimiser les coûts de régénération. Les traitements oxydants, et notamment l'ozone, conduisent à d'intéressantes dégradations de molécules organiques indésirables. Les traitements membranaires, et en particulier les plus fins comme la nanofiltration ou l'osmose inverse, mais aussi les couplages de charbon actif et d'ultrafiltration, permettent d'obtenir des taux de purification très intéressants, mais le coût de production augmente et les concentrats dans lesquels se trouvent les micropolluants doivent être traités.

Néanmoins, le développement de ces technologies implique de prendre en compte de nombreux épiphénomènes qui peuvent être indésirables. Par exemple, certains procédés de traitement tels que la chloration ou l'ozonation transforment ces molécules en métabolites qui peuvent à leur tour présenter des effets biologiques indésirables. Par ailleurs, les boues et résidus des traitements sont le plus souvent réutilisés en agriculture ou déversés dans l'environnement, ce qui contribue aussi à la contamination diffuse. Enfin, certains matériaux servant au transport ou au stockage des eaux peuvent relarguer des molécules indésirables alors qu'à la sortie de l'usine, l'eau avait une très bonne qualité. C'est notamment le cas des vieilles canalisations en plomb.

Conclusion

Dans l'histoire de notre planète, la pollution des ressources en eau qui était de nature plutôt biologique (micro-organismes, déchets organiques de fermentation,

rejets d'azote...) s'est transformée, depuis 50 ans, par l'apparition des traces de tout ce que la chimie moderne a su inventer, transformer ou modifier. Produits finis, intermédiaires de synthèse, métabolites ou substances de dégradation se trouvent dispersés dans nos systèmes aquatiques, pour certains volatils et pour d'autres biodégradables ou au contraire persistants. Ces mélanges complexes de traces de molécules à des concentrations très faibles se retrouvent dans la chaîne alimentaire et pour certaines s'accumulent.

Il est donc évident qu'il existe un danger, mais un danger ne signifie pas obligatoirement un risque significatif. Inutile alors de vouloir argumenter pour ou contre les bienfaits des substances phytosanitaires, des résidus de médicaments ou des détergents car seule l'évaluation scientifique, validée et objective, permettra de chiffrer le ou les risques sanitaires. Ces risques nouveaux portent sur les cancers hormono-dépendants, les troubles de la reproduction, la génotoxicité, mais peut-être aussi sur d'autres effets qui n'ont pas encore été bien décelés, notamment dans les fonctions liées aux hormones thyroïdiennes. Les risques envisagés se situent non seulement dans le domaine du chronique et du long terme, mais se compliquent encore en raison des interférences, des synergies et antagonismes entre molécules et entre effets biologiques.

L'industrie chimique s'est mobilisée, notamment en Europe. L'OCDE contribue à la normalisation de méthodes d'évaluation et les instances européennes ont financé et financent toujours des programmes de recherche spécialisés et mettent en place des directives et des programmes d'évaluation des risques comme le programme REACH (Registration, Evaluation, Autorisation of Chemicals) qui étudiera plus de 30 000 composés produits à plus d'une tonne par an. Les équipes de recherche développent et valident des méthodes fiables d'évaluation et l'épidémiologie devra apporter, si cela est possible, des éléments complémentaires pour qu'une analyse du risque soit conduite dans des conditions optimales. Nous souhaitons tous que notre espérance de vie augmente encore, mais nous voulons aussi continuer à garantir notre confort et notre environnement et celui des générations futures. Pour cela, il faut pouvoir calculer objectivement les risques et en définir les niveaux d'acceptabilité. Les composés bromés retardant d'incendie, les plastifiants, les éthers de glycols dans les peintures, les antibiotiques utilisés en élevage intensif ont tous une fonction importante, mais ils ont aussi un impact sur notre environnement et, pour certains d'entre eux, les risques mis en évidence ne les rendent plus acceptables.

Personne ne souhaite voir augmenter le prix de l'eau, mais la pollution des ressources rend indispensable la mise en œuvre de traitements de haute technologie et une meilleure prise en compte des déchets et sous-produits, ce qui augmente le coût de la surveillance et du contrôle réglementaire. La gestion des eaux, en zones de pénurie ou non, nous rend tous responsables de la protection de nos ressources superficielles ou souterraines, et plus se dévoilent les effets chroniques biologiques des traces de micropolluants, plus les sociétés doivent se doter d'outils performants d'analyse de risque pour permettre aux décideurs de mettre en œuvre des actions justes et adaptées.

Références

- [1] Lee H.B., Peart T.E., Determination of 17 beta-estradiol and its metabolites in sewage effluent by Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *J. AOAC Int.*, **1998**, *81*, p. 1209.

[2] Ternes T.A., Stumpf M., Mueller J., Haberer K., Wilken R.D., Servos M., Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil, *Sci. Total Environ.*, **1999**, *225*, p. 81.

[3] Baronti C., Curini R., D'Ascenzo G., Di Corcia A., Gentili A., Samperi R., Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, p. 5059.

[4] Fenske M., van Aerle R., Brack S., Tyler C.R., Segner H., Development and validation of a homologous zebrafish (*Danio rerio* Hamilton-Buchanan) vitellogenin enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) and its application for studies on estrogenic chemicals, *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.*, **2001**, *129*, p. 217.

[5] Purdom C.E., Hardiman P.A., Bye V.J., Eno N.C., Tyler C.R., Sumpter J.P., Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works, *Chem. Ecol.*, **1994**, *8*, p. 275.

[6] Routledge E.J., Sheahan D., Desbrow C., Brighty G.C., Waldock M., Sumpter J.P., Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. *In vivo* responses in trout and roach, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, p. 1559.

[7] Blackburn M.A., Waldock M.J., Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales, *Water Res.*, **1995**, *29*, p. 1623.

[8] Petrovic M., Barcelo D., Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, p. 4560.

[9] Kuch H.M., Ballschmiter K., Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRC-(NCl)-MS in the picogram per liter range, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35*, p. 3201.

[10] Sohoni P., Lefevre P.A., Ashby J., Sumpter J.P., Possible androgenic/anti-androgenic activity of the insecticide fenitrothion, *J. Appl. Toxicol.*, **2001**, *21*, p. 173.

[11] Sole M., Porte C., Barcelo D., Vitellogenin induction and other biochemical responses in carp, *Cyprinus carpio*, after experimental injection with 17 alpha-ethynylestradiol, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2000**, *38*, p. 494.

[12] Wooge C.H., Nilsson G.M., Heierson A., McDonnell D.P., Katzenellenbogen B.S., Structural requirements for high affinity ligand binding by estrogen receptors: a comparative analysis of truncated and full length estrogen receptors expressed in bacteria, yeast, and mammalian cells, *Mol. Endocrinol.*, **1992**, *6*, p. 861.

[13] Soto A.M., Sonnenschein C., Chung K.L., Fernandez M.F., Olea N., Serrano F.O., The e-screen assay as a tool to identify estrogens – an update on estrogenic environmental pollutants, *Environ. Health Perspect.*, **1995**, *103*, p. 113.

[14] Soto A.M., Fernandez M.F., Luizzi M.F., Oles Karasko A.S., Sonnenschein C., Developing a marker of exposure to xenoestrogen mixtures in human serum, *Environ. Health Perspect.*, **1997**, *105* Suppl. 3, p. 647.

[15] Pons M., Gagne D., Nicolas J.C., Mehtali M., A new cellular model of response to estrogens: a bioluminescent test to characterize (anti) estrogen molecules, *BioTechniques*, **1990**, *9*, p. 450.

[16] Terouanne B., Tahiri B., Georget V., Belon C., Poujol N., Avances C., Orio F. Jr., Balaguer P., Sultan C., A stable prostatic bioluminescent cell line to investigate androgen and antiandrogen effects, *Mol. Cell. Endocrinol.*, **2000**, *160*, p. 39.

[17] Jobling S., Sheahan D., Osborne J.A., Matthiessen P., Sumpter J.P., Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus Mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals, *Environ. Toxicol. Chem.*, **1996**, *15*, p. 194.

[18] Ternes T., Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Wat. Res.*, **1998**, *32* (11), p. 3245.

[19] Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in US streams 1999-2000: a national reconnaissance, *Environm. Sci. Technol.*, **2002**, *36* (6), p. 1202.

[20] Drewes J.E., Heberer T., Reddersen K., Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse, *Wat. Sci. Technol.*, **2002**, *46* (3), p. 73.

[21] Jobling S., Reynolds T., White R., Parker M.G., Sumpter J.P., A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic, *Environ. Health Perspect.*, **1995**, *103*, p. 582.

[22] Andersen H.R., Andersson A.M., Arnold S.F. et al., Comparison of short-term estrogenicity tests for identification of hormone-disrupting chemicals, *Environ. Health Perspect.*, **1999**, *107*, Suppl. 1, p. 89.

[23] Vinggaard A.M., Breinholt V., Larsen J.C., Screening of selected pesticides for oestrogen receptor activation *in vitro*, *Food Additives And Contaminants*, **1999**, *16*, p. 533.

[24] Desbrow C., Routledge E.J., Brighty G.C., Sumpter J.P., Waldock M., Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and *in vitro* biological screening, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, p. 1549.

[25] Johnson A.C., Belfroid A., Di Corcia A., Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent, *Sci. Total Environ.*, **2000**, *256*, p. 163.

[26] Cargouët M., Perdiz D., Mouatassim-Souali A., Tamisier-Karolak S., Levi Y., Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France), *Sci Total Environ.*, 25 mai **2004**, *324* (1-3), p. 55.

[27] Belfroid A.C., Van der Horst A., Vethaak A.D., Schafer A.J., Rijs G.B.J., Wegener J., Cofino W.P., Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands, *Sci. Total Environ.*, **1999**, *225*, p. 101.

[28] Weigel S., Kuhmann J., Hühnerfuss H., Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibracaid, caffeine and DEET in the North sea, *Sc. Tot. Environm.*, **2002**, *295*, p. 131.

[29] Heberer T., Reddersen K., Mechlinski A., From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas, *Wat. Sci. Technol.*, **2002**, *46* (3), p. 81.



Y. Levi

Yves Levi

est professeur à la Faculté de pharmacie, Université Paris-Sud*.



M. Cargouët

Maëlle Cargouët

a effectué son doctorat dans l'équipe EA 3542 de la Faculté de pharmacie de l'Université Paris Sud de 1999 à 2003.

* Université Paris-Sud 11, Faculté de Pharmacie, EA 3542 Santé Publique-Environnement, 5 rue Jean-Baptiste Clément, 92296 Châtenay-Malabry Cedex.
Courriel : yves.levi@cep.u-psud.fr
<http://www.u-psud.fr/labopse.nsf>

Bayer CropScience: a new world leader in crop solutions



Your partner for growth

www.bayercropscience.com



Bayer CropScience

Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée

Mehmet A. Oturan, Nihal Oturan et Jean-Jacques Aaron

Résumé Les principes et le développement des procédés d'oxydation avancée électrochimiques et photochimiques destinés à la décontamination des eaux usées contenant des concentrations significatives des micropolluants organiques sont décrits. Le procédé électrochimique (électro-Fenton) est basé sur la production *in situ* et catalytique du réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) par réduction simultanée de l' O_2 et Fe^{3+} (catalyseur). Le réactif de Fenton engendre ensuite les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, espèces fortement oxydantes. Ces radicaux, générés électrochimiquement en milieu aqueux, oxydent ensuite les polluants organiques jusqu'à la minéralisation totale. Les méthodes photochimiques comportent la photolyse directe des polluants par l'irradiation UV ou visible, ou les procédés de photodégradation indirects tels que la photodécomposition de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) et le procédé photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), conduisant à la minéralisation des polluants présents dans la solution traitée. Des exemples de l'application de ces procédés aux traitements des pesticides et des polluants industriels tels que des phénols en milieux aqueux sont donnés.

Mots-clés Radicaux hydroxyles, photo-Fenton, électro-Fenton, pesticides, minéralisation.

Abstract **Treatment of organic micropollutants in aqueous medium by advanced oxidation process**
The principles and development of catalytic electrochemical and photochemical advanced oxidation processes for the decontamination of waters containing significant concentrations of organic micropollutants are described. The electrochemical method is based on the electro-Fenton process, ie the simultaneous reduction of O_2 and Fe^{3+} ions. Hydroxy ($\cdot\text{OH}$) radicals are electrosynthesized in aqueous solutions, followed by complete mineralization of the initial pollutants. The photochemical methods involve either direct photolysis of pollutants by UV or visible light, or indirect photodegradation processes, including H_2O_2 photolysis and photo-Fenton reaction ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), and subsequent mineralization of the pollutants. Examples of application of these methods to pesticides and phenols in aqueous media are given.

Keywords Hydroxyl radicals, photo-Fenton, electro-Fenton, pesticides, mineralization.

Le fait que 75 % du globe terrestre soit recouvert par de l'eau a donné une fausse impression d'abondance et a conduit à une utilisation abusive de celle-ci. Il n'y a pas si longtemps, jusqu'aux années 70, les rivières, les lacs et les mers étaient considérés comme des poubelles pour les divers déchets dus à l'activité humaine. Or, seulement 1 % des réserves d'eau est constitué d'eau douce (eaux de surface : 0,1 %, eaux souterraines : 0,9 %) directement utilisable par l'Homme. Le reste est constitué par de l'eau salée (97 %) et des glaciers (2 %). Nous savons aujourd'hui que les ressources en eau douce sont d'une part limitées et, d'autre part, fragiles car exposées à la pollution. De plus, on constate que les besoins en eau ont fortement augmenté au cours des cinquante dernières années, en raison de la croissance économique et démographique mondiale.

Par suite de l'industrialisation et du développement de l'agriculture intensive, on a constaté la présence de substances toxiques dans les eaux de surface à partir des années 60, ainsi qu'une pollution généralisée dans les années 70. Cette pollution accrue de l'environnement humain (atmosphère, eaux de surface et souterraines, sols) due à l'urbanisation, à l'industrie, à l'agriculture intensive,

etc. a suscité une préoccupation générale dans le monde. Aujourd'hui, les ressources en eau douce (eaux de surface, nappes phréatiques, eaux souterraines) sont atteintes par la pollution, en particulier les nitrates et les pesticides. Des études récentes révèlent la présence de diverses substances toxiques, telles que des pesticides, des sous-produits industriels, des produits pharmaceutiques, dans les eaux superficielles et souterraines partout dans le monde. Même à des concentrations très faibles de l'ordre de quelques $\mu\text{g}/\text{L}$, ces produits ont des effets cancérigènes, mutagènes ou perturbateurs du système endocrinien. En ce qui concerne la France, la présence de pesticides dans les eaux de surface et souterraines est devenue un problème récurrent. Ainsi, une étude récente réalisée par l'IFEN en 1997-1998 indique que seulement 3 % des eaux de surface sont indemnes de la contamination et que 47,5 % de points de surveillance révèlent une présence excessive de pesticides [1]. 58 % des eaux souterraines sont contaminés par des pesticides, même à faible concentration.

La pollution de l'environnement, en particulier celle de l'eau, peut entraîner des conséquences néfastes dans l'avenir (voir encadré 1). Les spécialistes estiment que si l'on

Encadré 1**Pollution de l'eau en quelques chiffres**

- Il faut 4 500 L d'eau pour cultiver 1 kg de riz, 250 L pour fabriquer 1 kg de papier, 35 000 L pour fabriquer une voiture, 200 L pour prendre un bain. L'eau qui a été utilisée est polluée.
- Un litre d'essence versé sur le sol peut polluer 1 à 2 millions de litres d'eau.
- Chaque année, les océans reçoivent 4 millions de tonnes de pétrole.
- Chaque année, 2,5 millions de tonnes de nitrates et autant de pesticides sont déversés sur les champs.
- Un gramme de 2,4-D (herbicide d'usage courant) peut contaminer 10 millions de litres d'eau potable.
- Un gramme de PCB (polychlorobiphényle) peut rendre impropre à la vie aquatique 1 milliard de litres d'eau douce.
- Un gramme de plomb suffit à contaminer 20 000 L d'eau. La tuyauterie en plomb des vieilles maisons constitue une importante source de contamination.

ne prenait pas de mesures sérieuses de préservation, le prix de l'eau pourrait dépasser celui du pétrole dans les années 2050 [2]. Dans ces conditions, l'eau deviendrait une denrée rare et une ressource stratégique dans les années à venir, suscitant des conflits géopolitiques. Il se pose donc un problème important de prévention et de recyclage. L'Homme, qui en consomme de plus en plus, doit limiter ses rejets directs d'eaux usées dans la nature. Les effluents des activités industrielles et agricoles ainsi que les effluents ménagers (eaux usées urbaines) doivent être traités avant leur injection dans le cycle naturel de l'eau. Actuellement, la moitié des eaux usées est introduite dans le milieu naturel sans aucune épuration.

En vue d'un développement durable des ressources en eau douce, une stratégie rationnelle consiste à traiter la pollution à la source. En effet, plus les polluants sont dispersés, autrement dit plus la pollution est diluée, plus la dépollution devient difficile au point de vue technique et économique ; d'où la nécessité de développer des procédés de traitement efficaces, économiques, portables et de taille adaptable aux diverses applications. Il faut noter que la dépollution n'est jamais totale et coûte très cher aux collectivités et aux consommateurs. Ainsi, le prix de l'eau potable a augmenté de 61 % entre 1991 et 1997, alors que l'indice général de prix ne progressait que de 11 % pendant la même période.

En ce qui concerne la pollution organique, l'industrie est responsable globalement de la moitié des rejets polluants dans le milieu naturel, l'autre moitié provenant des collectivités locales et de l'activité agricole. Les industries agroalimentaires et chimiques (traitement de surface, synthèse de produits chimiques, fabrication et utilisation de colorants, de détergents, de papier, etc.) sont les plus polluantes.

Différents procédés sont utilisés dans le traitement des eaux usées : procédés biologiques, physiques, physico-chimiques, chimiques et incinération (tableau I). L'objectif de cet article est de passer en revue les procédés chimiques de traitement des micropolluants organiques. Nous examinerons essentiellement les procédés d'oxydation chimique et d'oxydation avancée.

Oxydation chimique

Lorsque les eaux usées contiennent des micropolluants toxiques, persistants et non biodégradables, les procédés

biologiques et physico-chimiques restent inefficaces et l'oxydation chimique s'impose. L'oxydation chimique peut être réalisée soit par des procédés classiques mettant en œuvre un oxydant tel que le chlore, le dioxyde de chlore ou l'ozone, soit par des procédés d'oxydation avancée qui font intervenir le radical hydroxyle, un oxydant très puissant. Elle permet de détruire partiellement ou totalement les matières organiques, les germes vivants, les bactéries et les métaux tels que le fer ou le manganèse. Elle est de plus en plus utilisée pour le traitement des eaux résiduaires industrielles et elle est souvent couplée avec un traitement biologique.

Dans le cas des eaux potables, l'oxydation chimique sert essentiellement à la désinfection. L'utilisation de la chloration comme procédé de désinfection remonte au début du XX^e siècle. Actuellement, 75 % des installations de désinfection utilisent la chloration. Le traitement d'oxydation par ozonation se développe en Europe. L'ozonation a l'avantage de désinfecter l'eau sans laisser l'odeur caractéristique de la chloration et évite la formation de substances toxiques telles que les trihaloalcanes.

Dans le cas de traitement des effluents industriels ou agricoles, l'oxydation chimique est souvent utilisée pour éliminer une DCO (« demande chimique en oxygène ») élevée due à la présence de composés toxiques non biodégradables. L'oxydation par l'ozone et par l'eau oxygénée constituent des procédés appropriés qui viennent en complément ou en concurrence avec la filtration sur le charbon actif ou la nano-filtration.

Glossaire**COT**

Carbone organique total, exprimé en mg de carbone/L de solution. Le COT fait intervenir la totalité de la matière organique contenue dans un échantillon d'eau. L'échantillon subit une combustion totale, à 950 °C environ (650 °C en présence d'un catalyseur à base de platine). Il existe également des appareils d'analyse qui effectuent une combustion totale à la température ambiante, grâce à une double catalyse par la radiation UV et par le persulfate, S₂O₈²⁻.

DBO₅

Demande biochimique d'oxygène en 5 jours, exprimée en mg O₂/L de solution. Méthode globale de mesure de la matière organique biodégradable en 5 jours.

DCO

Demande chimique en oxygène, exprimée en mg O₂/L de solution. La DCO est une mesure de la presque totalité (95 % à 100 %) des matières organiques contenues dans un échantillon d'eau. Elle représente la somme des matières organiques oxydables par le bichromate de potassium. L'oxydation est réalisée sous l'action d'un oxydant puissant, K₂Cr₂O₇, en milieu fortement acide (H₂SO₄) et au reflux pendant 2 heures. Le bichromate n'ayant pas réagi est dosé par Fe²⁺ en présence de ferroïne comme indicateur.

IFEN

Institut Français de l'Environnement.

POA

Procédés d'oxydation avancée (« advanced oxidation process »). Les POA sont basés sur la production *in situ* des radicaux hydroxyles et l'action oxydante de ces radicaux sur les polluants. Ils conduisent à la minéralisation des polluants organiques.

Réactif de Fenton

Mélange de peroxyde d'oxygène et d'ions ferreux (H₂O₂ et Fe²⁺), précurseur des radicaux •OH par la réaction de Fenton.

Tableau I - Comparaison de quelques procédés (classiques) utilisés dans le traitement des eaux.

Procédé	Caractéristiques	Avantages	Inconvénients
Biologiques	Utilisation des cultures bactériennes	Peu onéreux Éliminent NH_3 , NH_4^+ , le fer et la matière organique biodégradable	N'éliminent pas les composés non biodégradables Inefficaces en présence de substances toxiques Production importante de boues biologiques
Physiques (filtration sur lit de sable, charbon actif, membrane)	Procédés non dégradatifs	Séparation des polluants particuliers ou dissous (charbon actif, nanofiltration)	Nécessitent des traitements de concentrés de polluants séparés (incinération) Coût d'investissement et énergétique élevé
Physico-chimiques	Fixation des polluants par coagulation et séparation des floes formés	Efficacité dans la séparation des polluants en suspension et des particules colloïdales	Utilisation de produits chimiques (coagulants, floculants) Formation de boues
Chimiques	Utilisation d'un oxydant (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 , etc.)	Désinfection (bactéries, virus, spores) Oxydation chimique des polluants dissous Pas ou peu de déchets de process Augmentation de la biodégradabilité	Oxydation partielle (formation des intermédiaires, des organochlorés, etc.) Gestion des oxydants (production, transport, etc.)
Incinération	Combustion thermique (boue ou solution concentrée)	Excellente efficacité de traitement	Stockage et transport des effluents Durée d'attente Formation de dioxines Coût de fonctionnement élevé

Les procédés d'oxydation avancée

Dans certains cas, l'oxydation classique reste insuffisante, soit pour des raisons de rapidité (cinétique lente), soit parce que certains polluants sont réfractaires, ou encore parce que l'oxydation reste partielle et conduit à la formation d'intermédiaires plus toxiques que le polluant initial. Dans ces cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée (POA). Il s'agit des procédés qui produisent *in situ* un oxydant très puissant : le radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$. L'oxydation est ensuite réalisée par l'action de ces radicaux sur les polluants. Dans le cas des polluants organiques, les produits finaux de l'oxydation sont CO_2 et H_2O . Il s'agit donc d'une minéralisation.

Le traitement des eaux résiduaires industrielles ou agricoles nécessite souvent la mise en œuvre d'un POA. Les POA peuvent être utilisés à différentes fins :

- oxyder les composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures dans les effluents de traitements de surface),
- oxyder les composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes avant un traitement biologique,
- augmenter la biodégradabilité (le rapport DBO_5/DCO) avant un traitement biologique,
- minéraliser les polluants organiques dans le cas d'effluents de forte teneur en DCO (plusieurs g/L).

Au cours de ces deux dernières décennies, de nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés à l'échelle de laboratoire (mécanismes réactionnels, études cinétiques) ou à l'échelle d'unités pilote (études de faisabilité, évaluation technico-économique...). Parmi les divers POA, nous étudierons le procédé chimique (réaction de Fenton), les procédés électrochimiques et photochimiques.

Réactivité du radical hydroxyle

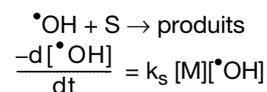
Dans les POA, la dégradation des polluants organiques résulte de processus radicalaires

initiés par une attaque du radical hydroxyle conduisant à la formation de radicaux organiques $\text{R}\bullet$. Ces radicaux vont ensuite participer à des réactions de propagation pour conduire à la formation d'un certain nombre d'intermédiaires réactionnels avant la minéralisation en CO_2 .

Les radicaux hydroxyles sont des oxydants très puissants ; leur pouvoir oxydant très élevé ($E^\circ(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V/NHE}$) leur confère la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques et organométalliques. Ce sont des réactifs peu ou pas sélectifs. Leurs réactions avec la matière organique constituent l'étape d'amorçage d'une dégradation oxydante. Ils réagissent sur les composés organiques et minéraux selon trois modes de réaction (tableau II) :

- arrachement d'un atome d'hydrogène,
- addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique,
- transfert d'électron.

La vitesse de l'étape initiale d'amorçage (correspondant à une réaction entre les radicaux $\bullet\text{OH}$ et le substrat S) est donnée par une loi cinétique du deuxième ordre :



La valeur de la constante cinétique k_s de la réaction entre les radicaux $\bullet\text{OH}$ et la plupart des composés organiques est généralement comprise entre 10^7 et $10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ en

Tableau II - Mode d'action du radical $\bullet\text{OH}$ sur les composés organiques et minéraux (étapes initiales).

Mode de réaction	Exemple	$k \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1})$ [17]
Arrachement d'atome d'hydrogène	$\text{RH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{R}\bullet + \text{H}_2\text{O}$	10^7 - 10^9
Addition sur liaisons non saturées (éthyléniques et aromatiques)	$\text{C}=\text{C} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{C}(\text{OH})-\text{C}\bullet$	10^9 - 10^{10}
Transfert d'électron	$\text{Fe}^{2+} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$7,5 \cdot 10^9$
	$\text{CO}_3^{2-} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{CO}_3\bullet + \text{OH}^-$	$3,9 \cdot 10^8$

minéralisation : il s'agit de réactions catalytiques conduisant à la régénération des ions ferreux et de réactions d'inhibition (ou de compétition) des radicaux $\cdot\text{OH}$. Pour limiter ces réactions, il convient d'optimiser les rapports initiaux $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe(II)}]$ et $[\text{Fe(II)}]/[\text{substrat}]$.

En présence d'un excès de H_2O_2 , les ions ferriques formés par la réaction de Fenton se comportent comme des catalyseurs pour la décomposition de H_2O_2 . En effet dans ce cas, le système $(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+})$ est transformé rapidement en système $(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+})$. La décomposition de H_2O_2 par les ions ferriques catalyse la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ (réactions 2 à 4 du *tableau III*). Mais la régénération catalytique des ions Fe^{2+} n'est pas efficace à cause de la lenteur de ces réactions, ce qui conduit à l'accumulation des ions ferriques, et par conséquent, de boues d'hydroxydes ferriques.

La *figure 2* représente un schéma réactionnel simplifié de la décomposition de H_2O_2 par Fe(II) et Fe(III) [7]. De Laet *et al.* ont montré que la présence d'anions comme des chlorures ou des sulfates en milieu acide diminuait l'efficacité du procédé.

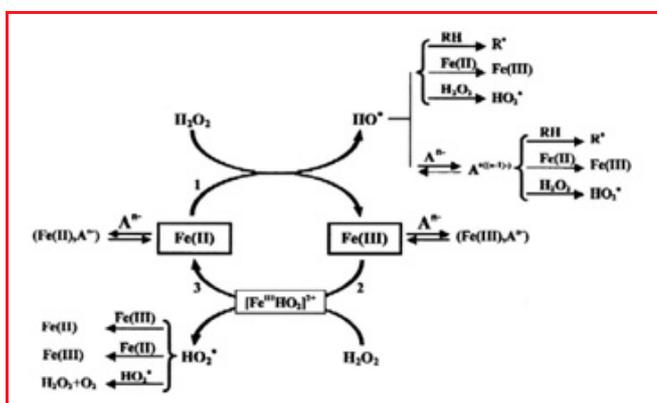


Figure 2 - Schéma réactionnel simplifié du système Fenton (d'après [7] D.R.).

Les anions A^- tels que Cl^- ou SO_4^{2-} jouent un double rôle : complexation des ions ferreux ou ferriques et réaction avec les radicaux $\cdot\text{OH}$.

On peut optimiser la dégradation de polluants en augmentant la concentration initiale des deux réactifs. Mais un grand excès de H_2O_2 ou de Fe(II) peut aussi constituer un facteur limitant puisque ces deux espèces chimiques se comportent comme des pièges à radicaux $\cdot\text{OH}$ (réactions 5, 9 et 10), ce qui diminue le rendement d'oxydation des polluants considérés.

La réaction de Fenton classique reste toujours un procédé de choix dans le traitement des sols et des eaux souterraines pollués pour lesquels les procédés photochimiques ne sont pas adaptés, et la bioremédiation peut être très coûteuse. Les principales limitations du procédé de Fenton sont :

- la nécessité d'opérer à pH acide ($\text{pH} \approx 3$),
- la difficulté d'oxyder certaines classes de composés organiques, ce qui nécessite des doses élevées de réactifs avec comme conséquence une augmentation du coût de fonctionnement,
- la production importante de boues d'hydroxydes ferriques lors de la neutralisation de l'eau avant un traitement biologique.

Ces inconvénients peuvent être surmontés en réalisant la réaction de Fenton soit par voie électrochimique (procédé électro-Fenton), soit par voie photochimique (procédé photo-Fenton).

Procédé électro-Fenton

L'électrochimie offre un moyen formidable pour effectuer la réaction de Fenton de manière efficace, économique et écologique. Il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie. Les deux réactifs de la réaction de Fenton, à savoir H_2O_2 et Fe^{3+} , sont produits *in situ* par électrochimie (*figure 3*). Pour cela, il suffit d'imposer un potentiel de $-0,25 \text{ V/ENH}$ à la cathode d'un réacteur électrochimique après avoir saturé la solution à traiter par l'oxygène de l'air, et d'y introduire une quantité catalytique ($\leq 1 \text{ mM}$) d'un sel de fer(II) ou fer(III).

Ce procédé d'oxydation avancée, qui utilise des radicaux hydroxyles générés électrochimiquement [8] *via* la réaction de Fenton, remplit les conditions requises pour un procédé de dépollution chimique, à savoir :

- permettre une dégradation rapide des polluants organiques tout en évitant la formation de nouvelles espèces toxiques,
- conduire à la minéralisation totale des polluants organiques,
- utiliser une concentration minimum de réactifs chimiques,
- posséder le coût énergétique le plus faible possible.

L'un des avantages majeurs de l'électrochimie est d'assurer une production *in situ* et contrôlée de radicaux hydroxyles sans introduction d'oxydant, ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu, de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement.

Les radicaux hydroxyles formés *in situ* électrochimiquement réagissent avec les composés organiques soit par abstraction d'atome hydrogène, soit par addition électrophile sur les doubles liaisons. Ces réactions constituent l'étape d'amorçage d'une réaction en chaîne radicalaire. Les radicaux formés réagissent ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner des radicaux peroxydes, initiant ainsi une série de réactions d'oxydation pouvant conduire à la minéralisation totale des polluants organiques.

Le suivi des électrolyses par analyse CLHP permet d'évaluer l'évolution de la composition chimique de la solution traitée. La dégradation du polluant de départ en fonction du temps est exponentielle et correspond à une cinétique de pseudo-premier ordre. Dans le cas du bendiocarb par exemple, l'insecticide est totalement dégradé après application d'une charge électrique de 300 coulombs (*figure 4*).

Dans le cas des composés aromatiques, les premiers produits intermédiaires sont des dérivés hydroxylés. Ces

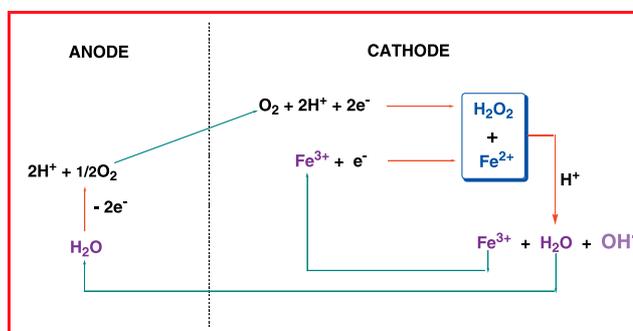


Figure 3 - Schéma de production électrochimique des radicaux hydroxyles.

Une quantité catalytique de l'ordre de 0,1-0,5 mM de sel de Fe^{II} ou Fe^{III} est introduite dans la solution à traiter. Elle est ensuite saturée d'oxygène par barbotage d'air comprimé avant le démarrage du cycle catalytique.

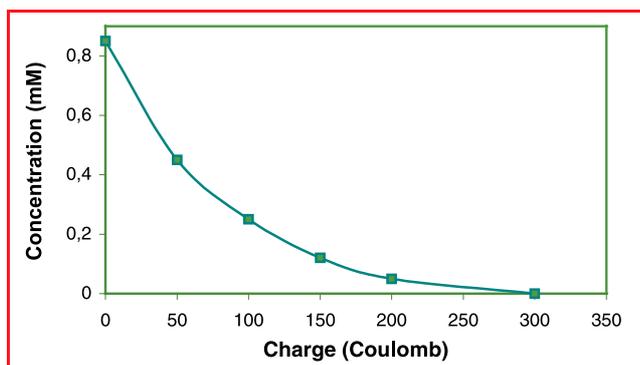


Figure 4 - Évolution de la concentration d'une solution aqueuse d'insecticide « bendiocarb » ($C_0 = 0,85$ mM) en fonction de la charge passée au cours du traitement électro-Fenton.

intermédiaires sont aussi réactifs vis-à-vis des radicaux hydroxyles que la molécule-mère. Par conséquent, ces intermédiaires sont à leur tour attaqués par des radicaux hydroxyles, ce qui conduit finalement à l'ouverture du cycle aromatique (figure 5). On constate dans le cas du p-nitrophénol qu'après application d'une charge de 1 500 C, il ne reste aucun produit aromatique détectable dans la solution [9].

Pour mettre en évidence la minéralisation des solutions traitées, on peut procéder à des analyses supplémentaires telles que la DCO, le COT (« carbone organique total ») ou le suivi de l'évolution des ions minéraux formés lors de la minéralisation. L'évolution du COT (figure 6a) montre une diminution continue et régulière de la matière organique dans la solution aqueuse au cours de l'électrolyse d'une solution d'herbicide 2,4-D [8]. Pour une charge de 1 000 C, le 2,4-D est minéralisé à plus de 85 %. Le suivi de l'évolution de la quantité d'ions minéraux formés constitue une autre preuve de la minéralisation. Dans le cas du pentachlorophénol (figure 6b), la quantité d'ions chlorures libérés est équivalente à la quantité du chlore organique initialement présente dans cette molécule, après le passage de 600 C [10].

Les études effectuées avec divers types de polluants comme les pesticides de la famille des acides chlorophénoxyalcanoïques [11], le bisphénol A [12] et les colorants azoïques [13] donnent des résultats similaires.

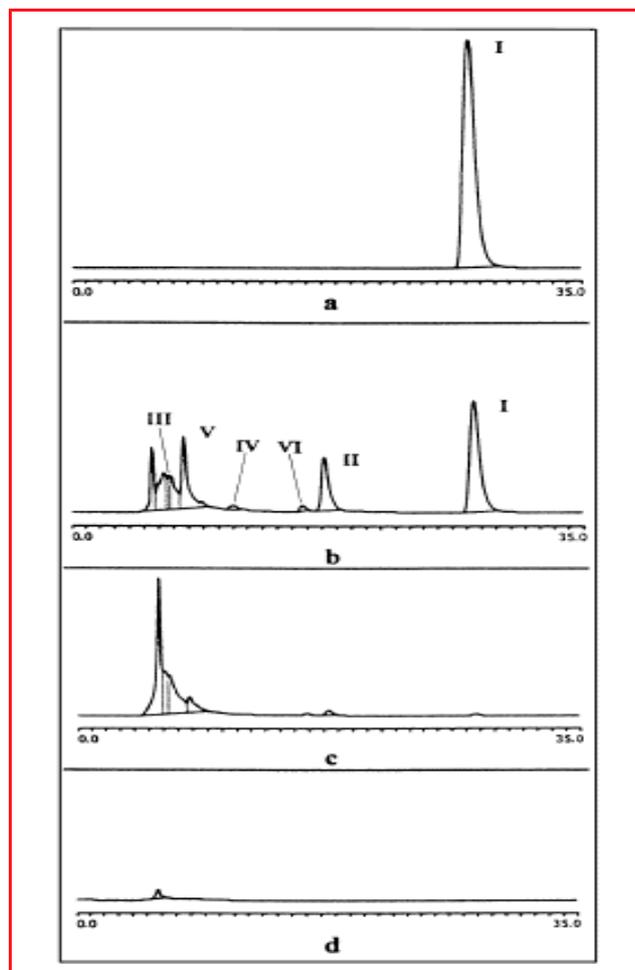


Figure 5 - Suivi chromatographique d'une solution aqueuse de p-nitrophénol ($C_0 = 0,4$ mM, $V = 125$ mL) au cours d'une électrolyse à potentiel contrôlé.

a) 0 C ; b) 400 C ; c) 800 C ; d) 1 500 C.
 Identification des intermédiaires : I : p-nitrophénol ; II : p-nitrocatechol ; III : 1,2,3-trihydroxybenzène ; IV : benzoquinone ; V : hydroquinone ; VI : 3,4,5-trihydroxynitrobenzène.

Procédés photochimiques

Les procédés d'oxydation avancée photochimiques constituent un outil simple, efficace et intéressant sur le

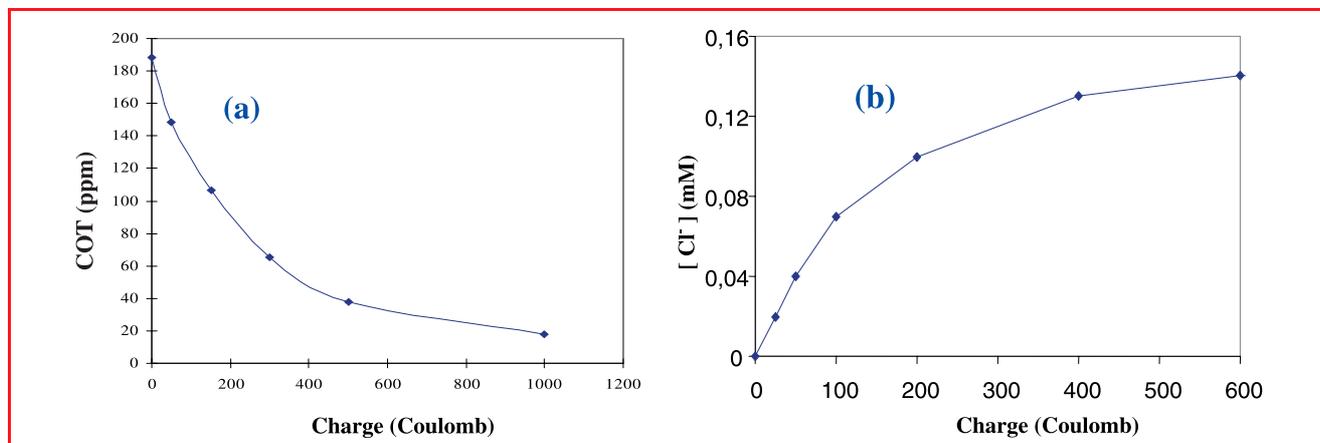


Figure 6 - Suivi de la minéralisation au cours du procédé électro-Fenton.

(a) : évolution du carbone organique total (COT) au cours d'électrolyse d'herbicide 2,4-D ($C_0 = 1$ mM, $V = 125$ mL) ; (b) : formation d'ions chlorures au cours du traitement de pentachlorophénol par le procédé électro-Fenton ($C_0 = 0,03$ mM, $V = 125$ mL).

plan économique et écologique pour éliminer les micropolluants organiques présents dans les eaux naturelles. On distingue trois méthodes photochimiques permettant de photodégrader et éventuellement de minéraliser les polluants organiques.

Photolyse directe

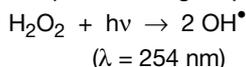
Les réactions photochimiques directes sont initiées par absorption de la lumière ultraviolette (UV) ou visible par le polluant organique (POLL). Bien que le mécanisme photochimique s'avère complexe dans les eaux naturelles et dépende du type de substrat étudié, on peut schématiser de la manière suivante les principales étapes du procédé [14] :



avec $h\nu$: photon ; POLL^* : polluant dans un état électronique excité ; X : solvant, polluant ou autre(s) molécule(s) présente(s) dans la solution. Les photoproduits peuvent être ensuite totalement ou partiellement minéralisés par des réactions d'oxydation.

Photodégradation indirecte (système UV/H₂O₂)

Il s'agit d'un processus photochimique indirect fondé sur la photolyse de H₂O₂ par la lumière UV qui conduit à la formation de radicaux hydroxyles, lesquels réagissent ensuite avec les polluants organiques.



Cette méthode présente plusieurs avantages, tels que l'emploi de H₂O₂ qui est un oxydant puissant, bon marché, facile à utiliser et infiniment soluble dans l'eau, ainsi que l'usage d'un dispositif photochimique simple. De plus, aucun produit ne doit être séparé du milieu réactionnel puisque le réactif en excès (H₂O₂) est transformé rapidement en composés non toxiques. Néanmoins, il existe aussi quelques inconvénients comme le petit coefficient d'absorption molaire de H₂O₂ et la valeur faible du rendement quantique de formation des radicaux OH[•] à 254 nm.

Réaction de photo-Fenton (système UV/H₂O₂/Fe^{III})

La troisième méthode photochimique, également indirecte, est basée sur la réaction de photo-Fenton qui a lieu en présence de H₂O₂ et d'ions Fe³⁺ [15-16] (figure 7).

L'emploi du système UV/H₂O₂/Fe^{III} permet d'augmenter l'efficacité de photodégradation des polluants de manière significative. En effet, la vitesse de production des radicaux

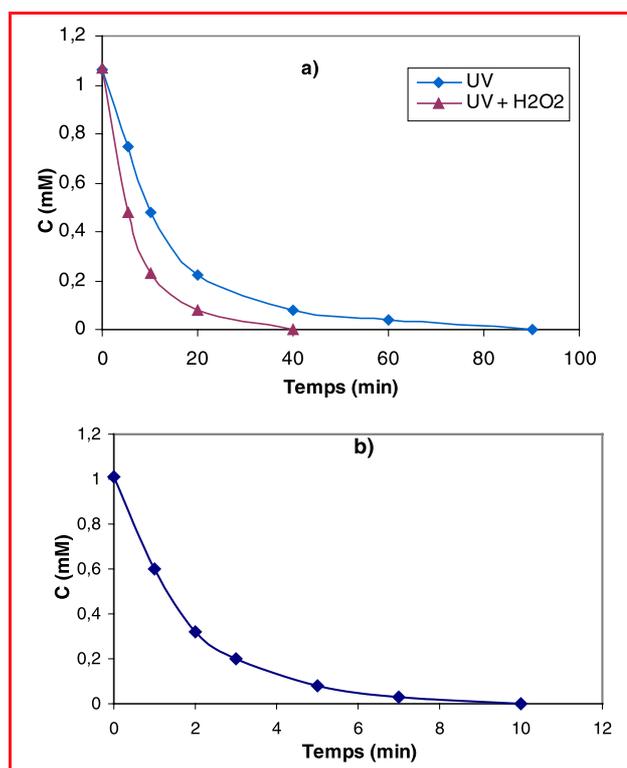


Figure 8 - Exemple de courbes cinétiques de dégradation photochimique pour le MCPP (d'après [16]).

a) UV seul ($C_0 = 1,06 \text{ mM}$) et UV/H₂O₂ ($C_0 = 1,07 \text{ mM}$) ; b) UV/H₂O₂/Fe^{III} ($C_0 = 1,01 \text{ mM}$).

OH[•] est plus élevée car la photolyse d'ions Fe³⁺ produit non seulement des radicaux hydroxyles supplémentaires, mais catalyse aussi la réaction de Fenton. En général, les radicaux OH[•] ainsi formés vont réagir avec les polluants organiques jusqu'à atteindre la minéralisation totale de ceux-ci, dans des conditions opératoires optimales. De plus, la réaction photo-Fenton a l'avantage d'utiliser un oxydant économique et un système catalytique, constituant ainsi un système de décontamination rapide, efficace et propre. En effet, les concentrations de Fe^{III} ajoutées dans l'eau à traiter sont plutôt faibles (dans la gamme des mM), bien au-dessous de la limite minimum admise pour ce polluant inorganique. Enfin, les ions Fe^{II} et Fe^{III} peuvent être facilement éliminés en neutralisant le milieu aqueux traité.

Application à la photodégradation de pesticides

Les méthodes photochimiques ont été appliquées au traitement de plusieurs familles de pesticides présents à l'état de traces dans les eaux [15-16]. La dégradation des pesticides étudiés et la formation et/ou la destruction des photoproduits sont généralement suivies par analyse GLHP. La courbe de dégradation du pesticide initial est une fonction exponentielle du temps et correspond à une cinétique du pseudo-premier ordre. Des exemples de courbes cinétiques obtenues par les méthodes UV, UV/H₂O₂ et photo-Fenton sont présentées dans le cas de l'acide 2-(2-méthyl-4-chlorophénoxy)propionique (MCPP) (figure 8). On constate que la destruction partielle du MCPP (1,07 mM en solution aqueuse) par la méthode UV directe nécessite plus d'une heure et demie d'irradiation, ce qui représente une durée trop longue (figure 8a). Par contre, la méthode UV/H₂O₂

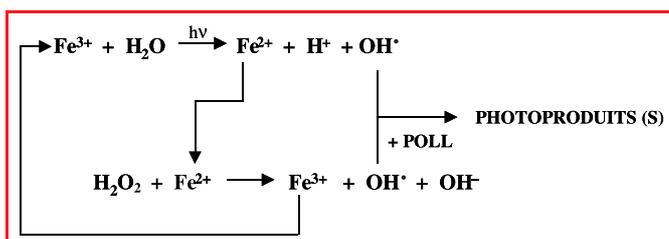


Figure 7 - Schéma réactionnel simplifié du système photo-Fenton.

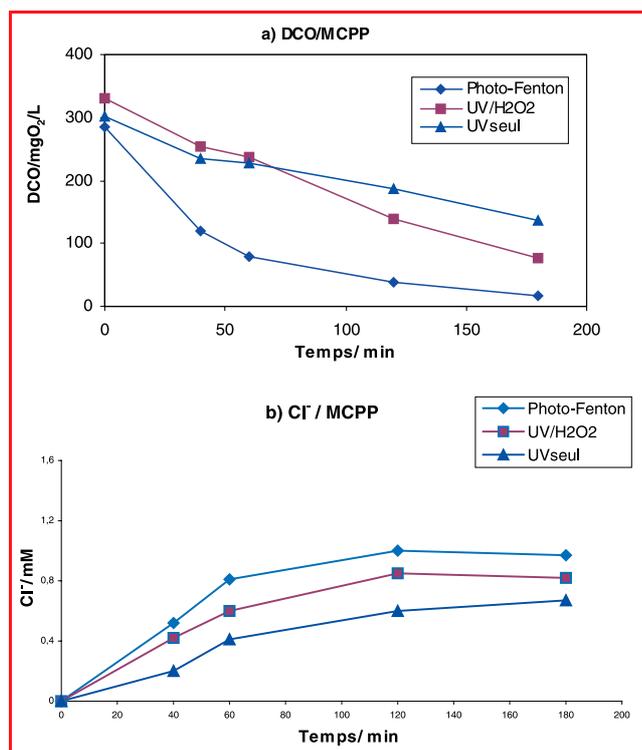


Figure 9 - Minéralisation du MCPP en termes de : a) DCO et b) quantité d'ions chlorures libérés au cours des traitements photochimiques (d'après [16]).

indirecte permet de réduire le temps de dégradation à 40 min. Enfin, l'emploi de la méthode photo-Fenton conduit à dégrader totalement le MCPP en moins de 10 min (figure 8b). Des résultats analogues ont été obtenus dans le cas de la photodégradation d'autres acides chlorophénoxyalcanoïques et de divers pesticides aromatiques [15-16].

En général, dans la dégradation photochimique indirecte de ces pesticides, les premiers produits intermédiaires formés sont des dérivés aromatiques hydroxylés qui sont aussi fortement réactifs vis-à-vis des radicaux OH[•] que la molécule initiale. Il en résulte une attaque des intermédiaires par les radicaux hydroxyles et une ouverture du cycle aromatique. Des analyses basées sur la mesure de la DCO et le dosage des ions minéraux formés au cours du traitement photochimique permettent de confirmer la minéralisation des solutions traitées. Ainsi, la mesure de la DCO dans le cas du traitement photochimique du MCPP montre que, respectivement, 69 %, 79 % et 96 % de matière organique sont éliminés par les méthodes UV directe, UV/H₂O₂ et photo-Fenton (figure 9a). Le dosage des ions chlorures formés au cours du traitement complète l'étude de la minéralisation. A la fin du traitement par le procédé photo-Fenton, la concentration des ions chlorures dans le milieu réactionnel a une valeur d'environ 1 mmol/L, ce qui correspond à une minéralisation quasi-quantitative des atomes de chlore des molécules de MCPP (figure 9b).

Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible d'appliquer les réactions électro-Fenton et photo-Fenton à la remédiation d'eaux naturelles contenant des concentrations millimolaires

de polluants organiques persistants et toxiques, tels que les pesticides, les phénols...

La réaction des radicaux hydroxyles sur les molécules organiques étant une réaction non sélective, les procédés électro-Fenton et photo-Fenton peuvent être, en principe, généralisés à tous les types de polluants organiques. La dégradation est rapide et efficace. Les intermédiaires formés réagissent à leur tour avec les radicaux hydroxyles. La minéralisation est presque totale dans tous les cas étudiés (sauf l'atrazine), indépendamment de la structure moléculaire des polluants en question. Les procédés électro-Fenton et photo-Fenton semblent donc être capables d'offrir une solution appropriée aux traitements des effluents industriels ou agricoles contenant des micropolluants organiques en forte concentration. Ces procédés peuvent être facilement couplés avec d'autres POA, tels que la sono-chimie (ultrasons), ou avec les traitements biologiques, ce qui permet d'envisager l'amélioration de leur efficacité et de leur rapidité.

Références

- [1] Les pesticides dans les eaux, bilan 1997-1998, Rapport de l'IFEN dans la collection *Études et travaux*, 3^e trimestre 2000, 29.
- [2] La ruée vers l'eau, Manière de voir n° 65, *Le Monde diplomatique*, sept.-oct. 2002.
- [3] Hanna K., Chiron S., Oturan M.A., *Environ. Sci. Technol.* (soumis).
- [4] Boye B., Brillas B., Dieng M.M., *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 540, p. 25.
- [5] Fenton H.J.F., *J. Chem. Soc.*, 1894, 65, p. 8234.
- [6] Chamarro M., Marco A., Espuglas S., *Water Res.*, 2001, 35, p. 1047.
- [7] De Laat J., Le Truong G., Legube B., *Chemosphere*, 2004, 55, p. 715.
- [8] Oturan M.A., *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 30, p. 477.
- [9] Oturan M.A., Peiroten J.L., Chartrin P., Acher A.J., *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34, p. 3474.
- [10] Oturan M.A., Oturan N., Claude C., Trevin S., *J. Electroanal. Chem.*, 2001, 507, p. 96.
- [11] Oturan M.A., Aaron J.-J., Oturan N., Pinson J., *Pestic. Sci.*, 1999, 55, p. 558.
- [12] Güzmen B., Oturan M.A., Oturan N., Erbatur O., *Environ. Sci. Technol.*, 2003, p. 3716.
- [13] Guivarch E., Trévin S., Lahitte C., Oturan M.A., *Environ. Chem. Lett.*, 2003, 1, p.39.
- [14] Méallier P., *Environmental Photochemistry*, P. Boule (éd.), Springer, 1999, p. 241.
- [15] Aaron J.-J., Oturan M.A., *Turk. J. Chem.*, 2001, 25, p. 509.
- [16] Fdil F., Aaron J.-J., Oturan N., Chaouch A., Oturan M.A., *Rev. Sci. Eau*, 2003, 16, p. 123.
- [17] Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, 17, p. 513.
- [18] De Laat J., Gallard H., *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, p. 2726.



M.A. Oturan

Mehmet A. Oturan

est professeur au Laboratoire des géomatériaux de l'Université de Marne-la-Vallée¹.

Nihal Oturan

est ingénier de recherches².



N. Oturan



J.-J. Aaron

Jean-Jacques Aaron

est professeur des universités. Il est responsable du DESS « procédés pour la qualité de l'environnement » à l'université Marne-la-Vallée et dirige un groupe de recherche au Laboratoire ITODYS³, Université Paris 7.

¹ Laboratoire des géomatériaux – FRE 2455, Université de Marne-la-Vallée, 5 bd Descartes, Champs-sur-Marne, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 02. Tél. : 01 49 32 90 65.

² Courriel : oturan@univ-mlv.fr
Tél. : 01 49 32 90 58.

³ Courriel : noturan@univ-mlv.fr

ITODYS, associé au CNRS UMR 70-86, Université Paris 7 Denis Diderot, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris.
Tél. : 01 44 27 69 62.

Courriel : aaron@paris7.jussieu.fr

Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire ?

Application du procédé électro-Fenton

Élodie Guivarch et Mehmet A. Oturan

Résumé Les étapes de teinture et de confection des processus de fabrication de textile sont reconnues pour générer beaucoup de déchets organiques. Ces effluents sont saturés en colorants et présentent de forts taux de DCO (demande chimique en oxygène), ce qui pose un double problème environnemental sur le plan esthétique et toxicologique. Parmi les colorants synthétiques couramment employés, un certain nombre d'entre eux ont été identifiés, ainsi que leurs précurseurs et leurs métabolites comme étant fortement cancérigènes. Les techniques traditionnellement employées pour le traitement de ce type d'effluents s'avèrent relativement inefficaces en raison de la nature réfractaire des colorants. Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée ont déjà prouvé leur efficacité et semblent constituer une alternative adaptée à la décoloration et à la minéralisation des colorants synthétiques organiques.

Mots-clés Colorants, procédé électro-Fenton, radicaux hydroxyle, méthyle orange, vert de malachite.

Abstract **The problem of the contamination of waters by synthetic dyes: how to destroy them? Application of the electro-Fenton process**

Dyeing and finishing are known to generate many organic wastes during the textile manufacturing processes. These effluents are saturated with synthetic dyes and present generally high COD values, which poses a double environmental problem from the aesthetic and toxicological standpoint. Some of these dyes, including their precursors and metabolites, are known to be highly carcinogenic. The processing techniques traditionally employed on this type of effluents are relatively ineffective because of the refractory nature of dyes. The electrochemical advanced oxidation processes have already demonstrated their efficiency and seem to constitute an adapted alternative for the decolorization and mineralization of synthetic organic dyes.

Keywords Dyes, electro-Fenton process, hydroxyl radicals, methyl-orange, malachite green.

De nos jours, les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale de colorants synthétiques organiques est estimée à 700 000 tonnes, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [1-2]. Ces rejets organiques posent un problème environnemental double, d'un point de vue esthétique (détection de coloration à partir de 0,005 mg/L [3]) et sur le plan de leur toxicité potentielle. La nature xénobiotique des colorants les rend persistants dans l'environnement et réfractaires aux dégradations dans le milieu naturel où ils peuvent séjourner pendant des années.

Aujourd'hui, les réglementations environnementales sur les rejets industriels se font plus strictes et plus spécifiques et contraignent les industriels à traiter leurs rejets avant déversement dans le milieu naturel. Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée offrent des approches prometteuses pour le traitement des effluents chargés de micropolluants organiques. Ces procédés présentent l'avantage de ne pas être spécifiques au traitement d'une famille chimique

de composés, d'avoir moins d'effets nocifs que les techniques classiques de dépollution, de ne pas nécessiter l'ajout de réactifs chimiques et d'être parfaitement intégrés à la protection de l'environnement avec peu ou pas de production de déchets.

Les colorants azoïque et triphénylméthane

De manière générale, les colorants synthétiques sont des molécules comprenant un assemblage de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, etc.), de groupes chromophores et auxochromes dont les principaux sont regroupés dans le *tableau 1*.

Cette étude est concentrée particulièrement sur deux grandes familles de colorants : les azoïques et les triphénylméthanes. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes, que sur celui de la multiplicité des structures étudiées [4]. Ces structures qui reposent sur le squelette de l'azobenzène sont des systèmes aromatiques ou

Tableau I - Principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants synthétiques.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (> C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Groupes insaturés	

pseudo-aromatiques substitués, liés par un groupe chromophore azo (-N=N-). Quant aux colorants triphénylméthanés, ils représentent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, la majorité ayant été découverte au début du XX^e siècle. Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane dans lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles mono- ou polysubstitués.

Pourquoi un déchet textile est-il dangereux ?

Les dangers évidents

• Eutrophisation

Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux constituent des substances nutritives pour les micro-organismes. Introduits en quantité importante, ils provoquent une prolifération anarchique d'algues dans les rivières et les eaux stagnantes qui se traduit par un appauvrissement en oxygène du fait de l'inhibition de la photosynthèse en profondeur.

• Sous-oxygénation

La consommation massive d'oxygène par les bactéries aérobies lors de l'apport de charges importantes de matière organique entraîne des problèmes de sous-oxygénation du milieu aquatique conduisant à la mort par asphyxie de la faune aquatique [5].

Les dangers à long terme

• Persistance

En raison de leur usage spécifique, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères de stabilité qui en font des composés réfractaires aux dégradations biologiques naturelles.

• Bio-accumulation

L'enrichissement successif en polluants toxiques non dégradables d'un membre de la chaîne alimentaire à un autre par bio-accumulation entraîne une augmentation des concentrations en polluants jusqu'à des valeurs particulièrement élevées, voire dangereuses chez le dernier consommateur.

• Effet cancérigène

Les colorants peuvent se décomposer en d'autres xénobiotiques plus toxiques sous l'action des micro-organismes : des amines cancérigènes par rupture de la liaison azo chez les azoïques [6] ou des leuco dérivés pour les triphénylméthanés [7].

Pourquoi s'orienter vers un procédé d'oxydation avancée ?

Le traitement des rejets de colorants peut se faire par le biais de plusieurs procédés : coagulation/floculation suivi d'une filtration, oxydation chimique, adsorption sur charbon actif et traitements biologiques. Dans le *tableau II* sont regroupés les avantages et les inconvénients principaux des procédés classiques utilisés pour le traitement des colorants.

De l'étude des divers moyens de traitement présentés, il ressort qu'aucun n'est adapté aux colorants synthétiques. En revanche, de nombreuses études ont démontré l'efficacité des procédés d'oxydation avancée (POA) pour la réduction de la couleur et l'abatement du contenu organique des effluents [8-9]. Les POA sont des techniques basées sur l'emploi d'intermédiaires radicalaires hautement réactifs, particulièrement le radical hydroxyle à température ambiante, comme moyen de traitement. Leur avantage inhérent est leur compatibilité avec l'environnement, dû principalement au radical HO[•] considéré comme un réactif « propre ». Le développement des POA permet de tirer avantage de la rapidité de réactions des radicaux hydroxyles avec la plupart des molécules organiques (10⁹-10¹⁰ L.mol⁻¹.s⁻¹) [10], avec des temps de demi-vie présumés inférieurs à la nanoseconde, ainsi que de leur non-sélectivité. En plus de leur très grande réactivité, ces radicaux ont un pouvoir oxydant extrêmement élevé (E°(HO[•]/H₂O) = 2,8 V/ENH à 25 °C). Ils peuvent réagir avec les molécules organiques selon trois mécanismes principaux [11] :

- addition sur liaison insaturée,
- abstraction d'un atome d'hydrogène,
- transfert électronique.

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée présentent l'avantage par rapport aux autres POA de ne pas nécessiter de réactifs chimiques puisque ceux-ci sont

Glossaire

Auxochrome

Groupement comportant un (ou des) hétéroatome(s) provoquant le déplacement d'une bande d'absorption UV-visible.

Chromophore

Groupement insaturé produisant une bande d'absorption UV-visible.

DCO (demande chimique en oxygène)

Quantité d'oxygène consommée par les matières organiques existantes dans les eaux naturelles ou résiduaires, dans des conditions opératoires définies.

Eutrophisation

Enrichissement de l'eau en éléments nutritifs, qui entraîne une perturbation indésirable de l'équilibre des organismes présents dans l'eau et une dégradation de la qualité de l'eau en question.

Minéralisation

Oxydation de composés organiques jusqu'au stade ultime, conduisant à la formation de composés minéraux tels que CO₂, H₂O, NH₄⁺, NO₃⁻, H₂S et PO₄³⁻.

POA (procédé d'oxydation avancée)

Procédé mettant en jeu des espèces oxydantes (O₃, H₂O₂, OH[•]...) comme moyen de traitement.

Radical libre

Atome ou molécule dont une orbitale au moins contient un électron non apparié.

Xénobiotique

Substances étrangères dans un système biologique et pratiquement pas dégradables.

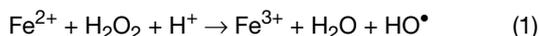
Tableau II - Technologies de traitement mises en œuvre pour les colorants synthétiques.

Technologie	Avantages	Inconvénients
Coagulation/floculation	<ul style="list-style-type: none"> • Équipement simple • Décoloration relativement rapide • Réduction significative de la DCO 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite des produits chimiques • Fonctionnement onéreux • Agents non réutilisables • Formation de boue
Filtration sur membranes	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisation simple et rapide • Pas de produits chimiques • Faible besoin énergétique • Réduction significative de la couleur 	<ul style="list-style-type: none"> • Investissement élevé • Traitement spécifique à certains types d'effluents • Retraitement du concentré nécessaire avant décharge • Encrassement rapide des membranes
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction efficace de la couleur • Simple 	<ul style="list-style-type: none"> • Investissement élevé • Lent • Régénération coûteuse • Nécessite plusieurs types d'adsorbants
Oxydation chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement de gros volumes • Opération simple • Réduction efficace de la couleur • Destruction effective des composés organiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Investissements et fonctionnement très coûteux • Efficacité limitée pour certains colorants • Produits d'oxydation inconnus • Production de boue
Traitement biologique	<ul style="list-style-type: none"> • Approprié pour les colorants insolubles • Réduction de la couleur 	<ul style="list-style-type: none"> • Spécifique à certains colorants • Beaucoup de produits toxiques non dégradés • Fortes consommations énergétiques • Produits de dégradation inconnus • Formation de boue

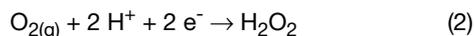
formés directement dans le milieu réactionnel, ce qui réduit les coûts de fonctionnement. L'électro-oxydation indirecte la plus répandue est basée sur la production du réactif de Fenton (Fe^{2+} , H_2O_2) par voie électrochimique ; il s'agit du procédé électro-Fenton.

Procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton est basé sur la production *in situ* en milieu aqueux des radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton :



Le couplage de la réaction de Fenton avec l'électrochimie permet d'approvisionner en continu le milieu en réactif de Fenton (H_2O_2 , Fe^{2+}) par réduction cathodique de O_2 (2) et de fer ferrique (3) :



La solution contenant des polluants organiques est continuellement approvisionnée en radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton assistée électrochimiquement par la mise en place d'un cycle catalytique entre les réactions 1, 2 et 3 [12-13].

Le traitement d'une solution par le procédé électro-Fenton consiste en une simple addition d'une quantité catalytique de fer ferrique dans un milieu saturé en dioxygène fourni par de l'air comprimé. L'application d'un faible potentiel (-0,25 V/ENH) à la cathode ou d'un courant cathodique entre les électrodes de travail et auxiliaire permet de déclencher le cycle catalytique conduisant à la production des radicaux hydroxyles. Ces radicaux sont responsables de la destruction des polluants

organiques et de la détoxication de la solution. L'emploi de très peu de réactifs rend ce procédé attractif comme moyen de traitement des colorants synthétiques organiques, tant sur le plan financier que sur celui de l'efficacité.

En effet, l'efficacité du procédé électro-Fenton pour l'oxydation de composés organiques toxiques tels que les chlorophénols, les produits phytosanitaires (insecticides, herbicides, fongicides), les polluants industriels (nitrophénols), les colorants azoïques... a déjà été vérifiée dans de nombreuses études [14-20].

Décoloration des solutions aqueuses de colorants

Le procédé électro-Fenton a été appliqué au traitement de deux colorants de structures chimiques différentes, à savoir le méthyle orange (azoïque) et le vert de malachite (triphenylméthane). Pour étudier la cinétique de dégradation, les solutions aqueuses des colorants ont été électrolysées à courant constant et leurs concentrations suivies par chromatographie liquide haute performance (CLHP) (figure 1).

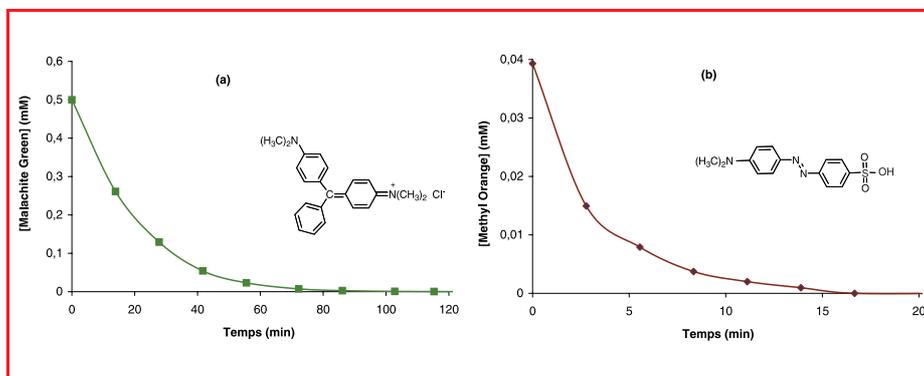


Figure 1 - Cinétique de dégradation du méthyle orange (a) et du vert de malachite (b) par procédé électro-Fenton. Électrolyse à courant contrôlé ($I = 60 \text{ mA}$), en milieu acide ($\text{pH} = 3$) et en présence de Fe^{III} (0,5 mM).

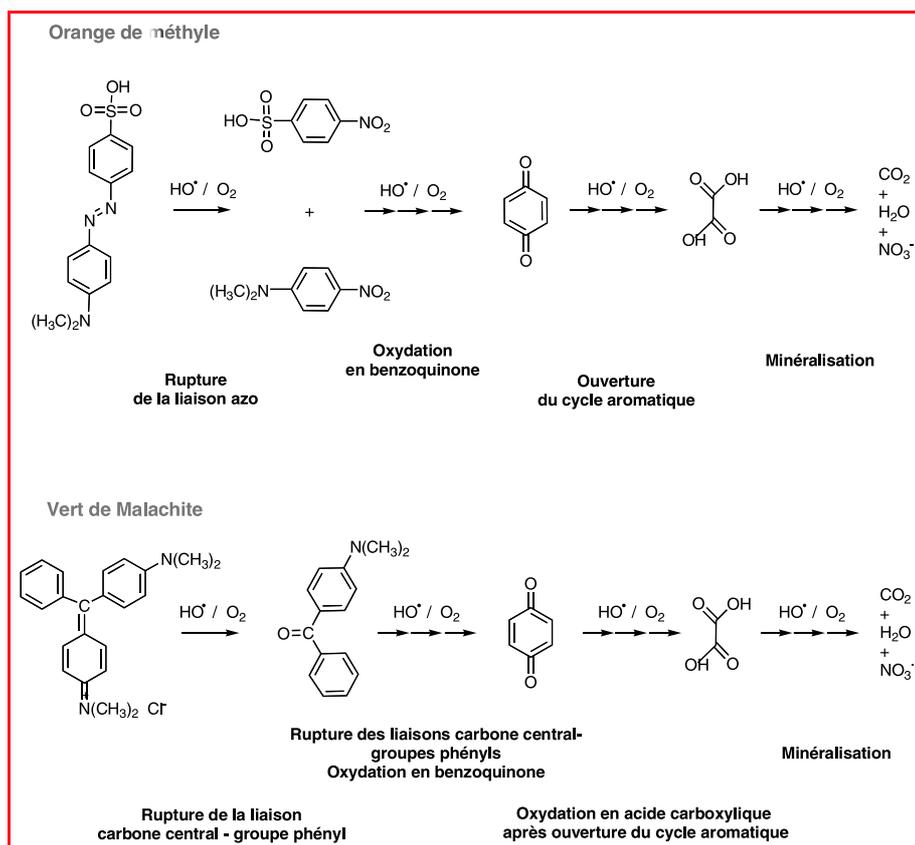


Figure 2 - Schéma simplifié de minéralisation du méthyle orange (azoïque) et du vert de malachite (triphénylméthane) par des radicaux hydroxyyles.

On peut constater la disparition rapide des deux colorants en employant un faible courant d'électrolyse (60 mA).

L'étude cinétique indique que la réaction d'hydroxylation des molécules de colorants par les radicaux hydroxyyles suit une loi cinétique de pseudo-premier ordre :

$$d[\text{colorant}]/dt = -k[\text{colorant}][\text{HO}^\bullet]$$

L'électrolyse étant effectuée à courant constant, la vitesse de production des radicaux hydroxyyles est également constante. Puisque les radicaux hydroxyyles sont des espèces très réactives, on peut appliquer l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire :

$$v = d[\text{colorant}]/dt = -k_{\text{app}}[\text{colorant}]$$

avec $k_{\text{app}} = k[\text{HO}^\bullet]$, où k est la constante de vitesse absolue ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) de la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyyles. Les constantes de vitesse apparentes sont de $0,25 \text{ min}^{-1}$ pour le méthyle orange et $0,062 \text{ min}^{-1}$ pour le vert de malachite. La décoloration de la solution, associée à la disparition des colorants, peut s'expliquer par la perte des groupes chromophores des molécules sous l'action oxydante des radicaux HO^\bullet et de O_2 .

Minéralisation des colorants

La décoloration des effluents est une phase importante du traitement

par le procédé électro-Fenton, mais l'intérêt principal réside dans la capacité de ce procédé à minéraliser la matière organique présente dans la solution. La DCO (demande chimique en oxygène) permet de caractériser la pollution globale d'une eau par la matière organique. L'oxydation de la matière organique en composés minéraux au cours de l'électrolyse par des radicaux hydroxyyles combinés avec le dioxygène permet de réduire la DCO de la solution. Dans une première étape, ces radicaux s'attaquent aux groupes chromophores des colorants dont la densité électronique est la plus forte, ce qui se traduit par une décoloration progressive de la solution. Pour le méthyle orange, cette attaque passe par la rupture de la liaison azo, alors qu'elle conduit à la rupture de la liaison carbone central-groupe phényle substitué dans le cas du vert de malachite. L'addition des radicaux HO^\bullet sur le noyau aromatique substitué conduit à la formation de radicaux cyclohexadiényle [17]. En présence de dioxygène, l'oxydation de ces radicaux entraîne la formation de dérivés hydroxylés comme intermédiaires dominants. Ces composés seront à leur tour oxydés pour produire des hydroquinones et quinones [18]. Une fois le squelette aromatique fragilisé par l'oxydation successive des radicaux HO^\bullet et O_2 , il laisse la place à des composés aliphatiques dont l'ultime transformation aboutira

à une minéralisation complète (figure 2).

L'évolution des mesures de DCO traduit les transformations des composés de départ en produits intermédiaires. La figure 3 met en évidence l'abatement de la DCO et indique une progression de la minéralisation avec le temps d'électrolyse pour le méthyle orange et le vert de malachite. Le fait que la vitesse de minéralisation soit plus rapide en début qu'en fin d'électrolyse peut être attribué à l'oxydation plus facile des composés aromatiques substitués comportant un grand nombre de liaisons insaturées que des composés aliphatiques possédant de petites chaînes hydrocarbonées. Pourtant, la minéralisation est quasi complète puisque les taux de minéralisation atteignent respectivement 92 et 95,5 % pour le méthyle orange et le vert de malachite. Les acides carboxyliques, non toxiques pour l'Homme et biodégradables, représentent la part de matière organique la plus

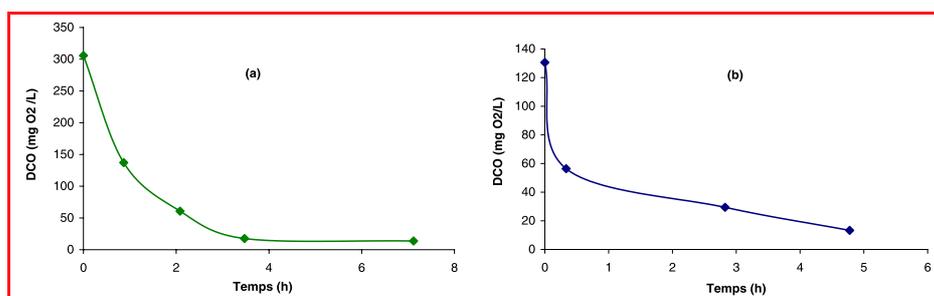


Figure 3 - Évolution de la DCO (demande chimique en oxygène) (a) du méthyle orange ($I = 100 \text{ mA}$) et (b) du vert de malachite ($I = 400 \text{ mA}$) par procédé électro-Fenton, en milieu acide ($\text{pH} = 3$) en présence de Fe^{III} (0,5 mM).

difficilement oxydable par ce procédé. Néanmoins, la minéralisation peut être achevée en combinant le procédé à un traitement biologique.

Conclusion

Le procédé électro-Fenton s'avère un outil novateur sur le plan de la protection de l'environnement car il ne génère pratiquement pas de résidus de traitement autres que de l'eau, le dioxyde de carbone, des ions minéraux (nitrates exclusivement) et des acides carboxyliques. Cette étude a montré la portée de ce procédé quant à son application au traitement de colorants synthétiques organiques. Les résultats obtenus pour les deux familles de colorants étudiées laissent présager que le procédé électro-Fenton pourrait s'appliquer à différentes familles chimiques de colorants et permettre ainsi la réduction de couleur et la détoxification d'effluents textiles de composition complexe et variable.

Références

- [1] Zollinger H., *Colour chemistry-Synthesis, Properties of organic dyes and pigments*, VCH Publishers, New York, 1987.
- [2] Cooper P., *Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists*, Aden Press, Oxford, Royaume-Uni, 1995.
- [3] Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G., *JSDC*, 1998, 114, p. 38.
- [4] Danish Environmental Protection Agency, *Azocolorants in textiles and toys, Environmental and Health Assessment*, 2001.
- [5] Servais P., *La matière organique dans les milieux naturels*, C. Le Coz, B. Tassin, D. Thévenot (éds), Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 1999, p. 49.
- [6] Brown M.A., Devito S.C., *Critical Review Environ. Sci. Technol.*, 1993, 12 (3), p. 405.
- [7] Culp S.J., Beland F.A., Heflich R.H., Benson R.W., Blankenship L.R., Webb P.J., Mellick P.W., Trotter R.W., Shelton S.D., Greenlees K.J., Manjanatha M.G., *Mutation Research*, 2002, 506-507, p. 55.
- [8] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., *Chem. Rev.*, 1993, 93, p. 671.
- [9] Marechal M.L., Slokar Y.M., Taufer T., *Dyes Pigments*, 1997, 33, p. 281.
- [10] Buxton G.U., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, 17 (2), p. 513.
- [11] Oturan M.A., Oturan N., Aaron J.-J., *L'Act. Chim.*, 2004, 277-278, p. 57.
- [12] Do J.S., Chen C.P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33 (2), p. 387.
- [13] Oturan M.A., *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 30 (4), p. 475.
- [14] Haeg W.R., Yao C.C.D., *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, p. 1005.
- [15] Spadaro J.T., Lorne I., Renganathan V., *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, p. 1389.
- [16] Oturan M.A., Aaron J.-J., Oturan N., Pinson J., *Pestic. Sci.*, 1999, 55, p. 558.
- [17] Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trévin S., *J. electroanal. Chem.*, 2001, 507, p. 96.
- [18] Guivarch E., Trévin S., Lahitte C., Oturan M.A., *Environ. Chem. Lett.*, 2003, 1, p. 39.
- [19] Guivarch E., Oturan N., Oturan M.A., *Environ. Chem. Lett.*, 2003, 1, p. 165.
- [20] Gözmen B., Oturan M.A., Oturan N., Erbaturo O., *Env. Sci. Technol.*, 2003, 37, p. 3716.



E. Guivarch

Élodie Guivarch

est doctorante au Laboratoire des géomatériaux de l'Université de Marne-la-Vallée*.

Mehmet A. Oturan**

y est professeur.



M.A. Oturan

* Laboratoire des géomatériaux, CNRS FRE 2455, Université de Marne-la-Vallée, 5 boulevard Descartes, Champs-sur-Marne, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 2.

Tél. : 01 49 32 90 58. Fax : 01 49 32 91 37.

Courriel : guivarch@univ-mlv.fr

** Tél. : 01 49 32 90 65. Fax : 01 49 32 91 37.

Courriel : oturan@univ-mlv.fr

<http://www.univ-mlv.fr/environnement>



EDIF
PUBLICATION
RÉGIE PUBLICITAIRE
ÉDITION
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions **D'Île de France**

Expérience,
la différence

www.edif.fr

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles,...

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

Régisseur exclusif
de la Revue
l'Actualité Chimique

Editions D'Île de France
102, avenue Georges Clemenceau • 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00
e-mail : edition@edif.fr

Aller jusqu'au bout de la dépollution

Le traitement ultime des déchets toxiques

Philippe Pichat

Résumé Les déchets ultimes, c'est-à-dire non valorisables dans les conditions techniques et économiques actuelles, ont besoin de bénéficier d'un procédé de solidification-stabilisation-stockage pour que l'environnement soit protégé. Les plus grandes précautions basées sur l'expérience des activités de bâtiments et travaux publics (BTP) doivent entourer leur valorisation éventuelle.

Mots-clés **Solidification, stabilisation, stockage, déchet ultime.**

Abstract **Go toward complete depollution. The ultimate treatment of toxic wastes**

In order to prevent the degradation of the quality of the environment, surface and ground water, a process of stabilisation, solidification and storage has been developed to treat the ultimate wastes. The know-how of construction and civil engineering activities needs to be used to evaluate their recycling and possible valorisation.

Keywords **Solidification, stabilisation, storage, ultimate waste.**

Notre « biosphère » est une enveloppe mince de quelques kilomètres qui abrite des écosystèmes (océans, rivières, pâturages, forêts...) en équilibre fragile ; on ne peut envisager un développement durable que dans la mesure où ces écosystèmes ne sont pas sensiblement perturbés par des rejets inconsiderés de déchets toxiques susceptibles de créer une pollution, c'est-à-dire la destruction des cycles biologiques. On distingue, selon leur degré de traitement, les déchets primaires et les déchets secondaires qui, épurés, créent des « déchets de déchets ». Les déchets ultimes sont ceux qui dans les conditions techniques et économiques actuelles ne peuvent pas être valorisés. Il est clair que lorsque le cours d'une matière première monte (par exemple, celui du chrome), des déchets ultimes peuvent alors trouver un client, sinon ils doivent bénéficier d'un procédé de **solidification-stabilisation-stockage (P3S)**, faits qui sont résumés dans le schéma 1.

Lorsque les résidus d'épuration ne sont pas soumis à un traitement idoine, ils donnent lieu à un transfert de pollution. On aura dépensé beaucoup d'énergie pour un résultat incomplet et discutable.

Le cas des résidus d'épuration des fumées (REF) est particulièrement étudié compte tenu de la croissance en demande d'énergie électrique et du développement de l'incinération liée à celui de l'urbanisation (voir tableau I).

Les P3S

Les résidus d'épuration des fumées (REF) ne sont sous une forme stable dans l'atmosphère terrestre que s'ils sont constitués d'éléments chimiques sous une forme oxydée – ce qui n'est pas le cas par exemple des imbrûlés dans les REF –, mais cette condition nécessaire n'est pas suffisante. De plus, ils peuvent être très solubles dans l'eau compte tenu de leur teneur en CaCl_2 , NaCl ... La complète solubilité sera d'autant plus facilement atteinte que ces résidus

seront constitués de particules plus petites. Dans la figure 1, la courbe obtenue avec un granulomètre à laser CILAS 1064 montre la composition granulométrique d'un résidu d'épuration des fumées de déchets industriels (REFIDI).

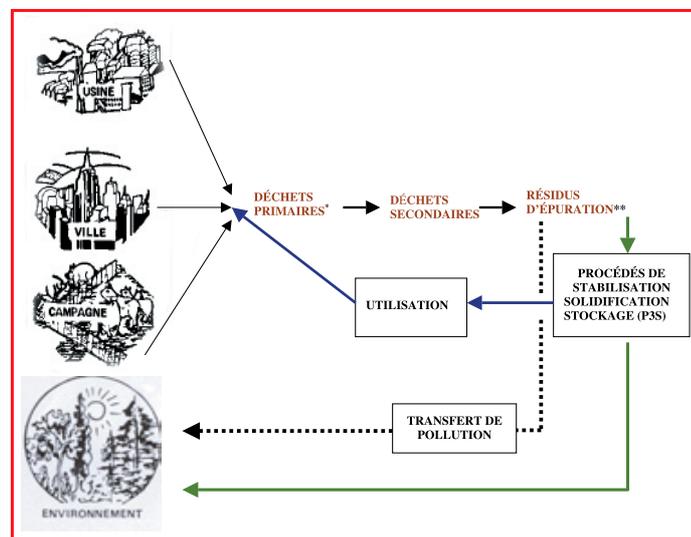


Schéma 1.

*Effluents liquides, gazeux, solides.

**Par exemple, résidus d'épuration des fumées (REF) de combustion de centrales thermiques, d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM), de déchets industriels (REFIDI) dont les principales propriétés sont résumées dans le tableau I.

Glossaire

REF : résidus d'épuration des fumées.

REFIDI : résidus d'épuration des fumées de déchets industriels.

REFIOM : résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères.

Tableau I - Propriétés physico-chimiques de déchets de combustion.

*principalement sels ;

**25 % libres sous forme de CaO ;

***AFNOR NF X 31-210, méthode proche de la future méthode de la Communauté européenne.

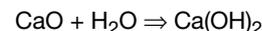
%	Combustion de charbon		Combustion de résidus		
	Cendres volantes	Cendres volantes	Cendres volantes	Résidus d'épuration	Résidus d'épuration
	silico-alumineuses	sulfo-calciques		calciques	sodiques
SiO ₂	48 - 52	21 - 32	< 20	< 4	< 2
Al ₂ O ₃	25 - 30	10 - 16	< 14	< 2	< 1
Fe ₂ O ₃	8 - 2	5 - 7	< 2	< 1	< 1
CaO	1,8 - 3	35 - 48**	< 20	* 10 - 30	< 2
MgO	2 - 3,2	traces - 2	< 3	* < 2	< 1
K ₂ O	3 - 4,5	traces - 2	* < 4	* < 3	< 3
Na ₂ O	3,5 - 4,2	traces - 2	* < 9	* < 7	< 45
SO ₃	0,1 - 0,6	6 - 10	* < 3	* < 12	< 10
Cl	traces	traces	* < 10	* < 30	* < 40
Imbrûlés	< 5	< 5	< 5	< 2	< 2
Métal lourd	< 1	< 2	< 5	< 3	< 3
Fraction soluble***	< 2	< 6	10 << 20	40 << 50	60 << 80

De plus, ils peuvent aboutir à la formation d'un produit cellulaire ou désintégrer le matériau initial compte tenu des fortes pressions produites.

• *Formation de composés expansifs*

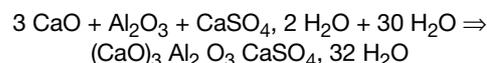
Exemples :

*Les hydroxydes de calcium et de magnésium :



La réaction est utilisée industriellement en techniques de démolition en milieu urbain.

*Il se forme des hydroxydes tels que les aluminates, les ferrites hydratés comme le sulfoaluminat de calcium (ettringite) (CaO)₃ Al₂O₃, CaSO₄, 32 H₂O, avec une augmentation de volume de 400 % et des pressions de plusieurs dizaines de tonnes. La réaction peut s'écrire (d'après [2]) :



• *Formation de composés oxydés et hydratés à partir des particules de fer avec des augmentations de volume de l'ordre de 300 %*

Pour inhiber ces réactions, l'eau libre du site de stockage doit être fixée et les résidus eux-mêmes doivent être mis dans un état :

- *chimique* défavorable à leur dissolution dans l'eau, donc sous une forme très peu soluble tels certains silicates, aluminates...
- *physique* du type monolithique, de façon à minimiser les surfaces en contact avec l'eau,
- *mécanique* permettant de supporter leur propre poids, ainsi que la masse stockée au-dessus sans écrasement ni fluage.

Étude des différentes filières technologiques envisageables en 1975

Avant de proposer la construction du premier atelier d'inertage de la solidification-stabilisation de déchets ultimes en Europe, nous avons prospecté à l'échelle internationale les réalisations industrielles de solidification qui concernaient essentiellement des déchets radioactifs et des déchets de désulfuration de fumées rejetées par les centrales thermiques.

Des études technico-économiques ont été effectuées et des essais à l'échelle du laboratoire

ont été menés avec différentes techniques, chacune ayant ses partisans [3-6] :

- systèmes utilisant des liants organiques ;
- systèmes à base de liants minéraux, ciments commerciaux, ciment Portland, silicates de sodium, phosphates, béton de type Romain ;
- systèmes nécessitant des températures élevées, vitrification, céramisation.

Après ces travaux, une évaluation des différents systèmes de solidification a été effectuée en fonction des caractéristiques du matériau obtenu, de celles du procédé

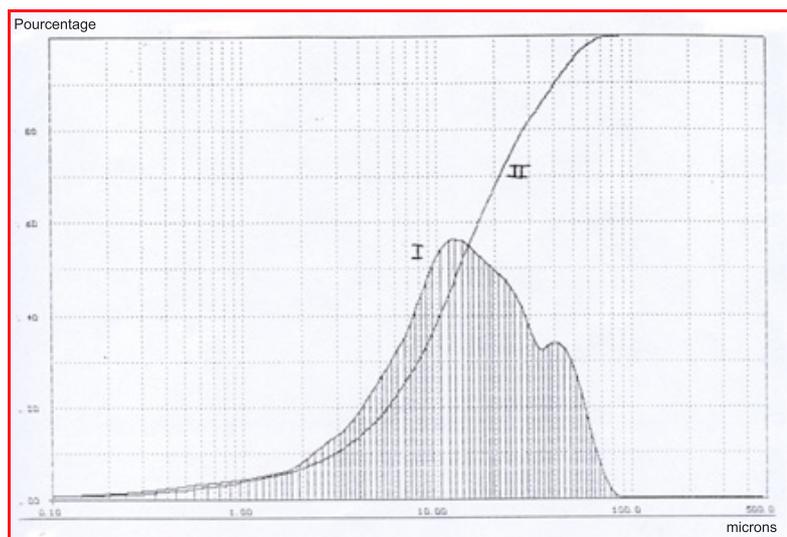


Figure 1 - Courbe de répartition granulométrique d'un REFIDI.

En abscisse : diamètre des particules en microns ; en ordonné : pourcentage de particules.

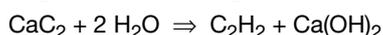
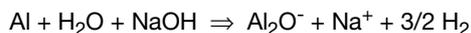
I : Courbe dérivée dont le pic correspond au diamètre moyen des particules du lot considéré.

II : Courbe cumulée, donnant donc le pourcentage de particules ayant un diamètre inférieur à la valeur indiquée sur l'ordonnée.

Lorsqu'ils sont mis en décharge, les REF peuvent provoquer différents types de pathologies [1], liées aux processus suivants :

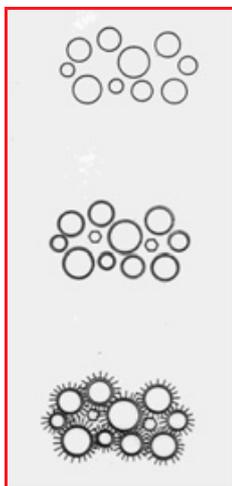
• *Formation de gaz combustibles*

Ces gaz se forment par suite de réaction des particules présentes d'aluminium (ou d'étain) et de carbure de calcium avec l'eau :

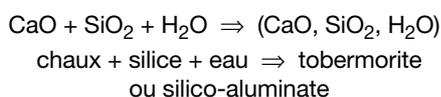


d'obtention du matériau, et de celles du stockage adapté au matériau et au procédé [7]. Seuls les procédés du type liant hydraulique permettent de traiter les déchets ultimes sans l'obligation de faire appel ultérieurement à un autre procédé.

Les procédés Ecofix^R Ashrock^R utilisant le modèle scientifique et technique du pont romain



Les travaux des archéologues ont montré la stabilité depuis plusieurs milliers d'années des mortiers et bétons correctement conçus, préparés et utilisés dans l'Empire romain pour la construction des ponts, aqueducs, réservoirs d'eau potable, thermes, égouts et digues portuaires [6]. La réaction chimique utilisée peut être représentée par l'équation (schéma 2) :



La source de dioxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium utilisée initialement par les Romains était la cendre volante de volcan.

Schéma 2.

Depuis près de 2 000 ans, le Pont romain (figure 2) a résisté à cette corrosion chimique et aux agressions mécaniques des crues. A ce sujet, signalons que le pont romain est le seul des six ponts ayant résisté à la poussée des crues catastrophiques de l'automne 1992 de Vaison-la-Romaine.



Figure 2 - Pont romain emprunté par les voitures ; à droite : la lixiviation au quotidien.

Cette stabilité des piles provient de phénomènes physico-chimiques mis en œuvre sur trois échelles : microscopique, macroscopique et celle d'un ouvrage. Ces phénomènes sont utilisés par les procédés Ecofix^R Ashrock^R que nous présenterons à titre d'exemple, compte tenu du fait que nous les connaissons plus particulièrement (encadré 1).

Phénomènes mis en œuvre à l'échelle microscopique

Les réactions suivantes ont lieu :

Transformation d'eau libre en eau liée

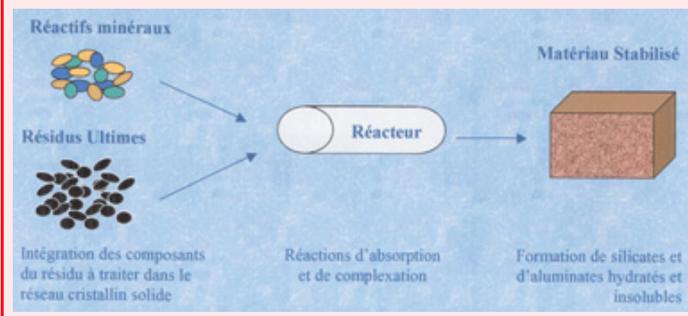
La formation de silicates hydratés utilise les molécules d'eau présentes dans le déchet. Les molécules d'hydrate

Encadré 1

Les procédés ASRHOCK^R ECOFIX^R

Ils consistent en une transformation sans apport thermique du résidu, respectueuse de l'environnement ; la stabilisation ne génère en effet aucun rejet solide, liquide ou gazeux, et s'appuie sur :

- une transformation à la fois physique et chimique du résidu,
- l'utilisation de réactifs minéraux naturels en faible quantité (de préférence des résidus),
- la faible consommation d'énergie du réacteur,
- l'absence totale de réactifs organiques.



formées transforment puis lient progressivement entre elles les particules initiales. C'est le même phénomène que celui vu précédemment avec la « prise » du ciment romain (schéma 2).

Il peut effectivement se former des silicates de calcium hydratés, comme la tobermorite ($\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$), des aluminates de calcium hydratés, par exemple l'ettringite ($3 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{CaSO}_4, 32 \text{H}_2\text{O}$) quand le déchet contient aussi de l'alumine et de l'anion sulfate (K, Ca, Zn, Mn, Cr, Fe...).

Formation de composés insolubles

Des silicates et des aluminates sont formés. Ils sont en général très peu solubles et sont l'un des principaux constituants de la croûte terrestre. Certains sont similaires à ceux formés lors de la solidification de déchets (K, Ca, Zn, Mn, Cr, Fe...).

Formation de composés de substitution-complexation

Lors de la formation d'un composé, tel l'ettringite par exemple, un atome d'aluminium peut être remplacé dans la structure par un atome de chrome. Ce type de réaction est intéressant car il complète la formation de composés insolubles qui a lieu à l'échelle atomique et moléculaire.

Réactions d'adsorption

Les silicates hydratés formés développent des surfaces spécifiques considérables, telles celles des molécules de ($\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$) représentées sur la photographie au microscope électronique (figure 3). Des cations, des anions et des molécules peuvent être piégés sur ces surfaces de l'ordre de la centaine de m^2/gramme .

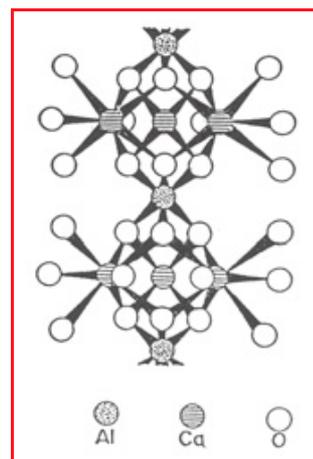


Schéma 3 - L'ettringite.

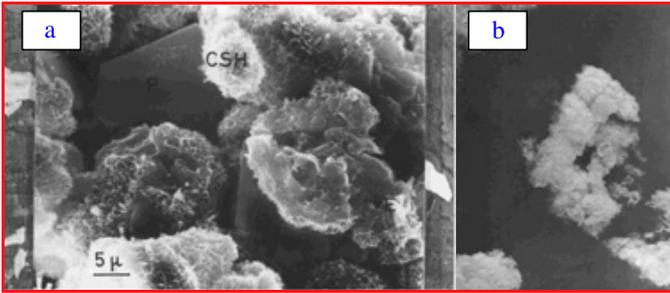


Figure 3 - (a) Photographie au microscope électronique de (CaO, SiO₂, H₂O) tobermorite ; (b) des chlorures sont fixés sous forme de chloroaluminates (photo MEB 5µ).

Phénomènes mis en œuvre à l'échelle macroscopique

Dès qu'il est traité, le déchet ultime subit une véritable transformation, à savoir :

- augmentation de la densité pour les pulvérulents de 0,3-0,4 jusqu'à 1,8-2 ;
- formation immédiate au point de vue manutention d'un mastic (les problèmes de poussière en cas de transbordement ou de vent sont supprimés, ce qui est intéressant au point de vue hygiène du travail) ;
- formation d'un véritable matériau dont les propriétés mécaniques sont proches d'un béton routier, avec une résistance à la compression $R_p > 4$ mégapascal (40 kg/cm^2), et une résistance à la flexion $R_f < 3$ mégapascal (30 kg/cm^2). Ces résistances mécaniques augmentent pendant plusieurs

mois ainsi qu'on peut le constater sur le graphique de la figure 4.

La perméabilité du matériau Ecofix^R peut être inférieure à celle d'une tuile céramique. L'essai est réalisé en scellant sur une plaquette de 1,5 cm d'épaisseur de matériau solidifié un tube vertical contenant de l'eau sur une hauteur de 10 cm. On mesure la quantité d'eau qui peut passer à travers la plaquette. Pour les tuiles céramiques, la norme prescrivait que la quantité d'eau soit inférieure à 10 mL par 24 heures. Avec le matériau Ecofix^R Ashrock^R, on a obtenu entre 0,6 et 3 mL par 24 heures, quantité bien inférieure à la norme prescrite.

La lixiviation est considérablement diminuée par rapport à celle du déchet brut ainsi que le montrent clairement la figure 4 et le tableau II comparatif [8].

La fraction soluble est considérablement diminuée par rapport à celle du déchet brut. Elle est inférieure à 10 % (norme AFNOR 31210) et même moins avec certains types de déchets qui ont été traités avec soin auparavant.

Comportement à long terme

Bien sûr, lorsqu'ils sont soumis aux intempéries, les matériaux (y compris ceux connus pour leur solidité tels que le granit) se dégradent peu à peu avec le temps, mais à une vitesse très faible par rapport à l'échelle géologique. On peut encore diminuer cette très faible vitesse en protégeant les matériaux des intempéries par un ouvrage type Centre d'enfouissement technique (CET) ; c'est le cas des matériaux solidifiés. Les échantillons n'ont pas donné lieu effectivement à des évolutions significatives. Pour compléter ces informations, des échantillons ont été confiés à l'INRA

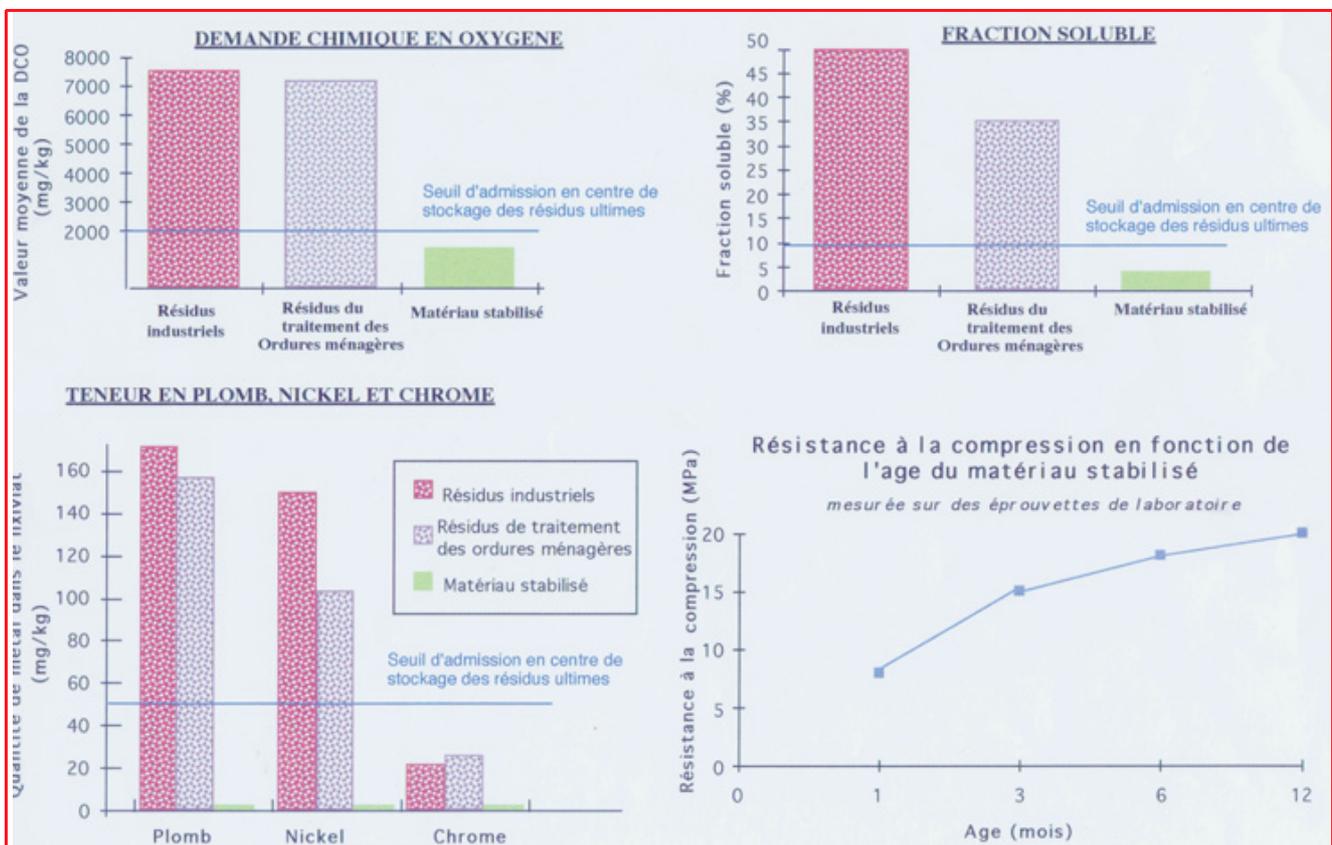


Figure 4 - Performances des procédés de stabilisation ECOFIX[®] ASHOCK[®].

Tableau II - Comparaisons de la lixivibilité en mg/kg de déchets d'incinération de déchets industriels et de déchets municipaux avant et après solidification (norme AFNOR 31-210).

Paramètres	Moyennes lixiviations brutes		lixiviation après solidification
	Ordures ménagères	Déchets industriels	
DCO	7 200	7 500	< 500
Phénols	0,9	0,8	< 0,2
Pb	145	45	< 0,1
Zn	28	25	< 0,1
Cd	0,5	0,6	< 0,2
Cr	6,5	5	< 0,1
Fe	24	20	< 0,1
Ni	1,2	2	< 0,2

Tableau III - Fraction des éléments toxiques libérés pendant une durée de l'ordre de 700 ans.

Éléments toxiques	Pourcentages
Cd	0,003
Ni	0,5
Pb	0,07
Cu	0,4

pour effectuer des essais de vieillissement accéléré dans le cadre d'une recherche cofinancée par l'ADEME et le CreeD (Centre de recherches sur l'environnement et les Déchets) [9].

On peut voir dans le *tableau III* ce que serait la fraction des éléments toxiques libérés pendant une durée de l'ordre de 700 ans. Pour arriver à ces valeurs, on utilise un

dispositif de contact accéléré sur un échantillon, du type Soxhlet (représenté dans le *schéma 4*), dans lequel l'eau est continuellement recyclée et, par là, peu à peu enrichie. Il existe une relation entre le temps de contact dans le Soxhlet et une période d'exposition aux intempéries pour un climat donné. En conséquence, le dispositif utilisé permet de simuler au laboratoire le vieillissement.

Remarquons enfin que les Pouvoirs publics ont préconisé le stockage du résidu transformé par le procédé de solidification-stabilisation dans un ouvrage qui minimise les variations de température et d'hygrométrie, principales

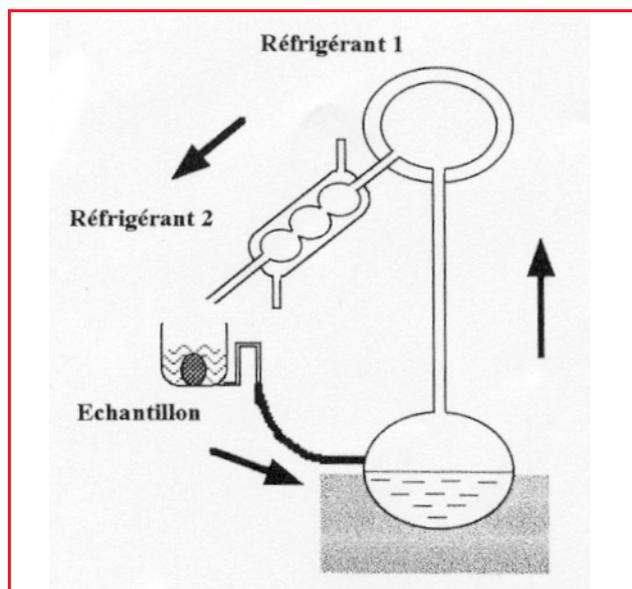


Schéma 4 - Dispositif de Soxhlet.

causes bien connues du vieillissement d'un matériau, et dont les caractéristiques sont données dans l'*encadré 2*.

Observations

La solidification-stabilisation-stockage est le dernier chaînon de la succession d'opérations de traitements qui commence au déchet brut. Quand dans un incinérateur municipal (un exemple parmi d'autres), des déchets sont incomplètement brûlés, les particules de cendres volantes recueillies contiennent des composés à haute teneur en carbone qui sont défavorables à l'efficacité des P3S. Il n'est ni souhaitable ni raisonnable économiquement que ce procédé doive « gommer » toutes les erreurs ou insuffisances qui ont eu lieu auparavant pendant les différentes étapes de l'épuration. Les populations, leurs associations, leurs élus, leurs traiteurs d'eau potable ont le souci légitime que les déchets ultimes soient stockés dans un système offrant de solides garanties à long terme. Les producteurs de déchets sont soumis à la concurrence économique (directement pour les entreprises, indirectement pour les municipalités), et ont la préoccupation de ne pas trop augmenter leurs coûts. Certaines techniques de solidification-stabilisation-stockage, telles celles décrites dans cet article, apportent une solution commune à ces deux préoccupations d'actualité en inertant des déchets ultimes par d'autres déchets ultimes.

Ces résultats ont toutefois pu souffrir au niveau exploitation :

- Du système d'évaluation du résidu solidifié utilisé par certaines administrations qui privilégient trop les performances à court terme, à 28 jours comme pour un béton ordinaire seulement alors que les performances peuvent s'améliorer pendant environ 18 mois. Les besoins ne sont pas les mêmes : une entreprise de construction qui a coulé du béton souhaite enlever le plus tôt possible les coffrages de façon à diminuer ses coûts. En ce qui concerne les P3S, l'objectif principal est la pérennité.

- Des exploitants qui ont été obligés d'utiliser des liants à prise rapide libérant pendant des années de la chaux libre ; cette dernière pourra en conséquence provoquer des pathologies du type « expansion à retardement » vues précédemment (rappelons que cette libération de chaux protège par contre les armatures en acier contre la corrosion dans le béton d'un ouvrage classique).

- De réacteurs conçus pour mélanger des granulats (dimensions de quelques μm) du ciment Portland, alors que comme vu précédemment, les REF par exemple ont des dimensions de l'ordre du micro.

- De l'importance trop importante donnée à la présence de chaux en excès dans la solution lessivée (test dit TCLP aux États-Unis).

- De l'évaluation rudimentaire des procédés.

L'aspect « développement durable » n'est pas pris en compte [7]. Des exploitants utilisent des liants dont la fabrication relargue du gaz carbonique de deux façons : en décomposant du calcaire, et en brûlant un combustible (charbon, fioul...).

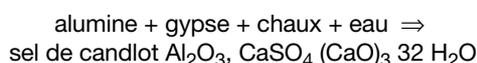
Quelques utilisations des P3S

Des précautions bien nécessaires aux niveaux microscopique et macroscopique

La réutilisation des résidus dans les BTP est notre objectif depuis longtemps [10]. Toutefois, le coût d'un ouvrage de

BTP est couramment de l'ordre de plusieurs centaines de fois celui des matériaux utilisés. L'économie à court terme réalisée en utilisant par exemple des résidus de combustion au lieu des liants et des granulats traditionnels peut être minime et ne pas être économiquement significative par rapport aux risques de « pathologies à retardement ».

Les difficultés déjà évoquées se situent d'abord au niveau de la prédisposition de certains résidus à former des composés expansifs à retardement qui font fissurer, voire éclater le matériau et l'ouvrage, en facilitant la dégradation par l'eau. A ce sujet, il y a quelque temps dans la banlieue Nord de Paris, nous avons été nommés pour une expertise concernant une ancienne usine dont des bâtiments avaient été transformés en bureaux. Sur les lieux, on observait de larges fissures sur une seule façade, celle orientée à l'ouest. Les bâtiments dataient de la fin du XIX^e siècle et les murs avaient été montés avec du mâchefer de charbon. Lors de la rénovation, un enduit traditionnel (chaux + Portland [11]) avait été mis sur les murs. Or en région parisienne, les vents dominants viennent de l'ouest et apportent la pluie ; l'eau avait dissous de la chaux libérée par l'enduit et pénétré dans le mâchefer, entraînant la réaction suivante :



avec (comme déjà mentionné) une augmentation de volume de l'ordre de 400 % par rapport aux constituants de départ et une pression de l'ordre de plusieurs tonnes qui provoqua de larges fissures [2].

Avec certains résidus, les difficultés se situent au niveau de la solubilité totale (tableau I). Ainsi, l'utilisation d'une REF très soluble dans un ouvrage apporte un risque non négligeable, alors que par exemple, des quantités considérables de cendres volantes de charbon très peu solubles [12] et de béton recyclé très peu soluble sont disponibles [13]. Rappelons que le béton est fabriqué à partir de granulats silico-calcaires pratiquement insolubles.

Des précautions bien nécessaires au niveau de l'ouvrage

Les précautions doivent se situer non seulement aux niveaux microscopique et macroscopique ainsi qu'on l'a vu précédemment, mais aussi à celui de l'ouvrage.

Quelques producteurs de déchets ultimes, phosphogypse, boues rouges, colis radioactifs, déversaient ceux-ci en mer ; cette pratique est enfin clairement interdite par la communauté internationale.

Mal informés de leurs responsabilités dans le domaine civil et pénal, quelques détenteurs de déchets ultimes envisagent de les envoyer dans des mines [14]. Les mines (à l'exception de celles de chlorures) présentent un milieu particulièrement peu favorable à des opérations de P3S : un élément chimique y est souvent présent à l'état de sulfure susceptible de s'oxyder. Les eaux deviennent alors acides et constituent un milieu particulièrement défavorable à la pérennité de résidus solidifiés stockés [15]. De plus, l'eau est parfois présente sous forme de véritables rivières souterraines.

Les désordres (affaissements de terrain, pollution des ressources locales en eau potable...), observables « de visu » en surface de zones minières, donnent une vision édulcorée des désordres qui ont lieu dans le sous-sol des mines : éboulements, inondations des galeries, dégradation des nappes phréatiques...

Enfin, un ouvrage de BTP construit avec des résidus peut subir des dégradations par les intempéries, des modifications, l'abandon. Qu'advient-il alors des matériaux constitutifs, c'est-à-dire de ces anciens résidus ? Créeront-ils une pathologie comme le cas suivant vécu ?

La teneur en eau d'un captage précédemment d'eau potable avait vu en quelques années sa teneur en sulfate de calcium atteindre l'ordre de 500 mg/L. Les investigations menées à la demande d'un Tribunal montrèrent que des propriétaires de terrains situés non loin, mais hors du périmètre de protection des captages, avaient d'abord vendu une autorisation d'extraction de sable, puis vendu ensuite une autorisation de dépôt de matières qualifiées « d'inertes » par des administrations, pour enfin vendre le terrain comblé comme constructible. Les investigations montrèrent ensuite que les matières inertes contenaient des plâtres, c'est-à-dire du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dont la solubilité est de 2 000 mg/L.

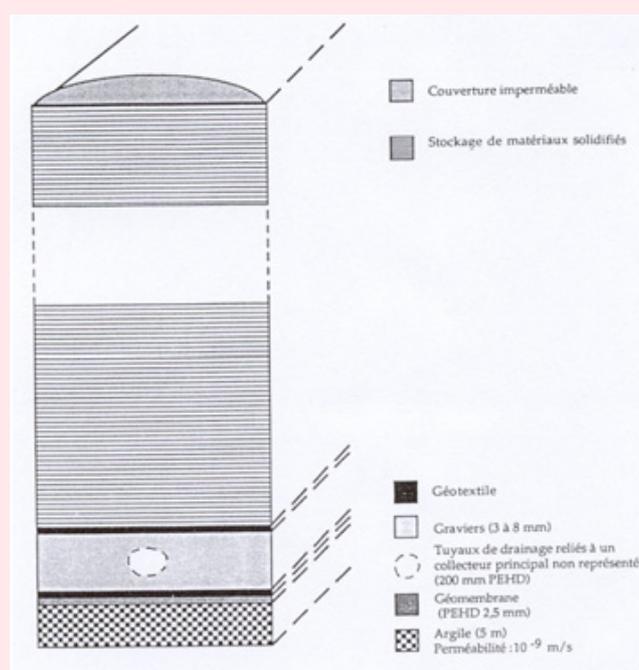
Encadré 2

Phénomènes mis en œuvre à l'échelle de l'ouvrage

L'eau étant le vecteur potentiel d'une pollution, le dispositif décrit ici a pour but :

1. d'éloigner les eaux météoriques et souterraines des matériaux solidifiés,
2. de recueillir rapidement un lessivât éventuel,
3. de pouvoir surveiller le site de stockage, soit par des visites, soit en utilisant des robots.

Ce dispositif a un certain aspect perfectionniste en termes de risque. En plus de la protection contre les agressions mécaniques (fluage, écrasement), physiques (gradients, hydriques, thermiques), chimiques (eau, feu), biologiques (mousses, lichens, végétation), le site est en sécurité contre les agressions humaines. Le dispositif comprend un système de contrôle continu de l'air, de l'eau et du sol. Des capteurs variés contrôlent leurs paramètres de qualité (pH, métaux lourds, etc.) qui sont enregistrés. Des piézomètres permettent la prise d'échantillons d'eaux souterraines et les drains sont régulièrement inspectés. Toute anomalie peut donc être détectée très rapidement.



Conclusion

Il n'y a pas d'activités humaines, y compris de recyclage de résidus, sans production de déchets ; lorsque ces derniers ne sont pas coproduits directement, ils le sont indirectement avec l'énergie consommée. Le producteur d'un tel déchet « ultime » doit donc par exemple le confier à une société spécialisée où il bénéficiera d'une opération de solidification-stabilisation-stockage. Les déchets ultimes peu solubles tels que les cendres volantes de charbon sont partie intégrante des ouvrages en béton de ciment Portland. Les REFIDI et REFION, eux, ont une solubilité élevée pouvant atteindre 80 %. Le souci de traçabilité et les préoccupations classiques de pérennité ne devraient pas encourager les maîtres d'œuvre et les maîtres d'ouvrage à les incorporer dans des ouvrages banaux de BTP ou à les stocker ailleurs que dans des ouvrages spécialisés, contrôlables sans difficultés par les pouvoirs publics. Il serait souhaitable que l'augmentation de la pression administrative permette aux exploitants des P3S de mieux répercuter sur les producteurs de déchets les coûts nécessaires à l'obtention d'objectifs de qualité.

Enfin, l'évolution des techniques industrielles produit de nouveaux types de déchets ultimes ; ces derniers nécessitent la continuation de l'effort d'innovation technologique.

Remerciements

Ces travaux débutés chez un fabricant de matériaux de construction et développés dans un groupe spécialisé dans la gestion de l'environnement ont bénéficié en particulier des conseils de Bernard Cottin, des essais analytiques du professeur Albert Vaquier (INSA Toulouse), du C3S et d'exploitants ; nous les en remercions vivement.

Références

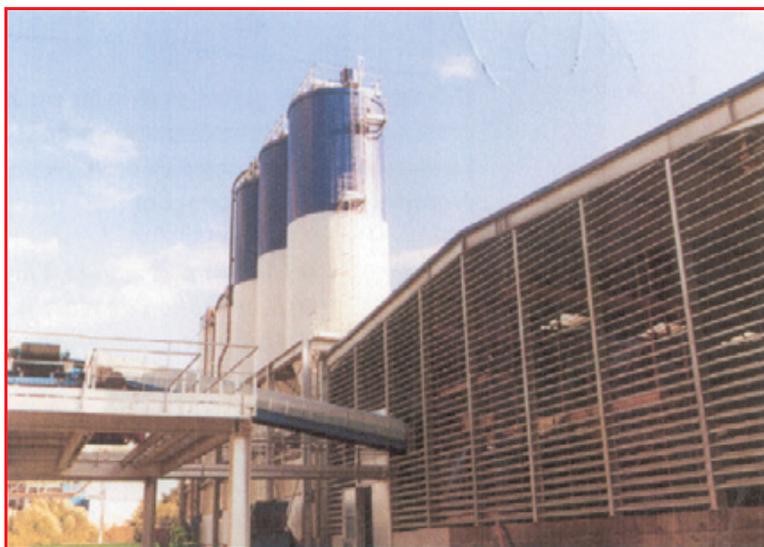
- [1] Pichat P., *Chemical properties of incineration residus. Consequences on pathologies occurring in landfill and on the choice of a chemical stabilization process*, ASH, Arlington (États-Unis), nov. 1997.
 [2] Blondeau P., Gonflement de remblais, utilisation de matériaux de démolition, *Sycodes informations*, nov.-déc. 1993, 21.

- [3] Maraval S., Mathurin D., Veron J., Murat M., Quels matériaux de confinement pour les poussières toxiques ?, *Environnement et Technique*, nov. 1992, 121, p. 31.
 [4] Grey I.E., Minerals as materials: environmental and industrial applications, *Materials Forum*, 1992, 16, p. 185.
 [5] Ryan J., Mc Phail D., Rogers P., Oakley V., Glass deterioration in the museum environment, *Chemistry and Industry*, 5 juil. 1993, p. 498.
 [6] Roman concrete and mortar, *The structural engineer*, juin 1974, 6 V 52, p. 193 ; *The Archeological New Letter*, 1958, vol. 6 (9), p. 206.
 [7] Pichat P., A methodology to select optimum waste stabilization process, R'97 Recovery-recycling-reintegration, Genève (Suisse), 4-7 fév. 1997 et International conference on incineration and thermal treatment technologies, Savannah, Georgia (États-Unis), 6-10 mai 1996.
 [8] International incineration conference, Houston, Texas (États-Unis), 9-14 mai 1994 ; Nugent M., *Total solubility parameter as a performance standard for chemical stabilization of ashes*, p. 285 ; Pichat P., Chemical stabilization of ashes from high temperature incineration facilities in Europe.
 [9] N. Humez et R. Prost (INRA), L. Piketty, B. Schnuriger, A. Benchara, P. Pichat, (C3S, Sarp Industries), Étude de l'altérabilité de résidus ultimes stabilisés par un procédé de solidification/stabilisation à base de liants minéraux, *Procédé de solidification et de stabilisation des déchets*, Nancy, 28 nov.-1^{er} déc. 1995.
 [10] Pichat P., La réutilisation des déchets dans les travaux publics et la construction, *Revue des Matériaux de construction*, nov.-déc. 1975, 697, p. 331 ; Pichat P., The use of combustion wastes opportunities and risks, R'O2 Integrated resources management, Genève (Suisse).
 [11] Pichat P., Les liants minéraux : propriétés, usages, évolutions, *La Technique Moderne*, 2001, 1-2-3, p. 23.
 [12] Pichat P., *La gestion des déchets*, Coll. Domino, Flammarion, 1995.
 [13] Galias J.L., Sulphate content threshold for recycled aggregates used in concrete III, *Recycling 99*, Genève, 1999, p. 161.
 [14] Kaliampakos D., Mavrepoulos A., Prousiotis J., National Technical University of Athens, Grèce, Abandoned mines as hazardous waste repositories in Europe, *Proceedings of the International conference on solid waste technology and management*, 2003, 18, p. 532.
 [15] Pyrite-induced oxidation zone in dumps of lignite mining and its dangerous potential with regard to ground water, Exemple Cospuden Zwenkan (Central German lignite district) CA 140 1167712 ; Cesnovar R., Pentinghaus Horst J. (Karlsruhe Germany) ; *Zeitschrift fur Geologische wissenschaften*, 2003, 31 (2), p. 111.



Philippe Pichat

est ingénieur, docteur d'état, expert national agréé par la Cour de cassation et expert près la Cour Administrative de Paris.



L'usine de Limay (78), hall de stockage des résidus.

Chimie, environnement et développement durable : les enjeux de l'éducation

De l'approche corrective techno-scientifique à l'approche préventive transdisciplinaire

Philippe Garrigues et Uri Zoller

- Résumé** Les déclinaisons du développement durable gagnent tous les secteurs de l'activité humaine, qu'ils soient économique, politique, culturel ou scientifique, d'où la nécessité d'un changement profond dans la manière d'appréhender et d'enseigner les connaissances. Celles-ci apparaissent comme une chaîne continue de savoirs et de transmission de savoirs avec une prise en compte plus importante de l'environnement et de l'histoire de notre planète. La chimie n'échappe pas à cette remise en cause qui ne peut qu'être bénéfique pour la reconnaissance de cette discipline et de cette activité industrielle, majeures dans l'histoire de l'humanité.
- Mots-clés** **Science-technologie-environnement-société (STES), interdisciplinarité, substances chimiques.**
- Abstract** **Chemistry and sustainable development: from technological and correction approaches to a transdisciplinary prevention approaches**
Sustainable development approaches spread over all the human activities (economics, politics, science). It means an important change in the way of teaching and learning, which are part of an endless chain of education and knowledge-transfer for a better integration of the environment and the history of our planet. Chemistry is also part of that progress which will be fruitful for the recognition of chemistry and its importance in the history of the humankind.
- Keywords** **Science-technology-environment-society (STES), interdisciplinarity, chemicals.**

Les perspectives de développement

Les principaux problèmes de notre « village planétaire » sont liés aux attentes irréalisables des Hommes dans un monde fini à ressources limitées, avec des intérêts individuels et collectifs aux valeurs souvent opposées et conflictuelles. L'un des objectifs finaux de ce monde est le développement de sociétés humaines, depuis les stades dits sous-développés à ceux en voie de développement, pour finir au stade de pays développés, avec toujours plus de croissance (*A quand la reprise ? Quel indice boursier aujourd'hui ?*) et de surconsommation (*Quel indice de la consommation des ménages ce mois-ci ?*), particulièrement dans les pays développés, avec toutes les conséquences sur l'environnement que l'on connaît depuis des décennies. Le slogan « *Penser globalement, agir localement* » pour un monde durable doit se traduire en actions politiques pour amener des changements dans l'attitude des individus, des institutions, des sociétés, des gouvernements et des industries, et pour permettre un développement et une croissance tenant compte des limites de notre planète [1]. Cet appel pour un développement durable – *qui se décline différemment selon les groupes d'individus ou de sociétés* – nécessite une sélection difficile et raisonnée parmi plusieurs options, entre le déjà existant et des alternatives à mettre en place, voire à inventer.

Chacun de ces choix a des implications à court et à moyen terme. Dans la plupart des cas que nous pouvons étudier *a posteriori*, on s'aperçoit que les conséquences à long terme ont été ignorées et même souvent non évaluées, non seulement par rapport au respect de l'environnement mais aussi sans prendre en compte les divers intérêts des Hommes et des sociétés. Dans le processus de redistribution des ressources naturelles (eau, gaz, pétrole, denrées) *via* les systèmes de distribution, la production industrielle et les lois du marché économique dans le cadre du développement et de la croissance des sociétés humaines, toutes les questions environnementales ramènent aux questions : *Qui fait quoi ? Pour quel prix ? Au bénéfice de qui et dans quel ordre de priorité ?*

Le défi actuel est *comment assurer un développement durable ?* Le problème est simple : bien que la science et la technologie soient utiles pour indiquer ce qui peut être fait, aucune d'elles, séparément ou ensemble, ne peut dire ce qui doit être fait.

Entreprendre d'appréhender des problèmes complexes dans des systèmes complexes, dans le contexte science/technologie/environnement/société (STES), nécessite le développement d'un mode de pensée évaluative et l'application de jugements de valeurs par des citoyens doués de raison, capables d'intégrer les approches techniques et scientifiques ainsi que sociologiques dans un processus

continu de résolution de problèmes et de prises de décision [2-6]. Cela requiert un changement de paradigme important : d'une approche ancienne techno-scientifique, monodisciplinaire et très spécialisée qui corrige ses propres erreurs *a posteriori*, il nous faut aller vers une approche pluridisciplinaire, orientée vers des solutions aux problèmes environnementaux, dans le cadre d'une orientation préventive dans la gestion des pratiques d'exploitation, de production et de commerce ainsi que dans les politiques sociales, environnementales et technologiques, en tenant compte des contraintes socio-économiques et politiques [7].

L'idée première de durabilité vis-à-vis de l'environnement est basée sur trois principes : la gestion des systèmes biophysiques qui procurent à toute vie les ressources qui l'entretiennent, la préservation de la biodiversité, et l'utilisation durable des ressources naturelles [8]. Cela implique la participation active des personnes dans la gestion de leur propre environnement. Le mot « durable » (*sustainable*) a été appliqué jusqu'alors aux ressources naturelles et aux modes de gestion des déchets qui ne mettaient pas en péril la survie à long terme de l'environnement contenant ces ressources. En bref, la réalité au jour le jour signifie que le développement durable doit équilibrer les bénéfices immédiats économiques et de qualité de la vie avec les effets à long terme sur la disponibilité, la faisabilité économique et technologique, et la fourniture des ressources.

La résolution de tels systèmes environnementaux complexes nécessite une compréhension systémique ainsi que des approches pluridisciplinaires [9-10]. Il n'est plus possible de se concentrer exclusivement sur la science, la technologie et l'opérabilité commerciale. L'écologie industrielle, incluant la chimie, commence à appréhender la durabilité à travers des approches transdisciplinaires et des partenariats méta-disciplinaires [11-12].

L'éducation pour un avenir viable

Au Sommet de la Terre de Johannesburg en 2002, l'Unesco a été nommé maître d'œuvre de la mise en place du programme international sur l'éducation [13] et la sensibilisation vers un développement durable par la Commission intergouvernementale de développement durable (CIDD). Le programme de travail vise les objectifs majeurs suivants :

- faire connaître le concept et les messages clés de l'éducation pour le développement durable,
- réviser et réorienter les systèmes d'éducation formelle,
- intégrer l'éducation en vue du développement durable.

Le comité Unesco a été rejoint par de nombreux organismes internationaux dont l'Association internationale des universités. L'éducation pour le développement durable est une notion dynamique recouvrant une vision nouvelle qui cherche à impliquer toute personne dans le processus de création d'un avenir viable. Le développement durable nous oblige à reconnaître les relations existant entre les besoins de l'Homme et le milieu naturel. Il exige que l'éducation serve à élaborer un système d'éthique et de valeurs qui soit ouvert sur l'identité culturelle, le dialogue multiculturel, la prise de décisions démocratiques et l'exploitation et la gestion raisonnée des ressources naturelles [14].

Chimie et environnement : les enjeux de l'éducation

Comment les chimistes du futur développeront-ils de nouvelles substances chimiques entre respect de

l'environnement, innovation et moindre coût, en bref une chimie de la viabilité ? Pour accepter l'idée que respect de l'environnement et développement « économique » sont liés, il faut intégrer les concepts d'anticipation des impacts potentiels comme idée sous-jacente à toute réflexion sur les processus de production et de fabrication. La prévention de la pollution prône ainsi une réduction ou une élimination des déchets et des contaminants à la source des processus de fabrication, ainsi que la prise en compte de la minimisation de la consommation d'énergie.

Ainsi, les étudiants en chimie doivent-ils prendre en compte les contraintes liées à la santé de l'Homme et de l'environnement dans l'établissement d'un schéma réactionnel de synthèse, au même titre que le rendement, la stéréospécificité et la sélectivité qui ont été longtemps les critères de sélection d'une réaction de synthèse chimique. De telles considérations ont un impact important et durable sur la manière dont les étudiants appréhenderont la discipline qu'est la chimie, mais cette connaissance se prolongera aussi dans leurs décisions quotidiennes en tant que consommateurs dans notre société et diffuseurs de connaissances dans leur sphère citoyenne.

La question est de savoir comment former les étudiants pour qu'ils comprennent et prennent en compte les impacts à grande échelle (de temps et d'espace) des composés chimiques et de leur utilisation. Des formations universitaires pluridisciplinaires intégrant des considérations de santé et d'environnement appliquées aux sciences chimiques devraient permettre de répondre à cette question. Ces approches intégrées se sont développées dans certaines universités étrangères depuis quelques années. En France, elles commencent à pénétrer nos écoles d'ingénieurs (enseignement HSE : hygiène-sécurité-environnement) et aussi les cursus universitaires avec la mise en place du système européen LMD (licence-maîtrise-doctorat) qui intègrent pour certains d'entre eux chimie, biologie, évaluation du risque, économie et gestion, sciences politiques et sociologie, sciences de la communication, aspects éthiques [15].

De tels changements ne se résument pas à bannir l'utilisation de produits dangereux et la mise en œuvre de réactions dangereuses. L'analyse « préventive » d'une réaction chimique nécessite la mobilisation de critères scientifiques et non scientifiques pour équilibrer les coûts et les bénéfices pour la société. De telles analyses sont complexes, incertaines et parfois subjectives. Cependant, les décideurs et le grand public s'attendent à ce que les chimistes de demain incluent les principes de prévention et d'analyse du cycle de vie des produits dans leur processus de décision. C'est de la responsabilité des établissements d'enseignement de donner aux étudiants en chimie une formation appropriée afin de former les décideurs multidisciplinaires et multitâches du monde durable de demain.

Chimie et environnement : les enjeux planétaires

Pendant des décennies, les chimistes se sont sentis concernés par la résolution des problèmes sociaux tels que réduire la pauvreté et les maladies, se déplacer plus rapidement et rendre notre vie plus facile et agréable. L'environnement était alors considéré comme une source de ressources naturelles qui pouvait être exploitée pour le développement social et économique. La chimie était perçue

comme un moyen de mettre les ressources naturelles au service de nos vies. Hélas, en apportant des solutions aux besoins immédiats de notre société, les scientifiques ont créé parfois des problèmes avec des impacts importants.

La production et l'utilisation de produits chimiques dans notre vie quotidienne ont été accompagnées d'une contamination de l'environnement à grande échelle, de l'épuisement des ressources naturelles et d'impacts sur la santé. Il y a quelques décennies, ces divers problèmes étaient imprévisibles, du fait de la méconnaissance scientifique et de l'incapacité à mesurer le devenir, le transport et la toxicité des substances chimiques dans l'environnement. Les préoccupations relatives à la sécurité d'une substance étaient souvent appréciables à des échelles limitées à la fois dans le temps, dans l'espace et dans leurs cibles. Le transport sur de longues distances et les impacts sur l'environnement et la santé n'étaient pas à l'ordre du jour des préoccupations des scientifiques, des décideurs et du grand public.

La décroissance de la couche d'ozone stratosphérique par les chlorofluorocarbones (CFC) montre clairement le besoin de mieux connaître les impacts des substances chimiques utilisés dans notre société. Pendant près de 50 ans, les CFC ont été considérés comme une classe de substances inoffensives du fait de leur très faible toxicité aiguë et de leur non-réactivité. Leurs prix très compétitifs en ont fait un produit d'usage courant pour des applications touchant les réfrigérateurs, les gaz dans les bombes aérosols, les solvants industriels et aussi la stérilisation en milieu hospitalier. La production mondiale va ainsi passer de 0,2 million de tonnes en 1960 à 1,2 million de tonnes en 1988. En 1974, deux chimistes atmosphériques publient des résultats suggérant que les CFC pouvaient être responsables de la disparition de la couche d'ozone stratosphérique. Ces résultats rencontrèrent un grand scepticisme parmi les scientifiques, les décideurs et le grand public. Cependant, ils furent confirmés treize ans plus tard lorsque d'autres chercheurs montrèrent que le chlore contenu dans les CFC entraînait effectivement la destruction de la couche protectrice d'ozone au-dessus de l'Antarctique.

Cet exemple montre la dichotomie entre le bénéfique et les impacts négatifs des substances chimiques dans notre société et indique aussi la position ambivalente des chimistes. On attend d'eux qu'ils exaucent les besoins (ou les désirs ?) de notre société en produits innovants. Cependant, ils sont aussi confrontés aux critiques des impacts (souvent inconnus à l'origine) de leurs travaux sur la santé de l'Homme et de l'environnement. Les chercheurs et ingénieurs qui ont développé les CFC n'avaient pas la connaissance pour prédire les impacts à long terme associés à ces substances. Leurs efforts de recherche se sont concentrés sur la conception de produits chimiques inoffensifs, peu coûteux, avec des propriétés spécifiques. Cependant, les impacts à long terme de leur utilisation, qui se sont révélés beaucoup plus tard, montrent un réel besoin pour les chercheurs de développer un ensemble plus important de critères sélectifs dans la conception de substances chimiques. Il en va du développement d'un monde que chacun voudrait durable.

Le changement de paradigme à mettre en œuvre concernant les approches métadisciplinaires STES est le premier pas crucial à la fois pour le développement durable dans le temps et pour la survie à long terme de l'Homme sur la planète Terre. En ce qui concerne la chimie de l'environnement, le changement doit se traduire en actions durables et visibles portant sur la formation et l'éducation,

ce qui implique des filières pluridisciplinaires dans lesquelles la chimie aura une part essentielle.

Références

- [1] Davis S.B., Needed behavioral change: steps towards environmental security, *Surviving with the Biosphere*, N. Polunin, J. Burnett (éds), Edinburgh University Press, 1993.
- [2] Zoller U., Environmental education and the university: the « Problem Decision Making Act » within a critical system-thinking framework, *Higher Educ. in Europ.*, 1990, 15 (4), p. 5.
- [3] Zoller U., Lecture and learning: are they compatible? Maybe for LCOS; Unlikely for HOCS, *J. Chem. Educ.*, 1993, 70 (3), p. 195.
- [4] Zoller U., The development of students HOCS – the key to progress in STES education, *Bull. Sci., Technol. & Soc.*, 1996, 16 (5-6), p. 268.
- [5] Zoller U., Environmental chemistry: the disciplinary/corrective-transdisciplinary/preventive paradigm shift, *Environ. Sci. and Pollut. Res.*, 1999, 7 (2), p. 63.
- [6] Zoller U., The challenge for environmental chemistry, *Environ. Sci. and Pollution Res.*, 2001, 8 (1), p. 1.
- [7] Scholz R.W., Flückiger B., Schwarzenbach R.C., Stauffacher M., Mieg H., Neuenschwander M., Environmental problem solving ability profiles in application documents of research assistants, *J. Environ. Edu.*, 1997, 28, p. 37.
- [8] IUCN, UNEP et WWF, *World Conservation Strategy: living resources conservation for sustainable development*, IUCN, Gland, Switzerland, 1980.
- [9] Jorgensen S.E., Environmental management in the 21st century, *Environ. Sci. and Technol.*, 1999, 33 (17), p. 376A.
- [10] Suk W.A., Anderson B.E., Thomson C.L., Bennet D.A., Vandermeer D.C., Creating multidisciplinary research opportunities, *Environ. Sci. and Technol.*, 1999, 33 (11), p. 241A.
- [11] Graedel T.E., The evolution of industrial ecology, *Environ. Sci. and Technol.*, 2000, 34 (1), p. 28A.
- [12] Frischknecht P., Oberle B., Perch-Nielsen S., Walter A., Schmiech B., Teaching Transdisciplinarity in a First Year Course, *Transdisciplinarity: Joint problem-solving among science, technology and society. Workbook 1: Dialogue sessions and idea market*, R. Häberli, R.W. Scholz, A. Bill, M. Welti (éds.), Haffmans Sachbuch Verlag, Zürich, 2000, vol. 1, p. 629.
- [13] UNESCO, *Éducation pour un avenir viable*, 2002, <http://www.unesco.org/education/tlsf>
- [14] Scholz R.W., Mutual learning as a basic principle of transdisciplinarity, *Transdisciplinarity: Joint problem-solving among science, technology and society. An effective way for managing complexity*, R.W. Scholz, R. Häberli, A. Bill, M. Welti (éds.), Haffmans Sachbuch, Zürich, 2000, p. 13.
- [15] Gondran N., Kammen D., De la pluridisciplinarité pour des ingénieurs généralistes vers une interdisciplinarité à la mesure d'ingénieurs écolocoyens, *Disdaskalia* (soumis).



P. Garrigues

Philippe Garrigues

est directeur de recherche CNRS et directeur du Laboratoire de physico-toxicochimie (LPTC) à l'Université de Bordeaux 1*. Il est l'actuel président (2003-2005) de la division Chimie et environnement de la Federation of European Chemical Societies (FECS) et le co-président du groupe Environnement de la SFC.



U. Zoller

Uri Zoller

est professeur émérite en science de l'éducation et en chimie à l'Université d'Haïfa-Oranim en Israël**. Il est membre de la division Chimie et environnement de la FECS et président du sous-comité à l'Éducation en chimie de l'environnement.

* LPTC, UMR 5472 CNRS, Université de Bordeaux 1, 33405 Talence.

Tél. : 05 40 00 63 05. Fax : 05 40 00 22 67.

Courriel : p.garrigues@lptc.u-bordeaux1.fr

** Courriel : uriz@research.haifa.ac.il

L'enseignement supérieur des sciences de l'environnement en France dans le cadre de la réforme LMD

Alain Bermond, Gilberte Chambaud et Jean-Jacques Aaron

Title	The French high education system in environmental chemistry within the framework of the LMD european reform
Mots-clés	Enseignement supérieur français, sciences de l'environnement, chimie environnementale, réforme LMD.
Keywords	French high education system, environment sciences; environmental chemistry; LMD european reform

Les enseignements dans les sciences de l'environnement et de la chimie environnementale

Depuis une quinzaine d'années environ, il existe des enseignements sur le thème des sciences de l'environnement dans les différents cursus universitaires et les grandes écoles. Dans un certain nombre de ces formations, une partie de l'enseignement sur l'environnement fait appel à des notions relevant des sciences chimiques au sens large. La mise en place de la réforme européenne LMD de l'enseignement supérieur français nécessite une refonte profonde des licences, maîtrises, DESS et DEA concernant l'environnement et leur adaptation aux nouveaux systèmes de diplômes à bac + 3 et bac + 5. En ce qui concerne le doctorat, il s'agit d'une reconnaissance par les écoles doctorales de la filière « environnement ».

L'un des problèmes importants posés par l'enseignement des sciences de l'environnement est que son organisation nécessite généralement l'intervention de plusieurs UFR ou départements (chimie, physique, génie des procédés, sciences de la Terre, environnement, écologie, biologie, etc.).

Actuellement, l'enseignement supérieur sur les sciences de l'environnement, y compris la chimie environnementale, inclut des formations au niveau des instituts universitaires de technologie (IUT) (diplômes universitaires de technologie : DUT), des écoles d'ingénieurs, des instituts universitaires professionnalisés (IUP) et des universités proprement dites (DEUG, licences, maîtrises, MST, DEA, DESS). Les filières universitaires comprenant ces enseignements sur les sciences de l'environnement sont nombreuses, interdisciplinaires par nature, souvent co-habilitées sur plusieurs universités et/ou grandes écoles et très variées. Elles font appel à des disciplines allant des sciences dures au droit et à l'économie en passant par les sciences humaines. Leur création est souvent liée à des besoins très variés de formation académique et professionnelle sur les divers aspects de l'environnement, au plan national, régional, voire local et provenant des entreprises publiques ou privées (grandes sociétés et établissements, PME, PMI...), des ministères, des collectivités locales (municipalités, départements, régions) ou des cabinets d'audit. Pour cette raison, les programmes des formations présentent une très grande diversité.

Bilan des formations

Au plan national, on dénombre environ une vingtaine de licences et licences professionnelles, 34 maîtrises, une

quinzaine MST, 25 DEA et une trentaine de DESS faisant apparaître les sciences de l'environnement dans leur intitulé. Les DEA et DESS sont fréquemment multisceaux et répartis sur plusieurs sites universitaires. Comme nous l'avons déjà mentionné, ces formations ont la particularité d'être souvent organisées par plusieurs UFR ou départements de différentes disciplines.

Nous avons donc tenté de dresser un état des lieux des formations universitaires en sciences de l'environnement [1]. Les listes de formations présentées ci-après rassemblent les enseignements qui font explicitement référence aux sciences de l'environnement (chimie de l'environnement, analyse environnementale, génie de l'environnement, pollutions chimiques, droit de l'environnement, traitement de l'air, des eaux et des sols, déchets, hydrogéologie, risques...) et dans lesquelles interviennent, selon une part variable, les sciences chimiques. Ces listes sont aussi complètes que possible, mais vraisemblablement non exhaustives. De plus, comme nous le signalons plus en détail dans la dernière partie de cet article, les formations actuelles vont être profondément modifiées aux rentrées universitaires 2004 et 2005 en raison de la réforme LMD, les nouvelles formations étant pour la plupart en cours d'habilitation ministérielle.

Formations universitaires aux niveaux bac + 3 et bac + 4

Licences et licences professionnelles

On compte une douzaine de licences mentionnant l'environnement dans leur intitulé. En fait, seules deux d'entre elles comprennent des enseignements de chimie :

- Limoges : chimie - option : analyse, contrôle de la qualité et environnement.
- Perpignan : génie des systèmes industriels - option : traitement des pollutions.

Une dizaine de licences professionnelles impliquent les sciences de l'environnement, dont au moins cinq font intervenir des enseignements de chimie :

- Aix-Marseille 1 : génie de l'environnement.
- Metz : génie de l'environnement.
- Nancy 1 : sciences et techniques de l'eau.
- Strasbourg 1 : eaux et environnement.
- Toulouse 3 : analyse et gestion du traitement des eaux, des boues et des déchets.

Maîtrises et MST

On dénombre 34 maîtrises en sciences de l'environnement, dont au moins 14 incluent des enseignements de

chimie environnementale dans les universités suivantes : Aix-Marseille 2 et 3, Bordeaux 1, Brest, Cergy-Pontoise, Chambéry, Dijon, Grenoble 1, Le Mans, Montpellier 2, Orléans, Perpignan, Toulouse et Tours.

Il existe une quinzaine de maîtrises de sciences et techniques (MST) en sciences de l'environnement, dont au moins une dizaine comprennent des enseignements de chimie. Ces dernières sont indiquées ci-après, avec mention de leur intitulé, dans les universités suivantes :

- Aix-Marseille 3 : génie des transformations de la matière et de l'environnement.
- Angers : gestion de l'environnement, étude et traitement des pollutions.
- Le Havre : chimie et industries connexes - option : chimie et gestion de l'environnement.
- Le Mans : chimie et industries connexes - option : chimie et gestion de l'environnement.
- Université du Littoral : expertise en pollution du milieu naturel.
- Mulhouse : gestion des risques et environnement.
- Nice : géosciences et géotechniques, axe environnement.
- Pau : mesure des traitements de pollutions et nuisances.
- Rouen : sciences de l'environnement.
- Strasbourg : sciences de l'environnement.

Formations universitaires au niveau bac + 5

DEA

Il existe environ 25 DEA sur les sciences de l'environnement, généralement multisceaux et répartis sur plusieurs universités. Au moins 15 d'entre eux comprennent des enseignements de chimie. Ils sont présentés ci-après par université, avec mention de leur intitulé :

- Aix-Marseille 1 : biosciences de l'environnement, chimie et santé.
- Avignon : sciences de l'eau dans l'environnement continental (co-habilité avec Montpellier 1 et 2 et La Réunion).
- Bordeaux 1 : toxicologie nationale - option : toxicologie de l'environnement (co-habilité avec Lille 2, Lyon 1, Paris 5, Paris 7, Paris 12, Rennes 1 et Toulouse 3).
- Corse Pascal Paoli : sciences pour l'environnement.
- Université du Littoral : interfaces et dynamique dans l'environnement.
- Lyon 1 : mécanique, géophysique et environnement (co-habilité avec INP Grenoble, ENS Lyon, Savoie et Grenoble 1).
- Paris 5 : méthodes de recherche sur l'environnement et la santé.
- Paris 12 : chimie de la pollution atmosphérique et physique de l'environnement (co-habilité avec Grenoble 1, Paris 6, Paris 7 et Savoie).
- Paris 12 : sciences et techniques de l'environnement (co-habilité avec École nationale des ponts et chaussées, génie rural).
- Pau : sciences de la Terre et environnement (co-habilité avec Toulouse 3).
- Strasbourg 1 : toxicologie de l'environnement (co-habilité avec Caen et Metz).
- Savoie : mécanique des milieux, géophysique et environnement.
- Toulon : sciences de l'environnement marin.
- Toulouse 3 : génie des procédés et de l'environnement (co-habilité avec Pau).
- Toulouse 3 : sciences de la Terre et environnement (co-habilité avec Pau).

DESS

Pour toute la France, on dénombre environ une trentaine de DESS dédiés aux sciences de l'environnement, dont une vingtaine incluent une part plus ou moins importante d'enseignements de chimie de l'environnement. Plusieurs de ces DESS sont co-habilités par plusieurs universités. Nous les détaillons ci-après en mentionnant leur intitulé, le site universitaire, ainsi que la co-habilitation éventuelle :

- Aix-Marseille 2 : prévention des risques et nuisances technologiques.
- Avignon : hydrogéologie et environnement.
- Besançon : qualité et traitement des eaux.
- Bordeaux 3 : ingénierie de l'eau, mesures et méthodes.
- Brest : expertise et gestion des littoraux.
- Caen : environnement, sols, eaux continentales et marines (co-habilité avec Rennes).
- Savoie : chimie de l'environnement et du développement durable.
- Dijon : qualité, environnement et sécurité dans l'industrie.
- Lille, Université catholique : diagnostic, prévention et traitement en environnement.
- Lille 1 : génie et procédés des traitements des eaux.
- Grenoble 1 : maîtrise et gestion de l'environnement industriel (co-habilité avec l'INSTN).
- Nancy 1 : ressources naturelles et environnement (co-habilité avec Metz et l'ENSAIA).
- Limoges : génie des procédés, gestion et traitement des eaux.
- Université du Littoral : diagnostic, prévention et traitement en environnement.
- Marne-la-Vallée : procédés pour la qualité de l'environnement (co-habilité avec Paris 13).
- Orléans : combustion, pollution et risques environnementaux.
- Paris 7 : qualité chimique et biologique de l'atmosphère (co-habilité avec Paris 12).
- Paris 11 : pollutions chimiques et environnement.
- Reims : hygiène, sécurité et protection de l'environnement.
- Strasbourg : sciences de l'environnement.
- Toulouse 3 : géo-ingénierie de l'environnement.

Deux exemples détaillés d'enseignements en sciences de l'environnement

A titre d'exemple, nous présentons une description plus détaillée de deux enseignements portant sur l'environnement, dont les programmes comprennent une partie importante sur la chimie de l'environnement. Il s'agit du DESS de procédés pour la qualité de l'environnement, co-habilité par les universités Marne-la-Vallée et Paris 13, et de l'enseignement sur l'environnement délivré par une école d'ingénieurs, l'Institut National d'Agronomie (INA) de Paris-Grignon.

DESS procédés pour la qualité de l'environnement des universités Marne-la-Vallée et Paris 13

Ce DESS est orienté sur un projet professionnel environnemental sur les plans scientifique, technique, juridique, économique et de relations humaines autour de trois axes :

- maîtrise des principales techniques d'analyse physico-chimique et de caractérisation applicables à l'environnement,

- réalisation par les méthodes et les procédés appropriés de la prévention et du traitement des pollutions et nuisances dans le milieu naturel (air, eaux, sols),
 - détermination et gestion des problèmes d'environnement dans les entreprises industrielles, les bureaux d'études et/ou les collectivités locales.

Le DESS comprend 17 unités d'enseignement (UE), dont 6 UE optionnelles : physique environnementale, chimie environnementale, bases de géophysique et géochimie, écologie et chimie globale, bilan et génie des procédés, notions d'économie et de comptabilité des entreprises ; et 11 UE obligatoires : stratégies de prélèvement et d'échantillonnage, principales méthodes d'analyse environnementale, les polluants industriels, sciences des procédés de traitement de l'air, sciences des procédés des traitements de l'eau, sciences des procédés de traitement des sols, procédés de traitement des déchets solides industriels et urbains, stratégies de réduction de rejets à la source, aspects juridiques et prévention des risques : le droit de l'environnement, anglais de communication, anglais professionnel.

Le volume horaire est de 350 à 370 h d'enseignements fondamentaux (cours, TD et TP), 90 h d'enseignements généraux et 50-100 h d'études personnalisées de cas. Ce DESS se déroule sur deux semestres (octobre-avril) et comporte un stage obligatoire de 4-5 mois (mai-septembre) en entreprise, en laboratoire ou dans une collectivité locale. Les modalités d'inscription sont basées sur l'examen des dossiers de candidature par une commission d'admission, suivi d'un entretien. Les titres pré-requis sont les maîtrises scientifiques (chimie, physique, sciences physiques, sciences de l'environnement, génie des procédés...), les MST environnement et les écoles d'ingénieurs.

L'enseignement sur l'environnement à l'INA Paris-Grignon

Comme l'indique la lettre E de ABIES, qui est le sigle de l'école doctorale à laquelle appartient l'Institut National Agronomique (INA), l'environnement est une préoccupation majeure de l'institut aussi bien pour la recherche que pour l'enseignement qui est délivré dans les trois années de formation des ingénieurs agronomes.

Il est facile d'observer que les six départements de l'INA ont, au moins pour partie, une activité significative de recherche et/ou d'enseignement dans le domaine de l'environnement. De la même façon, un examen rapide des enseignements en environnement que proposent différentes disciplines, comme par exemple l'agronomie, la chimie analytique ou la microbiologie, conduirait aux mêmes conclusions, de telle sorte qu'il est quasiment impossible aujourd'hui de dresser une liste exhaustive ou de résumer en quelques lignes les enseignements consacrés à l'environnement en formation initiale. C'est pourquoi nous ne présentons ici que ceux qui sont offerts par le groupe d'enseignement et de recherche (GER) de chimie analytique en remarquant que si cette discipline a développé une activité significative dans ce domaine, c'est parce que l'analyse chimique ou physico-chimique de substances polluantes dans l'environnement est une étape incontournable de toute étude environnementale, ce qui finalement conduit assez naturellement à s'intéresser au devenir de ces substances.

Le GER de chimie analytique propose des enseignements consacrés à l'environnement dans les trois années. La plupart ont un caractère pluridisciplinaire marqué puisqu'ils

font intervenir des collègues d'autres disciplines et/ou départements, comme par exemple la microbiologie ou la science du sol.

- En 1^{ère} année, à Grignon, un module d'environ 40 h, intitulé « fonctionnement d'un bassin versant et qualité des eaux », a pour but d'approfondir quelques aspects relatifs à la pollution des eaux, en particulier du point de vue de l'analyse des relations activités humaines-milieu-qualité des eaux. L'enseignement proposé dans ce module met en avant différentes approches pour étudier la qualité des eaux sur le site de Grignon et repose principalement sur des travaux de terrain et de laboratoires consacrés aux différentes formes de l'azote.

- En 2^e année, une unité de valeur (UV) d'environ 40 h est intitulée « analyses chimiques dans l'environnement ». La part expérimentale y est importante et les étudiants peuvent s'initier au cours des travaux pratiques à la mise en œuvre et à la résolution des problèmes rencontrés quand on s'intéresse, par exemple, au dosage des HAP ou des métaux traces dans les boues de station d'épuration des eaux usées. Par ailleurs, l'INIP (initiation à l'ingénierie de projet) « gestion et aménagement des eaux dans un bassin versant » constitue une suite logique du module de 1^{ère} année déjà évoqué. Son caractère pluridisciplinaire est très marqué et elle permet aux étudiants qui la suivent d'appréhender d'une manière concrète, au cours de l'étude d'un bassin versant, le problème de la gestion des eaux et des améliorations à apporter pour résoudre les problèmes rencontrés.

- En 3^e année, le GER de chimie analytique propose un DAA (diplôme d'agronomie approfondie) « chimie analytique » qui a pour objectif d'approfondir la démarche et les méthodes de la chimie analytique. Cependant, dans ce cadre, une option qui se déroule pendant un peu plus d'un mois est consacrée à la qualité et au traitement des eaux. C'est en quelque sorte la synthèse et aussi l'approfondissement de ce qui est déjà proposé par le GER dans les deux premières années de la formation d'ingénieur de l'INA.

Compte tenu de la réforme de la pédagogie entreprise à l'INA, une partie des enseignements proposés en 1^{ère} et 2^e années (module de 1^{ère} année et UV) va évoluer. Ces enseignements seront désormais intégrés dans un seul module « l'eau : quelles qualités, quels traitements pour quels usages ? », d'environ 70 h, qui aura lieu en fin de 1^{ère} année et sera consacré à la qualité et aux traitements de l'eau. Comme on le voit, c'est encore l'environnement qui sera le moteur de ce nouvel enseignement.

La réforme LMD et l'enseignement dans les sciences de l'environnement : les formations master en environnement à la rentrée 2004

A la rentrée 2004, 57 établissements d'enseignement supérieur vont proposer des formations en chimie de niveau master et parmi elles se trouvent plus de 20 masters qui portent sur la chimie de l'environnement. Pour une grande part, ces masters à finalité professionnelle ou recherche (ou les deux à la fois) se substituent à des formations antérieures de maîtrise de chimie ou chimie-physique et de DESS ou DEA dans les domaines de compétence des établissements porteurs des projets. On y trouve la chimie de l'environnement souvent combinée à d'autres champs, notamment le développement durable, les sciences de la Terre et la gestion de l'environnement. Les principaux domaines concernent la

chimie de l'eau (marine ou continentale), de l'air, des sols (sciences de la Terre) et l'environnement industriel.

Le *tableau I* donne une vision globale de ces formations par établissement (les intitulés exacts des mentions et des spécialités sont donnés sous réserve des habilitations ministérielles en cours). Les spécialités qui ne relèvent pas

directement de la chimie de l'environnement ne sont pas indiquées dans ce tableau.

Référence

[1] Conférence des présidents d'Université, Paris, *Annuaire National des Universités (ANU)*, Ed. L'Étudiant, 2001 et 2004.

Établissement	Mention	Type	Spécialité	Cohabilitations
Bordeaux 1	Chimie	R	Chimie moléculaire de l'environnement	
Brest	Sciences chimiques de l'environnement marin	R	Sciences chimiques de l'environnement marin	
Bretagne-Sud	Génie des systèmes et procédés industriels	R	Génie des procédés : environnement, systèmes énergétiques, polymères	Nantes
		P	Énergétique et éco-matériaux	
		P	Biotechnologies et procédés pour l'environnement	
Chambéry	Chimie	R-P	Chimie de l'environnement et développement durable	
Clermont-F 2	Chimie	R	Chimie organique, bio-organique et environnementale	
		R	Biodiversité et fonctionnement des écosystèmes	
Dijon	Sciences de l'environnement	P	Restauration des milieux aquatiques continentaux	
		R	Chimie moléculaire et procédés propres	
		P	Qualité, environnement et sécurité dans l'industrie	
Lille 1	Sciences de la matière	P	Contrôle et analyses chimiques	
		P	Traitement des eaux	
		P	Gestion de la biodiversité et des écosystèmes continentaux et côtiers	
Limoges	Environnement	P	Géosciences de l'environnement	
		R	Physico-chimie de l'environnement, énergie et procédés	
		R	Chimie et microbiologie de l'eau	Rennes, Poitiers
Littoral	Chimie et environnement	P	Gestion de l'environnement et traitement des eaux	
		R	Chimie appliquée	Poitiers, La Rochelle
		R	Qualité de l'air et environnement industriel	
Marne-la-Vallée	Environnement	R	Environnement naturel	
		P	Expertise et management en environnement	
		P	Techniques analytiques et contrôle industriel-environnement	
Nantes	Mathématiques et sciences pour l'ingénieur	P	Procédés pour la qualité de l'environnement	Paris XIII
		P	Analyse et contrôle des produits industriels	
Nice	Physico-chimie, procédés et énergie	R	Vie, environnement, matériaux	
		P	Formulation, qualité	
Orléans	Sciences chimiques et ingénierie	R	Chimie de la combustion et de l'atmosphère	
		P	Combustions, pollutions, risques environnementaux	
Paris 7	Chimie	R-P	Atmosphères et qualité de l'air	Paris XII
		P	Aérosols : physique et biocontamination	
		R	Matériaux dans l'environnement	
		R-P	Systèmes aquatiques et gestion de l'eau	
	Énergétique et environnement	P	Management de l'environnement des collectivités et des entreprises	

Tableau I - suite.

Établissement	Mention	Type	Spécialité	Cohabilitations
Paris 11	Environnement	P	Chimie et environnement	
Pau	Chimie et ingénierie	R	Environnement et matériaux : concepts fondamentaux en physico-chimie	
		P	Méthodes physico-chimiques d'analyse appliquées à l'environnement et aux matériaux	
		P	Évaluation, gestion et traitement des pollutions	
Poitiers	Chimie pour l'énergie, les médicaments et l'environnement	R	Chimie et microbiologie de l'eau	
		P	Chimie analytique et démarche qualité	
	Ingénierie pour la protection de l'environnement et pour le développement durable	P	Ingénierie pour la protection de l'environnement et pour le développement durable	
Reims	Biosciences, santé, chimie	P	Sécurité, qualité, hygiène industrielle, environnement	
INP Toulouse	Génie des procédés et de l'environnement	R	Génie des procédés et de l'environnement	
Versailles, Saint-Quentin	Sciences chimiques	P	Chimie des énergies décentralisées, embarquées et renouvelables	



A. Bermond

Alain Bermond

est professeur à l'INA Paris-Grignon¹.



G. Chambaud

Gilberte Chambaud

est professeur à l'université Marne-la-Vallée² et chargée de mission à la Direction scientifique Chimie de la MSTP du Ministère délégué à la Recherche.



J.-J. Aaron

Jean-Jacques Aaron

est professeur des universités. Il est responsable du DESS « procédés pour la qualité de l'environnement » à l'université Marne-la-Vallée et dirige un groupe de recherche au Laboratoire ITODYS³, Université Paris 7.

¹ Institut National Agronomique, Laboratoire de chimie analytique, 16 rue Claude Bernard, 75231 Paris Cedex 05.

Courriel : bermond@inapg.inra.fr

² Laboratoire de chimie théorique, EA MN 2180, Université Marne-la-Vallée, Cité Descartes, 5 bd Descartes, bât. Lavoisier, Champs-sur-Marne, 77454 Marne-la-Vallée Cedex.

Courriel : chambaud@univ-mlv.fr

³ ITODYS, associé au CNRS UMR 7086, Université Paris 7 Denis Diderot, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris.

Courriel : aaron@paris7.jussieu.fr

Chimie de l'environnement : perspectives

Olivier Donard et Philippe Garrigues

La chimie de l'environnement a longtemps été mal comprise et assimilée car elle fait appel à un large spectre de disciplines connexes à la chimie. Elle trouve ses fondements dans la chimie et les notions de réactivité chimique pour décrire la nature des réactions qui se déroulent dans le milieu naturel. Le terme « chimie » dans la chimie de l'environnement s'appuie sur un domaine de connaissances et de savoir établi, structuré, étudiant des systèmes aux frontières bien définies qui permet d'anticiper sur le devenir des espèces étudiées. C'est particulièrement important car la chimie de l'environnement s'adresse à des systèmes complexes souvent polydispersés et multiphasiques et dont les structures chimiques sont peu ou mal identifiées. Le chimiste de l'environnement s'intéresse à définir et rationaliser au maximum le milieu qu'il étudie. Cet exercice est d'autant plus difficile que le vaste « ballon » environnemental contient des organismes dont le métabolisme est en étroite interaction avec le milieu naturel. Chimie de l'environnement, microbiologie et biologie sont effectivement étroitement imbriquées. La biotransformation par les bactéries provoquera des réactions dont les énergies d'activation basées sur les lois de la chimie paraîtraient improbables ou impossibles. C'était d'ailleurs une explication pour le chimiste de l'environnement qui s'aperçoit que le système qu'il étudie ne fonctionne pas comme il le prévoyait. « *Ce doit être les bactéries !* ». Nous n'en sommes maintenant plus là car les avancées de la chimie et de la microbiologie sont telles que l'on peut à présent comprendre et contrôler les mécanismes de biotransformation au niveau de l'ingénierie moléculaire et utiliser ces interactions délicates pour la gestion des milieux.

Tous ces concepts ne peuvent avancer que parce qu'ils sont découverts et soutenus par une chimie analytique performante. Les avancées majeures en chimie de l'environnement seront toujours étroitement liées au progrès de la chimie analytique. Le concept de développement durable, appliqué à la chimie de l'environnement, nous amène à devoir mieux connaître et discriminer les cycles des éléments naturels et ceux des contaminants qui sont introduits dans le milieu. En effet, les transferts et transformations des produits chimiques dans le milieu naturel, et particulièrement au niveau des organismes, se font par des voies de biotransformation qui vont modifier leurs structures chimiques et donc leurs propriétés. La chimie de l'environnement et la chimie analytique apparaissent comme deux composantes indispensables pour pouvoir contribuer à réellement mettre en place cette notion de développement durable. Connaître dans leur globalité les cycles des composés chimiques dans le milieu font partie des priorités pour assurer une bonne gestion des milieux naturels. La notion de gestion raisonnée des écosystèmes ne pourra se faire que dans le contexte d'une information globale, précise et fiable. En ce sens, les

réponses apportées par la chimie analytique et de l'environnement deviendront de plus en plus importantes pour les prises de décision.

Il y a de nombreux chantiers à considérer. On ne peut pas le citer tous, certains ont été abordés dans le cadre de ce numéro thématique. Le développement de la chimie analytique constitue certainement la pierre de base de la chimie de l'environnement moderne. De nombreuses questions existent sur la présence des espèces chimiques dans les milieux, leurs voies de transformation biotiques et abiotiques. Le développement constant des techniques analytiques de séparation et de caractérisation fines permet de suivre et de répondre à ces questions, notamment en ouvrant de nouvelles portes aux interfaces chimie-biologie-géologie. Ces développements et la gestion des milieux ne pourront se faire sans la mise en place d'une métrologie « *in situ* » qui apportera les techniques du laboratoire sur le terrain pour un diagnostic le plus rapide et le plus fiable possible. Le domaine des capteurs est un domaine très important, porteur de nombreuses attentes, mais parfois le fruit de déceptions dans le cas d'applications directes aux milieux naturels. Il faut très certainement surmonter ces difficultés pour avoir une métrologie et une lisibilité fiable et continue des milieux. A ce titre, la nouvelle directive cadre européenne sur l'eau (DCE) va fortement aider au développement de ce secteur.

Néanmoins, de nombreuses questions restent en suspens pour améliorer et décrire l'évolution de l'environnement. Chaque année, de nouvelles classes de molécules organiques sont introduites dans l'environnement et l'on ne peut pas toujours prédire leurs impacts spécifiques sur telle ou telle espèce vivante ou leur devenir en se basant sur des résultats de modélisation. Le devenir des produits pharmaceutiques, vétérinaires et d'hygiène de soin corporel devient une question d'actualité pour la qualité des eaux. On peut aussi mentionner l'exemple des questions liées aux « métaux lourds ». Le terme « métaux lourds », couramment utilisé pour évoquer une contamination métallique, est un terme chimique impropre qui désigne, indépendamment de leur concentration dans les matériaux considérés, aussi bien des métaux (plomb, zinc, cuivre, mercure, cadmium, fer, aluminium...) que des métalloïdes (sélénium, arsenic, fluor...). Anciennement, les chimistes nommaient « métaux lourds » les métaux dont les sulfures précipitaient et dont le précipité était déterminé par gravimétrie. Nous savons maintenant que les métaux sont présents dans l'environnement sous différentes formes chimiques (ions, complexes inorganiques-organiques, organométalliques, associés à des complexes organiques (acides humiques et fulviques...)) et qu'ils ont pour une grande majorité des structures chimiques bien établies. Ces structures chimiques leur confèrent des

propriétés physico-chimiques (de réactivité, stabilité, toxicité) différentes et qui conditionnent leurs partitions et transferts dans les différents compartiments de l'environnement, voire dans les différents organes des êtres vivants. Actuellement, l'approche des questions d'environnement ne se base trop souvent que sur la détermination du contenu total des éléments métalliques, sans que leur spéciation chimique (état d'oxydation, formes moléculaires) ne soit prise en considération. Cette approche ne pourra plus perdurer dans le contexte de développement durable où la notion d'information moléculaire est essentielle pour une connaissance et une gestion raisonnée des milieux.

L'étude des processus réactionnels constitue également l'un des secteurs de développement important qui permet de suivre le transfert et le devenir des molécules dans le milieu. Il est essentiel de rattacher les propriétés de ces composés à des constantes qui permettront de suivre leur dispersion dans le milieu. La réactivité et les propriétés des contaminants aux interfaces (solide-liquide, solide-gaz) sont des questions importantes pour anticiper le transport et le devenir des contaminants dans les eaux, les sédiments et les sols. Si en règle générale, beaucoup d'études portent sur les apports atmosphériques aux milieux, il existe en comparaison peu d'études portant sur les mécanismes de transfert eau-air ou sol-air. Enfin, la contribution de la photochimie en général est souvent méconnue ou sous-estimée. Ainsi, en chimie de l'environnement, nous aurons souvent besoin de déterminer les paramètres suivants pour mieux connaître le devenir des espèces chimiques : H (constante de Henry), Kow (coefficient de partage octanol/eau), Kb et Ksorb (facteur de bioconcentration et coefficient de partage solide/liquide), durée de demi-vies. Leur intégration dans les modèles (par exemple les modèles de fugacité de McKay) est essentielle et le facteur température deviendra rapidement un paramètre majeur avec le réchauffement climatique annoncé qui modifiera les cinétiques de réaction, et ainsi le devenir et le transfert des espèces chimiques entre les différents compartiments des systèmes étudiés.

L'un des enjeux importants de la chimie de l'environnement est également le nécessaire changement d'échelle. On peut toujours décrire un processus réactionnel au niveau du laboratoire aussi intéressant soit-il, mais ces études n'auront de sens et de portée que si ces processus ont un impact à l'échelle globale. Le chimiste de l'environnement doit donc prendre en compte ce changement d'échelle et définir des critères de prépondérance dans la multitude de réactions possibles que lui offre la « soupe de l'environnement ». C'est un art difficile.

Au-delà de l'intérêt des chemins de transfert et d'accumulation des contaminants, le concept de la biodisponibilité des espèces chimiques et leurs impacts biologiques méritent également une réévaluation à l'aune des outils analytiques dont nous disposons actuellement. Les techniques nouvelles de la biologie moléculaire, associées aux techniques de spectrométries de masse, nous permettent d'avoir accès aux protéines et aux gènes qui vont être spécifiquement exprimés sous l'action de contaminants spécifiques. Reste que la multiplicité des agents chimiques de stress s'ajoute aux contraintes physiques du milieu (paramètres physico-chimiques, nutriments) et aux caractéristiques génotypiques des populations observées. Des efforts importants sont à faire pour affiner la nature des réponses des organismes au stress du milieu.

Enfin, un secteur qui manque actuellement cruellement de développement est celui de la réhabilitation des milieux, qui peut être évoqué comme faisant partie de l'ingénierie écologique. En effet, nous savons assez bien décrire et comprendre le transfert et l'impact des éléments et des contaminants dans le milieu, mais actuellement sans pouvoir mettre en place de solutions efficaces. Nous sommes dans la situation du médecin au chevet de son patient, capable de faire un diagnostic précis et détaillé, mais sans pouvoir prescrire de remède. Il s'agit encore d'un enjeu majeur des recherches environnementales pour les prochaines décennies.

La chimie de l'environnement est transdisciplinaire par essence et son enseignement doit commencer très tôt. Certains cursus universitaires, notamment dans les nouveaux parcours LMD, ont mis en place des enseignements spécifiques. Le rôle de l'enseignement est très important et il y a fort à prévoir que les générations futures l'intégreront plus vite que nous en fonction de la façon dont nous allons le leur présenter. Nous avons ici un rôle important à jouer.

Toutes les voies de recherche et développement concernant la chimie de l'environnement ne sont bien sûr pas détaillées. Néanmoins, ce numéro spécial de *L'Actualité Chimique* permet de présenter certaines des grandes questions d'actualité sur la chimie de l'environnement en France. A l'heure où la terminologie « développement durable » est sur toutes les lèvres et dans tous les textes, il paraît plus que jamais nécessaire de renforcer et structurer la chimie de l'environnement comme étant une discipline importante et qui porte en elle l'une des clés de notre avenir. Il paraît d'autant plus important de faire cette remarque à l'heure où certaines questions se posent directement, à tort, sur l'avenir même de la chimie et sa reconnaissance quant à son utilité sociale !

Olivier Donard et Philippe Garrigues

Co-présidents du groupe Environnement de la SFC



O. Donard

Olivier Donard

est directeur de recherche au CNRS et directeur du Laboratoire de Chimie Analytique Bioinorganique et Environnement*. Il est vice-président de la division de Chimie analytique et responsable du groupe Environnement de la SFC.



P. Garrigues

Philippe Garrigues

est directeur de recherche CNRS et directeur du Laboratoire de physico-toxicochimie (LPTC) à l'Université de Bordeaux 1**. Il est l'actuel président (2003-2005) de la division Chimie et environnement de la Federation of European Chemical Societies (FECS).

* Laboratoire de chimie analytique, bio-inorganique et environnement, UMR CNRS 5034, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64000 Pau.

Courriel : olivier.donard@univ-pau.fr

** LPTC, UMR 5472 CNRS, Université de Bordeaux 1, 33405 Talence.

Tél. : 05 40 00 63 05. Fax : 05 40 00 22 67.

Courriel : p.garrigues@lptc.u-bordeaux1.fr

La défense de la recherche et de l'industrie chimique en Europe

Bernard Sillion

Un groupe de chimistes européens renommés a pris l'initiative de rédiger une lettre ouverte destinée aux présidents du Parlement européen et de la Commission européenne, afin de présenter les arguments démontrant l'impérieuse nécessité de soutenir en Europe une recherche de haut niveau et une industrie puissante dans le domaine de la chimie.

Il nous a semblé important à la rédaction de *L'Actualité Chimique* de nous faire l'écho de cette démarche en publiant cette lettre et la liste des signataires qui nous est parvenue. Dans notre esprit, cela signifie que les membres de la Société Française de Chimie, c'est-à-dire toute une communauté de chimistes, éprouvent la même inquiétude sur le devenir de notre discipline qui voit l'Amérique se renforcer en recherche avec les cerveaux européens et l'Asie s'emparer de la production. Nous ne doutons pas que les autres sociétés savantes qui vont constituer la Conférence Pasteur partagent les mêmes sentiments et s'associent à cette lettre ouverte.

Ceux qui ont assisté à la très belle célébration du 70^e anniversaire de la Fondation Internationale de la Maison

de la Chimie ont pu entendre le Ministre de l'Éducation nationale exposer ses idées sur « les défis de la recherche française » et parler de l'importance politique de la recherche et de ses développements pour une nation (voir discours p. 90). C'est fondamental car cela signifie que c'est à partir de la clarté et de la lisibilité des politiques de chacun des États que pourra s'élaborer une politique commune en matière de recherche et d'industrie. La sensibilisation des décideurs européens aux problèmes de la chimie est justifiée mais elle n'exonère pas, et bien au contraire, elle appelle les gouvernements des pays membres à affirmer des positions fermes sur ces questions qui façonneront l'avenir.



Bernard Sillion

est vice-président de la SFC, membre de la Conférence de rédaction et ancien rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique**.

* SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.
Courriel : B.SILLION@sca.cnrs.fr

Open letter to The President of the European Parliament and to The President of the European Commission

Why we should keep chemistry research and chemical plants in Europe!

The last decade has been a difficult period for chemistry in Western Europe. Many chemical plants have been closed and the decline of chemistry is now considered as inevitable by a large majority of the public and the media. New research centers and production units have recently been established in the USA, India, South-East Asia and China.

As European citizens, we should not forget that the chemical industry provides more than two millions jobs and constitutes, with this workforce, one of the key industrial bodies in Europe.

For the last 15 years, public opinion has been deluded with the illusion of a so-called « post-industrial » no-risk civilization. A mindset that causes many people to accept and often urge the premature closure of many chemical plants, as has been done for heavy industries such as coal mining and steel production. In Western Europe, under pressure from active minorities, the development of new employment opportunities in the chemical industries has been stopped (it is easier to close chemical plants, even the recently modernized ones, than to encourage their evolution towards sustainable development).

From a historical point of view, Europe was the birthplace of chemistry and its rise has preceded and stimulated the tremendous development of many other industries in the 19th and 20th centuries. Chemistry is often at the service of

other industries, it is « the industry of industries ». No modern cars without chemistry, no electronic industries without chemistry, no cellular phones or satellite TV without chemistry, no latest generation aircraft or space travel without composite materials and efficient glues, no biocompatible prosthetics, ... etc. None of the essential features of modern life would exist without chemistry, and yet the visibility of chemistry is zero for the majority of the public.

A chemist is a Homo faber able to create new objects from raw materials. Without medicinal chemistry, no drugs. Whatever the progress in biology and genetics, in the post-genomic age, 70 to 80% of all future drugs will be small chemical entities, synthesized by chemists to specifically act on a pharmacological target identified by biologists. It is therefore entirely logical that pharmaceutical companies have decided to shift from a chemist/biologist ratio of 1 to 3 in 2002 to a ratio of 1 to 1 in 2005. When successful « biotech » companies are growing, they start to hire chemists in order to become real pharmaceutical companies, often keeping the name « biotech » to please the financial analysts and boost the share price! After the identification of genes, the post-genomic/proteomic era will inevitably require increased synergy between chemists and biologists. We must ensure that there will be some chemists left in Europe!

The United States of America had their own « post-industrial society » crisis in 1970-80, but they recovered

quickly from that temporary, debilitating disease. The electronic and software industries are essentially US creations with executive tasks distributed throughout Asia. American Justice has chosen not to dismantle their single industrial group that controls 90% of the world market for personal computer software. In that sector, Europe has been reduced to a zone of consumers of mass produced electronic devices for industrial, commercial and personal use.

The new research center of Novartis, a big pharmaceutical multinational company that used to be considered to be European, has created its new headquarters for research close to two major universities in Boston (Harvard and MIT). This has both initiated and accelerated the move of many other European pharmaceutical and chemical companies R & D centers to the USA.

Worldwide globalization causes a tremendous redistribution of the roles of each country within the development of the world economy. Some countries will create the new technologies, others will be the manufacturers and, at the end of the line, some countries will be just a zone of consumers. The latter must not be allowed to be the fate of Europeans.

European countries have the responsibility to reinforce the conditions (teaching, research, economic development) that are essential for an innovative, sustainable, safe and socially responsible chemistry community within Europe in order to increase our basic knowledge in this crucial area of science. This will ensure further economic growth and associated employment in chemical industries and will satisfy the need of society for old and new chemicals while paying due attention to safeguarding our environment for future generations.

Text of June 12th, 2004.

1. If you agree with the letter, you can sign this text by sending an e-mail to EU.ChemistryAction@apinc.org with the indications of your name, institution, city and country.

2. To collect as many signatures as possible, thank you for sending this letter to your chemist colleagues. Many chemists from different EU countries have already signed this text.

Thousands and thousands of signatures will convince the European authorities that chemists are highly concerned by the future of chemistry inside Europe.

This text has been signed by the following persons (18/06/2004)

ALCAIDE Benito, University Madrid, Spain
 ALVAREZ Santiago, University Barcelona, Spain
 AMATORE Christian, ENS & French Academy of Sciences, Paris, France
 BARLUENGA Jose, University Oviedo, Spain
 BERTINI Ivano University, Firenze, Italy
 BONNET Jean-Jacques, CNRS-LCC, Toulouse, France
 BUTLER R.N., University Galway, Ireland
 CANTERS Gerard, University Leiden, The Netherlands
 CARMONA Ernesto, University Sevilla, Spain
 CASELLA Luigi, University Pavia, Italy
 CASTEDO Luis, University Santiago de Compostela, Spain
 CAVALEIRO Jose, University Aveiro, Portugal
 CHAUDRET Bruno, CNRS-LCC Toulouse, France
 CLARAMUNT Rosa-M., UNED-Faculty of Sciences, Madrid, Spain
 CORRIU Robert, University & French Academy of Sciences, Montpellier, France
 DE WIT Jan, Akzo Nobel, Arnhem, The Netherlands
 DELAGADO MARTIN Julio, CSIC Sevilla, Spain
 DIEDERICH François, ETH Zürich, Switzerland
 DRENT Eite, Shell International, Amsterdam, The Netherlands
 ECHAVARREN Antonio M., ICIQ, Tarragona, Spain
 ELGUERO Jose, CSIC & Spanish Academy of Sciences, Madrid, Spain
 ESPINET Pablo, University Valladolid, Spain
 FERINGA Ben, University Groningen, The Netherlands
 FISERA Lubor, University Bratislava, Slovak Republic
 FONT Josep, University Barcelona, Spain
 FRAAIJE Ir., Johannes University, Leiden, The Netherlands
 GHOSEZ Leon, IECB Bordeaux, France
 GUILLAUMONT Robert, French Academy of Sciences, Palaiseau, France
 HAGE Ronald, Unilever Vlaardiregen, The Netherlands
 HAJOS Gyorgy, Institute of Chemistry, Budapest, Hungary
 HERRMANN Wolfgang, University München, Germany
 JACOBS Mieke, University Delft, The Netherlands
 JENSEN Soren R., University Lyngby, Denmark
 JULIA Marc, French Academy of Sciences, Paris, France
 KAGAN Henri, French Academy of Sciences, Orsay, France
 KAPTEIN Robert, University Utrecht, The Netherlands
 KIEBOOM Tom, University Leiden, The Netherlands
 KROES Geert-Jan, Leiden, The Netherlands
 LAGUNA Antonio, University Zaragoza, Spain
 LAMMERTSMA Koop, University Amsterdam, The Netherlands
 LATTES Armand, President of the French Chemical Society, Toulouse, France
 LEHN Jean-Marie, Nobel Prize in Chemistry 1987, Strasbourg, France
 LEKKERKER Henk, Van't Hoff Laboratorium, Utrecht, The Netherlands
 LIMBACH Hans-Heinrich, University Berlin, Germany
 LIPPERT Bernhard, University Dortmund, Germany
 LISKAMP Rob, University Utrecht, The Netherlands
 LIVAGE Jacques, University & French Academy of Sciences, Paris, France
 MAAREN R.A., University Eindhoven, The Netherlands
 MAJORAL Jean Pierre, CNRS-LCC, Toulouse, France
 MANSUY Daniel, University & French Academy of Sciences, Paris, France
 MARTIN Julio, University Sevilla, Spain
 MARTIN-LOMAS Manuel, CSIC, Sevilla, Spain
 MATHEY François, French Academy of Sciences, Riverside, USA
 McCLEVERTY Jon, University Bristol, United Kingdom
 MEIJER E.W., University Eindhoven, The Netherlands
 MEUNIER Bernard, CNRS & French Academy of Sciences, Toulouse, France
 MIRO Pedro, CEPESA E&P, Madrid, Spain
 MOLINA Pedro, University Madrid, Spain
 MORENO Virtudes, University Barcelona, Spain
 MUELLEN Klaus, Max-Planck Institut, Mainz, Germany
 NATILE Giovanni, University Bari, Italy
 NOORDERMER J.W.M., University Enschede, The Netherlands
 ORO Luis A., President of the Spanish Chemical Society, Zaragoza, Spain
 OURISSON Guy, University & Academy of Sciences, Strasbourg, France
 PERICAS Miquel, Institute of Chemical Research, Tarragona, Spain
 PLUMET Joaquin, University Madrid, Spain
 POJARLIEFF Ivan, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria
 POUCHARD Michel, University & French Academy of Sciences, Bordeaux, France
 REEDIJK Jan, University Leiden, Netherlands
 REHDER Dieter, University Hamburg, Germany
 ROESKY Herbert, University Göttingen, Germany
 ROHMER Michel, University & French Academy of Sciences, Strasbourg, France
 SALAS Juan M., University Granada, Spain
 SANCHO José, Centro de Tecnología, RepsolYPF, Mostoles, Spain
 SANTAMARIA Jesus, University Madrid, Spain
 SAUVAGE Jean-Pierre, University & French Academy of Sciences, Strasbourg, France
 SCHOOMAN Joop, University Delft, The Netherlands
 SCHWARTZ Helmut, University Berlin, Germany
 SEEBACH Dieter, ETH Zürich, Switzerland
 STANOVNIK Branko, Slovenian Academy of Sciences, Ljubljana, Slovenia
 TANNER David, University Lyngby, Denmark
 TERREROS Pilar, Institute of Catalysis, Madrid, Spain
 TEUBEN J.H., University Groningen, The Netherlands
 THIS Hervé, INRA & College de France, Paris, France
 THORNELEY Roger, University Norwich, United-Kingdom
 TORRES Tomas, University Madrid, Spain
 VAN LEEUWEN Piet, University Amsterdam, The Netherlands
 VERMEULEN Nico, University Amsterdam, The Netherlands
 VICENTE José, University Murcia, Spain
 VLIEGENHART Hans, University Utrecht, The Netherlands
 WEGNER Gerhard, Max-Planck Institut, Mainz, Germany

Discours pour la recherche française

François Fillon

Nous reproduisons le texte intégral de l'intervention de Monsieur François Fillon, Ministre de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, prononcé à l'occasion de la célébration du 70^e anniversaire de la Fondation Internationale de la Maison de la Chimie le 8 juillet dernier.

Mesdames et Messieurs,

Sur l'invitation de Pierre Potier, c'est avec plaisir que suis aujourd'hui parmi vous, pour célébrer le 70^e anniversaire de la Fondation Internationale de la Maison de la Chimie. Ce plaisir est d'autant plus grand que l'amitié qui me lie à Pierre Potier est ancienne. Il a été un directeur de la recherche dont j'ai pu mesurer le charisme et l'originalité.

Je tiens à vous remercier pour ce colloque international prestigieux qui est pour moi l'occasion de vous livrer une triple conviction.

La recherche est le nerf du progrès. Dans les fulgurances d'un monde ouvert, compétitif et désordonné, c'est elle qui dessine le futur tel que nous le choisissons et non tel que nous pourrions le subir.

Le système de recherche français – c'est ma seconde conviction – est à un moment crucial de son existence. Si performant par le passé, il est aujourd'hui bousculé par l'évolution du monde.

Ma troisième conviction, c'est que les conditions d'une évolution consensuelle existent. **Jamais, me semble-t-il, les défis lancés à la recherche française n'ont été aussi communément partagés. Le temps est donc venu de réfléchir et d'agir ensemble.**

Au cours de leur histoire, la France et la science ont entretenu une relation étroite, parsemée de découvertes et de prestige scientifique ; une relation qui se sera, depuis le milieu du XX^e siècle, ordonnée autour d'une alliance structurelle avec la puissance publique.

Mais depuis une vingtaine d'années, malgré des réussites exceptionnelles, le doute s'est peu à peu introduit dans notre modèle de recherche. Le système s'est mis à patiner, à s'enrayer. Longtemps revendiquée et tenue pour seule réponse, l'approche étroitement financière des moyens est apparue, au fil du temps, comme incomplète.

En vérité, le problème était et est, plus profond.

C'est dans un ciel scientifique en réalité peu serein depuis longtemps qu'a éclaté au début de l'année le conflit des chercheurs.

Chacun en connaît l'élément déclencheur : celui des postes. Mais chacun sait combien les causes sont plus

profondes. Elles sont structurelles avec l'essoufflement du modèle public de recherche ; elles sont aussi culturelles avec un relativisme ambiant qui n'épargne pas la science et la perception même du progrès par les Français.

C'est une crise existentielle que la révolte des chercheurs a révélée au grand jour. Suis-je utile ? Suis-je respecté ? Suis-je bien organisé ? Voilà les interrogations qui taraudent l'esprit des femmes et des hommes – en particulier les plus jeunes – qui n'ont d'autre passion que celle des idées et de la découverte.

J'ai estimé qu'il fallait immédiatement mettre un terme à ce conflit. Il fallait en sortir et en sortir par le haut, en rétablissant le dialogue et la confiance, et en ouvrant parallèlement le chantier de la rénovation.

Avec François d'Aubert, nous avons noué un contrat avec les chercheurs : nous avons réglé la question immédiate des postes ; en contrepartie, les chercheurs se sont engagés à participer à la réflexion sur la réforme du système. C'est tout l'objet des États généraux pilotés par le Comité d'Initiative et de proposition (CIP) animé par les professeurs Beaulieu et Brézin.

Je tiens d'emblée à saluer leur travail qui alimentera la loi d'orientation et de programmation prévue pour le début de l'année prochaine.

Cette nécessaire modernisation de notre système de recherche ne s'engage pas sur des sables mouvants. Dans bien des domaines de la science, nous continuons à être les premiers de cordée. Notre recherche bénéficie d'un potentiel humain extraordinaire. Il doit bénéficier des moyens, des structures et des formes d'organisation qui lui permettront de s'exprimer plus puissamment encore sur la scène mondiale.

L'objectif n'est donc pas de réformer de fond en comble un système qui a longtemps fait ses preuves et qui a ses traditions. **Selon le vœu des chercheurs eux-mêmes, il faut trouver un nouvel élan en débloquent certaines des règles, structures et habitudes qui freinent leur ambition : la quête de l'excellence.**

Le moment n'est pas encore venu pour moi d'énoncer les propositions du gouvernement. Le débat dans le cadre des États généraux, et plus largement dans toute la société, doit d'abord être mené à son terme. Ce n'est qu'à son issue que j'arrêterai le contenu du projet de loi.

Mais je veux vous dire aujourd'hui comment j'aborde ce défi intellectuel et politique.

Cette réforme n'est pas une affaire réservée du gouvernement, ni même des chercheurs.

Le malaise de la recherche correspond aussi à une crise de confiance entre la société et le monde de la recherche. Nos concitoyens comprennent que le grand rêve du XVII^e siècle, celui de l'homme « maître et possesseur de la nature », est en passe de se réaliser. Ils savent que la science nous offre ce pouvoir.

Mais dans le même temps, ils s'interrogent : est-ce seulement un pouvoir positif ? Est-il exercé au profit de l'humanité ou obéit-il à la seule logique de la science ? Quels sont les risques pour l'Homme et pour la nature ? La science pouvant transformer l'essence même du vivant, ce questionnement renvoie aux fondements éthiques les plus intimes de notre civilisation.

Dans ce contexte, les chercheurs ne se sentent pas toujours compris dans et par une société qui semble à la fois tout attendre du progrès et tout craindre de la science. C'est pourquoi, et même si la recherche est en partie indépendante de la demande sociale, il convient d'aider les chercheurs à renforcer leur légitimité vis-à-vis de la société.

Cela passe par une meilleure compréhension des aspirations des uns et des autres. Les Français doivent pouvoir mieux comprendre comment la recherche prépare l'avenir. Les chercheurs ont le devoir de s'expliquer, mais aussi le droit au doute et à l'incertitude. C'est la richesse de la dialectique qui s'établira entre la société et le monde de la recherche qui créera les conditions d'une responsabilité partagée à l'égard du progrès.

Cette dialectique est d'autant plus vitale que nous vivons dans un monde fondé sur la connaissance.

Ce qui permet les changements très rapides auxquels nous assistons, c'est l'économie de la connaissance dont la recherche est le moteur. L'expression « économie de la connaissance » est entrée dans les mœurs : elle caractérise la structure intégrée de nos économies occidentales.

Elle signifie que le facteur « savoir » a vu sa contribution relative à la croissance économique et sociale augmenter considérablement, au détriment des facteurs classiques. Le savoir n'est plus simplement une donnée avec laquelle il faudrait composer : il est devenu une variable sur laquelle on peut et on doit agir.

Ce phénomène a été rendu possible par la mondialisation, que l'on peut caractériser par une croissance exponentielle de la vitesse de circulation de l'information parallèlement à une diminution tout aussi rapide de son coût, et par une plus grande mobilité des échanges et de la main d'œuvre qualifiée. Ainsi, dans ce monde, le savoir est devenu l'objet politique par excellence.

Oui, la question de la recherche est une question politique !

L'État a vocation à s'en préoccuper et à s'en emparer parce qu'elle est un outil de souveraineté nationale. La maîtrise de cet outil est même plus nécessaire que jamais face à la mondialisation. Pour être efficace, il doit puiser une part de sa puissance dans sa légitimité sociale.

A travers la future loi d'orientation, un nouveau pacte entre la société française et sa recherche doit être noué. Ce pacte doit être l'occasion de poser les pistes de la société que nous voulons construire.

Quel modèle de société voulons-nous ? Celui d'une société fondée seulement sur la consommation de nouveaux produits qui continueront à être issus, comme cela a toujours été le cas, de la recherche fondamentale ? Ou une société respectueuse des individus et des équilibres naturels où la recherche n'est pas conçue exclusivement comme pourvoyeuse de nouveaux biens de consommation, mais comme facteur de progrès humain et social ?

En tout cas, pour moi, dans une société toujours plus accaparée par le matérialisme consumériste, la recherche participe au combat de l'esprit contre la barbarie, à celui de la raison contre les nouvelles sauvageries.

Dans le débat, une question revient de façon lancinante : quels acteurs pour la recherche ?

La loi devra, de façon prioritaire, répondre à la question de la répartition entre le public et le privé. Elle devra mettre en lumière que l'effort national de recherche se répartit sur ces deux piliers, indispensables l'un comme l'autre à son équilibre.

En la matière, il faut une logique nouvelle prenant acte de la réalité.

La société du savoir est une société ouverte avec une économie de marché. Ne pas le reconnaître et ne pas s'y préparer, c'est courir un risque grave : celui d'être les producteurs de talents convoités et « achetés » ailleurs – si j'ose dire – sur le « marché » mondial des compétences.

J'ai fait un calcul simple : il y a aujourd'hui entre 3 000 et 4 000 chercheurs français, formés en France, mais qui exercent leur talent aux États-Unis. Si on considère que le coût moyen de leur formation oscille autour de 150 000 euros, il suffit de multiplier ces 150 000 euros par 4 000 et vous obtenez le montant de l'aide publique française au développement des États-Unis !

L'expérience de nos chercheurs expatriés est, pour eux comme pour nous un atout, mais à condition que leur retour soit possible dans de bonnes conditions.

Ne nous y trompons pas, cette mobilité internationale des scientifiques ne va faire que s'amplifier. Elle a et elle aura des aspects très positifs à condition que nous soyons capables d'offrir des perspectives à nos propres chercheurs et d'attirer les meilleurs talents de l'étranger.

Pour ce faire, il faut désormais privilégier une logique claire d'investissement et de concentration des moyens.

La France, parce que c'est la France, doit couvrir tous les champs de la science. Il faut, sur tout notre territoire, que des

phares continuent de briller et que d'autres s'allument. Il faut qu'ils illuminent loin, qu'ils soient visibles de Californie ou de Shanghai. Oui, la France doit pouvoir tout faire, aucun domaine de la science ou de la pensée ne doit lui être étranger.

J'ai dit tout, mais je n'ai pas dit partout.

Cela implique de réajuster nos stratégies. Notre recherche doit être fondée sur une culture de programmation plus que de saupoudrage, de pôles d'excellence plutôt que de dispersion.

Dans le cadre de cette reconfiguration, aucune théorie, aussi libérale soit-elle, ne nie cette évidence, cet impératif : l'État doit intervenir dans la production de ce bien public qu'est la recherche. Il n'est que de voir la façon dont les États-Unis, la Grande-Bretagne, le Japon, conçoivent l'intervention de la puissance publique dans la recherche fondamentale et appliquée.

L'État ne saurait s'effacer : au contraire, il doit reprendre sa place, toute sa place. Il doit faire sienne une logique d'investissement stratégique sur la base de quelques principes clairs.

Il faut d'abord un financement actif de la recherche publique, attribué sur des critères d'intérêt général et de long terme dans le cadre de l'objectif européen fixé à Lisbonne.

Il faut ensuite des politiques incitatives, en particulier fiscales, qui permettent au secteur privé de s'engager vigoureusement dans l'effort national de recherche.

Il faut enfin que l'État joue son rôle de régulateur du bien commun : les questions éthiques nouvelles que pose la science doivent être éclairées par lui. Par ailleurs, l'évolution vers la brevetabilité, portée par le monde anglo-saxon, est inéluctable. Elle nous renvoie à une interrogation importante : faut-il que la puissance publique puisse détenir un certain nombre de brevets qu'elle considère comme indispensables au bien public, qu'il soit national ou international ?

Bref, à mes yeux, il ne faut pas moins, mais mieux d'État. **La recherche française a besoin d'un arbitre, d'un stimulateur, d'un investisseur de long terme !** Cette conception rénovée de l'action publique va de pair avec le respect des forces du marché. Il faut plus d'État, plus de d'acteurs privés, et plus de richesse. Les trois éléments doivent évoluer de concert.

Cette complémentarité exige d'ancrer la contribution privée dans la production du bien public.

Comment dynamiser l'investissement privé dans la recherche privée ou publique ? Comment et à quelles conditions le secteur privé finance-t-il la recherche publique ? Quelles sont les conditions d'indépendance et d'éthique nécessaires au financement de la recherche par les entreprises ? Faut-il envisager des commandes publiques passées à des sociétés privées, de façon à aider ces dernières à mettre sur le marché des innovations jugées d'intérêt général ?

Ces interrogations nous renvoient à la question des priorités de la recherche.

La recherche a besoin de liberté et elle vit de surprise.

Elle a besoin d'une certaine liberté, et, disons les choses, de gratuité apparente : dans les années 1970, le CNRS a permis à des chercheurs d'apprendre le pachtoun et de travailler sur l'Afghanistan. Qui aurait imaginé, à cette époque-là, que la question afghane, dans le contexte international, prendrait une importance si stratégique ? Sans doute un administrateur, soucieux de rentabilité immédiate, aurait-il alors décidé de couper les crédits aux spécialistes du pachtoun. Il aurait eu tort...

La recherche vit – ai-je également dit – de surprise : on connaît la chronique, évidemment romancée, de la découverte de la pénicilline par Fleming. Mais c'est vrai, l'histoire de la recherche est faite de ces surprises : c'est par hasard, par exemple, qu'en 1988 une équipe de chercheurs a découvert ce que l'on appelle l'« ADN nu », qui a ouvert la voie de la vaccination à ADN.

Liberté et surprise, certes, mais la recherche doit aussi être en résonance avec les attentes de notre société et les priorités de la Nation.

On peut en esquisser quelques unes : la capacité de vivre plus longtemps, mais aussi de vivre mieux plus longtemps (c'est la recherche biomédicale et pharmaceutique et les sciences de la vie) ; la capacité de mieux maîtriser le développement dans la durée (c'est ici les sciences de l'environnement) ; la capacité de comprendre les mutations du monde (c'est l'histoire et les sciences politiques) ; la capacité d'agir sur le monde (c'est la science économique et les relations internationales) ; la capacité enfin de saisir la beauté du monde, ce que l'on appelait jadis les « humanités ».

Ces priorités doivent être définies et justifiées. La question se pose donc de savoir qui en aura la responsabilité. Faut-il accroître le rôle de l'Office parlementaire des choix scientifiques et techniques ? Faut-il repenser le Conseil interministériel pour la recherche scientifique et technique ? Faut-il encore, comme le proposent certains, créer une Haute autorité de la recherche ?

La loi devra trancher.

Quoi qu'il en soit, pour mettre en œuvre ces grandes priorités, il me semble essentiel de repenser l'organisation de notre système de recherche largement hérité des débuts de la V^e République.

Ce système doit être adapté aux exigences de notre temps et surtout aux défis de l'avenir. C'est pour moi l'un des mérites de la crise que nous avons traversée : la communauté française de la recherche a pris pleinement conscience que cette adaptation ne pouvait plus être différée en appelant elle-même au changement. **Les débats des États généraux reflètent cette exigence et les premières propositions du CIP esquisseront déjà des pistes constructives.**

Il est clair à mes yeux que la future loi d'orientation et de programmation devra engager une avancée décisive sur ce sujet central.

Ici encore, la tâche du politique est de définir quelles sont les meilleures pistes à suivre collectivement. Les meilleures, non pas dans l'absolu, mais celles qui ont été explorées avec succès par les acteurs et qui sont acceptables par eux.

Le premier grand sujet que nous devons aborder est celui des rapports entre enseignement supérieur et recherche.

L'une des critiques les plus communément faites au système français, dans les évaluations internationales comme par nos chercheurs et universitaires eux-mêmes, est en effet la dichotomie, plus forte que dans n'importe quel autre pays comparable, entre notre enseignement supérieur et notre recherche. Il ne s'agit nullement de remettre en question nos spécificités, comme par exemple l'existence de statuts différents de chercheurs et d'enseignants-chercheurs ou la présence dans notre paysage des grands organismes de recherche.

Il faut que tous les acteurs se penchent sur l'organisation de ce système, pour évaluer ses performances et inventer les outils permettant de l'améliorer. A cet égard, la seule question qui vaille est de se demander comment créer les conditions d'un continuum harmonieux entre la formation à l'université et dans les grandes écoles et la recherche.

Des pistes ont déjà été abordées par les chercheurs eux-mêmes : nous les expertisons. Deux critères me semblent devoir être privilégiés : ces pistes peuvent-elles faire l'objet d'un consensus et si oui, comment définir des évolutions progressives qui permettent de nous rapprocher d'une organisation comparable aux meilleurs sur le plan international ?

La loi devra permettre de mieux répartir les compétences et les actions entre tous les acteurs de la recherche – universités, organismes, agences, pôles, fondations, entreprises... – de façon à optimiser les performances du système dans son ensemble.

La politique des sites d'excellence est une réponse qui mérite toute notre attention. Certains suggèrent de créer des « campus de recherche » où se retrouveraient l'ensemble des acteurs : universités, organismes, entreprises, collectivités. Cette piste doit être creusée. Si nous décidons de nous engager dans cette voie, quel serait le statut de ces pôles ? Faut-il leur donner la personnalité morale ? A l'intérieur de ces pôles, faut-il désigner un établissement chef de file ? Leur création doit-elle se faire d'en haut, ou bien expérimentalement, sur la base du volontariat ?

Tout ceci suppose bien évidemment de repenser en profondeur la question centrale de l'évaluation de la recherche, dont j'ai cru comprendre qu'elle ne donne satisfaction à personne : ni aux responsables de laboratoires et d'organismes, ni à la puissance publique, ni aux chercheurs eux-mêmes.

Comment atteindre un consensus sur cette question difficile ? **Comment avancer sur la voie de l'évaluation plus internationale que tout le monde souhaite ?** Faut-il transformer l'équilibre entre membres élus et nommés dans les instances d'évaluation, comme le proposent certains chercheurs ? Là aussi nous devons prendre des décisions importantes : la loi ne pourra en aucun cas s'y dérober.

Enfin, et ce n'est un secret pour personne, l'organisation de la recherche française ne brille pas pour sa vision novatrice, juste et équilibrée de la gestion des ressources humaines.

Entre les doctorants sans bourse et les patrons de laboratoire pris par des contraintes budgétaires annuelles et sans visibilité sur l'avenir, entre les ATER et les chargés de recherche au CNRS qui souffrent parfois d'isolement, le monde des chercheurs est un monde où les sujets de mécontentements personnels ne manquent pas. Sans même parler des barrières étanches entre chercheurs, ingénieurs et techniciens qui relèvent, chacun s'y accorde, d'une conception statique inadaptée aux besoins du jour...

Sur les compétences, les carrières, les rémunérations et les statuts, je pense qu'une approche pragmatique est la seule qui vaille.

Le sujet est trop important pour le laisser s'enliser dans des débats idéologiques stériles et des positions archaïques entre supposés « ultralibéraux » et prétendus « étatistes ». Il ne s'agit pas de dresser les mérites comparés du CDID, du CDI et du statut de fonctionnaire. Il s'agit d'améliorer la gestion des ressources humaines, en dégagant les solutions qui marchent le mieux, celles qui sont le plus conformes aux besoins des laboratoires et aux attentes des chercheurs.

Notre but doit être clair : recruter les meilleurs et leur permettre de s'épanouir au service de leur ambition scientifique. Investir résolument dans le capital humain est un impératif pour la recherche française.

Pour y parvenir, il est vital pour un chercheur mais également pour son laboratoire et son équipe, d'avoir une visibilité sur le long terme. Mais d'un autre côté, les statuts publics sont souvent et à juste titre considérés comme trop peu rémunérateurs et trop rigides car n'offrant pas la réactivité nécessaire dans la constitution des équipes.

Nous devons résoudre ce hiatus.

Certains s'interrogent sur un possible rapprochement des statuts entre chercheurs et enseignants-chercheurs. La loi devra dégager des solutions pour y parvenir concrètement : à ce titre, la proposition du CIP, qui consiste à créer plus de postes d'accueil pour les enseignants-chercheurs dans l'université, est une idée intéressante. Certains, au cours de leur carrière, devraient, tour à tour, être plus attirés par la recherche ou par l'enseignement, voire par des prises de responsabilités dans l'administration de la recherche. Nous devons trouver les moyens de faire entrer cette mobilité choisie dans les faits.

Au-delà du nouveau pacte entre la société et la recherche, au-delà d'une organisation nouvelle de la recherche, la loi d'orientation et de programmation doit être également l'occasion de positionner résolument la recherche française dans l'espace européen.

Notre pays a joui d'une influence sans commune mesure avec sa taille réelle sur la mappemonde. Cette influence, nous la devons à la vitalité de notre création dans tous les

domaines, et particulièrement dans celui de la recherche. Un statisticien qui, pour imaginer notre poids démographique, aurait seulement à disposition le nombre de nos médailles Fields, estimerait sans doute que nous vivons dans un pays de quatre cents millions d'habitants...

Mais d'autres indicateurs, qu'il faut prendre là aussi avec toutes les rigueurs d'usage, sont moins brillants : le nombre de brevets, les publications dans des revues scientifiques internationales, le poids comparatif de nos grands organismes ou le classement international de nos universités...

Un fait est certain : pour optimiser la valeur ajoutée des efforts de notre pays dans le domaine de la recherche, le levier européen revêt une importance plus grande que jamais. C'est par l'Europe que nous pourrions démultiplier notre influence au sein du continent et du monde.

Quels sont les partenariats à mettre en œuvre, et pour quels projets ? Faut-il travailler sur tous les sujets de la science, dans tous les pays d'Europe, ou des choix stratégiques sont-ils à opérer ? Si oui, selon quels critères ? Faut-il, comme dans d'autres domaines, imaginer des « groupes pionniers », sur la base du volontariat, dans tel ou tel domaine de recherche, et alors lesquels ? Comment favoriser la mobilité des chercheurs français en Europe ? Comment assurer l'attractivité de notre continent et de notre pays pour les meilleurs chercheurs étrangers ?

Dans les réponses que nous serons amenés à formuler sur toutes ces questions, il est une donnée que nous ne devons jamais perdre de vue : le choix incontournable de l'Europe ne veut pas dire moins d'État dans la recherche et moins de moyens pour la recherche. L'élan scientifique européen ne sera pas l'addition de nos faiblesses mais la somme de nos volontés et de nos exemplarités nationales.

Compte tenu de nos ambitions légitimes, compte tenu de l'enjeu stratégique que représente la recherche pour l'avenir du pays, la préparation de la loi d'orientation et de programmation est un exercice difficile. J'ai souhaité d'emblée qu'il soit conduit en toute transparence avec la participation la plus large possible de la communauté scientifique nationale.

Ce ne sera pas une loi préparée dans le secret des cabinets.

Le CIP a engagé un travail considérable, à Paris comme en région. Le rapport intermédiaire qui m'a été remis

constitue déjà une première étape intéressante qui s'inscrit pleinement dans l'état d'esprit qui a présidé à la sortie de la crise de ces derniers mois.

Jusqu'à l'automne, nous allons poursuivre des consultations tous azimuts. Au-delà même des États généraux, c'est à l'ensemble de la société civile intéressée par cette question à qui nous faisons appel. De nombreuses et intéressantes contributions nous ont d'ores et déjà été remises. Les présidents des trois commissions compétentes du Sénat sur la recherche viennent par exemple de remettre leur rapport. Je tiens à les en remercier.

La remise des propositions finales des États généraux – dont je suis convaincu qu'elles seront à la fois audacieuses et réalistes – clôtureront à la fin du mois d'octobre prochain cette phase de débat et de consultation.

Il me reviendra alors, avec François d'Aubert, d'arbitrer et de concevoir les propositions du gouvernement dans un projet de loi avant la fin de l'année. Ce texte fera l'objet d'un dialogue social intense avant d'être soumis au Conseil des Ministres au tout début de l'année 2005. Le débat parlementaire qui s'en suivra devrait permettre d'adopter la loi au printemps 2005.

Tel est donc notre calendrier.

Il est exigeant mais je sais que nul ne ménagera ses efforts compte tenu de l'enjeu. Car la recherche est pour nous beaucoup plus qu'une politique publique parmi d'autres. La recherche est, pour la France au sein de l'Europe, un outil d'action privilégié pour affirmer notre modèle économique, social, éthique, dans lequel d'autres pourront se reconnaître.

Notre recherche est bien plus que l'avenir de la science : elle constitue l'un des vecteurs politiques de notre démocratie, de notre idée du monde ; elle est l'un des moyens d'expression d'un modèle européen qui peut se poser en solution alternative.

Mais à la seule condition qu'elle repose sur des choix politiquement clairs, et assumés par l'ensemble de la Nation.

François Fillon

Ministre de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche

8 juillet 2004



François Fillon, Ministre de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, et François d'Aubert, Ministre délégué à la Recherche, le 8 juillet dernier à la Maison de la Chimie. ©Laure Ricote/MENESR.

Le retour au sol des matières organiques

Paris, 27-28 avril 2004

En avril dernier, l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) a organisé des journées sur le thème du retour au sol des matières organiques. L'acquisition de références agronomiques et environnementales sur ces matières organiques a été au centre des exposés. Le but était d'amorcer une réflexion structurée sur l'expérimentation, les méthodes, l'optimisation du maillage et le devenir des sites en cours.

La production des déchets organiques se développe de plus en plus et le retour au sol est encouragé au niveau national dans le cadre du développement de l'agriculture durable. En effet, il est intéressant économiquement et écologiquement, dans la perspective de la limitation de l'effet de serre. Dans un souci de qualité et d'innocuité des produits, des essais agronomiques sont cependant mis en place.

L'ADEME Bretagne définit les déchets organiques comme « l'ensemble des résidus ou sous-produits organiques engendrés par l'agriculture, les industries agroalimentaires ou les collectivités, composés de matière organique non synthétique caractérisée par la présence d'atomes de carbone issus d'organismes vivants, végétaux ou animaux ». Ce n'est que lorsque ces déchets ne présentent pas « de dangers pour les sols qu'ils peuvent être considérés comme

intéressants pour un retour au sol » [1]. Ils peuvent alors être notamment transformés en matières fertilisantes (amendements organiques, engrais). Après quelques rappels concernant les réglementations, les différents types de cultures et l'état des essais agronomiques en France, des programmes de recherche et les résultats de plusieurs essais ont été présentés.

AGREDE et VADETOX

AGREDE et VADETOX sont deux exemples de programmes de recherche. AGREDE (Agriculture et épandage de déchets urbains et agro-industriels) est un programme de recherche de l'INRA (Institut National de Recherche Agronomique) d'une durée de 4 ans. Il porte sur les impacts environnementaux des épandages et notamment sur la disponibilité en azote des effluents urbains, agro-industriels et issus d'élevage, la phyto-disponibilité et la valeur fertilisante du phosphore de déchets urbains, les éléments traces métalliques dans les sols et les récoltes, et le devenir et les impacts écotoxicologiques du nonylphénol contenu dans les boues de stations d'épuration valorisées en agriculture.

VADETOX (Évaluation des risques écotoxicologiques liés à l'épandage

des déchets et produits dérivés en agriculture), mis en place depuis 1996 par l'ADEME, vise à développer des outils pour évaluer le danger et les risques écotoxiques liés à l'épandage des déchets et de leurs produits dérivés en agriculture. L'objectif à terme est de définir une méthode de prévention des risques pour les écosystèmes, en confrontant les données du laboratoire à celles recueillies sur le terrain.

Ces deux programmes donnent lieu au développement d'outils potentiellement transférables aux différents utilisateurs, une fois que les référentiels d'interprétations seront développés et validés.

Essais agronomiques

A ce jour, environ 150 essais agronomiques sont recensés en France la majorité ayant débuté dans les cinq dernières années. Ils portent sur différents paramètres, comme les éléments traces métalliques toxiques pour la faune du sol, les micro-organismes et la plante elle-même), l'azote ou le phosphore.

Les protocoles et résultats de plusieurs de ces essais ont été développés lors de ces journées. Quelques-uns sont présentés ci-après.



Culture de maïs semences aux environs de Riom (Vidal Louis, © Inra).



Typologie dans les boues selon la biodisponibilité de l'azote et du phosphore en conditions contrôlées

Ces études sont menées sur des boues de stations d'épuration des régions de Bourgogne et de Franche-Comté. Elles permettent de montrer que si le rapport C/N des produits considérés offre une prévision du comportement global de l'azote dans ces produits, seuls des essais complémentaires comme des tests de biodisponibilité amènent des précisions d'ordre cinétique.

Les résultats montrent d'une part que la contribution azotée dépend de la composition de ces boues et des conditions de culture, et d'autre part qu'il existe une cohérence entre résultats au laboratoire et au champ. Cependant, on ne peut déduire le comportement du phosphore de ce même rapport C/N. De plus, la biodisponibilité de celui-ci doit être évaluée en fonction du type de sol sur lequel sont épandues les boues. Ces études concernent également les effets du conditionnement de la boue et de la nature des effluents sur la dynamique des éléments nutritifs.

Une étude statistique pourrait amener à l'utilisation de tests de laboratoire comme tests prédictifs permettant une utilisation plus raisonnée des matières organiques. Une nouvelle étude va être menée en 2004 dans ce sens par la Chambre d'Agriculture de Lorraine sur les matières organiques d'origine agricole.

Synthèse de données expérimentales sur les teneurs en éléments traces de différentes espèces végétales dans le cadre de l'épandage des matières organiques en France

A la demande de l'ADEME, l'Institut d'Hygiène Industrielle et de l'Environnement a effectué une synthèse de mesures d'éléments

traces métalliques dans différentes conditions pédoclimatiques françaises (conditions de température et d'humidité du sol). Cette synthèse a eu lieu dans le cadre d'expérimentations agronomiques étudiant les effets de l'épandage des déchets organiques sur les agrosystèmes. Une base de données a été créée à partir des résultats recueillis sur 145 sites, datant pour la plupart de moins de 5 ans et répartis dans le nord, l'est et le sud-est de la France. Des boues urbaines et industrielles ont principalement été utilisées. Les éléments traces métalliques recensés sont essentiellement Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn. Après comparaison avec un témoin n'ayant pas subi d'épandage organique, on a constaté que des apports modérés de ces épandages ne modifient pas ou augmentent à court terme leurs compositions dans les céréales, colzas et vignes dans les conditions expérimentales étudiées, mais que la betterave et la laitue les retiennent fortement. Cette teneur est corrélée linéairement et légèrement au pH et aux taux d'argiles dans les sols. L'harmonisation des méthodes expérimentales et le recueil de données climatiques pourraient permettre une meilleure précision des résultats.

Intérêts du suivi à long terme des effets de l'épandage de boues urbaines sur le sol, le rendement et la composition en éléments traces métal d'une culture de maïs

La mission recyclage agricole du Haut-Rhin a présenté un essai agronomique réalisé pour répondre à la question soumise par des agriculteurs de ce département : « un épandage de boues génère-t-il davantage de risques pour la fertilité du sol et la qualité des récoltes qu'une fertilisation à base d'engrais minéraux » ?

L'essai a débuté fin 1995 et est prévu pour durer au minimum 9 ans, idéalement 11. En effet, les flux de matières

sèches et d'éléments traces sont faibles et l'effet climatique peut entraîner de grandes variations dans les résultats.

Ainsi, ces essais ont montré que l'épandage de boues entraîne évidemment sur le sol une augmentation de pH sur boues chaulées (traitées à la chaux), donc un effet positif puisque le sol devient moins acide, une diminution de la teneur en sélénium sur les boues chaulées et non chaulées et une diminution des teneurs en manganèse et cadmium dans le maïs pour les boues chaulées. Les conséquences sont des effets négatifs du manganèse et sélénium car leurs teneurs se retrouvent loin des seuils de carence. Dans le cas du cadmium, et vu son caractère toxique à fortes doses, l'épandage de boues chaulées est plutôt positif.

L'objectif de l'équipe menant cet essai est désormais de poursuivre ces épandages afin de détecter d'éventuelles nouvelles incidences, de faire durer au-delà de 9 ans ces mêmes épandages afin de se rapprocher des conditions réelles, et de valoriser ces essais notamment en effectuant des recherches sur l'implication de micro-organismes volatilisant le sélénium, sur le transfert sol-maïs du manganèse et du cadmium et sur les bio-indicateurs.

Ces journées techniques se sont conclues par une table ronde dont le but était la mise au point d'une approche coordonnée d'acquisition de références agro-environnementales.

Émérance Marcoux

Journaliste stagiaire

[1] Chauvin M., *La réglementation française sur la valorisation agronomique des déchets organiques, organisation et points principaux*, ADEME Bretagne, janvier 2003.

Nano-méso porosités dans les polymères

Compte-rendu de l'atelier de prospective ARAMM-GFP-INSA Lyon, 23 janvier 2004

Les polymères poreux doivent être considérés comme des matériaux différents des polymères massiques à partir desquels ils sont constitués. Ils ont en effet des caractéristiques particulières (densité, surface spécifique, structure compartimentalisée) et des propriétés additionnelles (propriétés isolantes par exemple) qui permettent des applications spécifiques dans des domaines aussi variés que l'analyse (membranes séparatives, de capteurs spécifiques), la synthèse organique (synthèse supportée, catalyse énantiosélective), la réalisation de dispositifs d'optique ou de microélectronique, et même la médecine (dispositifs de relargage contrôlé de médicaments, implants pour la chirurgie réparatrice).

L'atelier de prospective « Nano-méso porosités dans les polymères », organisé par l'Agence Rhône-Alpes de Maîtrise des Matériaux (ARAMM), le Groupe Français des Polymères (GFP) et l'INSA de Lyon, le 23 janvier 2004, avait pour ambition de faire le point sur les méthodes d'élaboration de ces matériaux, sur leurs applications actuelles ou en émergence, en essayant de bien faire apparaître les verrous scientifiques ou techniques qui limitent aujourd'hui leur développement.

Cinq conférenciers, provenant d'horizons divers, ont apporté leur vision de la situation après une conférence introductive de Markus Antonietti du Max Planck Institut de Potsdam (voir encadré). Une table ronde a clôturé cette journée qui a réuni 125 participants dont une cinquantaine d'industriels.

Les systèmes polymères nano et méso-poreux : quelques remarques

Les propriétés fonctionnelles d'une matrice poreuse dépendent des caractéristiques de la porosité (dimension

des pores, volume, connectivité, épaisseur et rugosité des parois...) qu'il faut donc être capable de maîtriser aussi parfaitement que possible lors de la synthèse.

Un problème de terminologie

Une première question concerne la définition précise des types de porosité. Comme l'a souligné Michel Dumon en ouverture de la Journée, la définition de l'IUPAC ne parle que de « macroporosité » (pores de diamètre moyen supérieur à 50 nm), de « mésoporosité » (pores de diamètre moyen compris entre 2 et 50 nm) et de « microporosité » (pores de diamètre moyen inférieur à 2 nm). Le domaine de la « nanoporosité », introduit plus récemment, n'a pas vraiment été défini ; on s'accorde à dire qu'il englobe la microporosité et déborde un peu sur celui de la mésoporosité. Tous les orateurs qui interviendront dans cette journée partageront cette vision.

Les frontières de 2 et 50 nm correspondent à des transitions dans les processus d'écoulement des fluides dans les structures poreuses ; les lois décrivant les comportements dans les macroporeux et les mésoporeux ne seront plus valables dans les microporeux où les molécules adsorbées aux parois ont des effets dominants.

Connectivité des pores et hiérarchisation des structures : deux paramètres clés pour les applications

La connectivité des pores est recherchée pour assurer la circulation des fluides en vue de la séparation d'espèces moléculaires ou de la détection de molécules, ou encore pour le relargage de médicament ; par contre, une porosité fermée est mieux adaptée pour élaborer des couches à propriétés diélectriques, optiques ou pour l'isolation phonique (cf. figure 1).

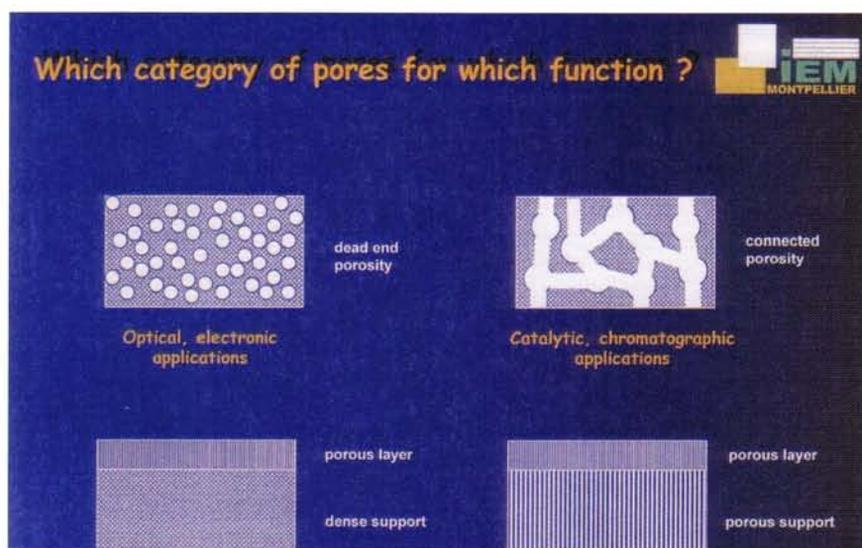


Figure 1 - Structure poreuse et application, selon C. Guizard. D.R.

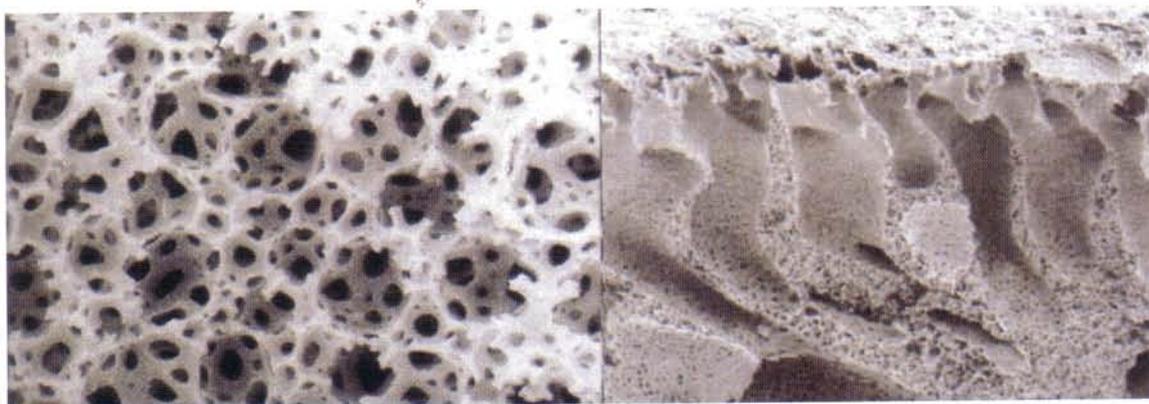


Figure 2 - Exemples de structures poreuses hiérarchisées présentées par M. Antonietti (à gauche) et C. Guizard (à droite). D.R.

En général, la dimension et la distribution en taille des pores doivent être parfaitement adaptées aux applications envisagées. Une distribution resserrée correspond rarement à l'objectif ; c'est plutôt une « hiérarchisation » de la structure avec par exemple des macropores séparés par des parois nanoporeuses qui est recherchée (cf. figure 2). Ainsi, dans les polymères organiques, la maîtrise de la hiérarchisation de structures poreuses apparaît comme un point commun recherché pour beaucoup d'applications. Elle peut être obtenue par plusieurs des techniques d'élaboration qui seront décrites ci-après.

...Sans oublier un autre point clé : la mise en forme

Un point crucial dans l'élaboration des matériaux poreux est leur mise en forme. Cette étape a été dissociée de l'étape de synthèse. La notion récente de matériaux à structure hiérarchique et la conception de micro et mésosystèmes pour la séparation, la catalyse, l'optique ou les capteurs ont complètement modifié les stratégies pour l'élaboration de ces matériaux et on cherche maintenant à obtenir en une seule opération les différents niveaux de porosité. Dans ce contexte, on voit en particulier apparaître des procédés de mise en forme issus des méthodes développées pour la microélectronique. De plus, la notion d'intégration du matériau dans le système final (le dispositif, le démonstrateur) a été soulignée par plusieurs conférenciers (MIP, low-K, capteur, nanofiltration). La porosité seule, même si elle est requise, n'est jamais le seul critère de validation du matériau poreux.

L'élaboration des polymères nano et méso-poreux

Le professeur Antonietti a fait une présentation très exhaustive des techniques permettant d'accéder à des systèmes polymères poreux de caractéristiques variées. Il a distingué trois types de méthodes. Deux sont considérées comme relativement classiques : la technique de « moussage » et la technique de séparation de phase (démixtion) suivie d'un séchage. La troisième, qui est plus récente, consiste à organiser le polymère autour d'un gabarit (template) et à éliminer (sacrifier) ensuite cet acteur du système.

La technique de moussage a une grande importance industrielle ; c'est celle qui est utilisée pour préparer des

produits de très gros tonnage comme le polystyrène expansé. *Il s'agit là essentiellement de systèmes macroporeux. Il y a cependant des développements récents à signaler qui visent des « nanomousses » transparentes, à porosité fermée (des mousses de polystyrène existent et sont en attente des mousses polyéthylène et polypropylène qui auraient des propriétés d'isolations thermiques améliorées).* Le défi est de contrôler parfaitement la nucléation des bulles, leur croissance et leur coalescence ; une solution est d'introduire dans la matrice polymère des particules de latex très hydrophobes qui peuvent dissoudre localement du CO₂ supercritique, ce qui permet ensuite d'obtenir de très grandes vitesses de nucléation de bulles.

L'obtention de polymères poreux par séparation de phase, à partir de solutions de polymères ou de solutions structurées ou de mélanges, est maintenant assez bien maîtrisée et est utilisée pour préparer la plupart des résines échangeuses d'ions et les matériaux destinés à des usages en chromatographie. *De nouvelles perspectives sont cependant apparues avec le développement des colonnes monolithes pour la chromatographie* qui sont faites par ce type de méthode mais en réalisant directement la mise en forme de la colonne de séparation. On contrôle plus aisément l'hydrodynamique des transferts et on obtient une bien meilleure résolution. Ces colonnes sont bien adaptées aux analyses rapides requises par le développement des méthodes de criblage rapide (approches combinatoires, massivement parallèles). La méthode de « séparation de phase » ne conduit pas à ce jour à des porosités de taille nanométrique car, par exemple, les phénomènes de coalescence sont souvent inévitables et contribuent à augmenter la taille de la phase dispersée donc des pores. Des pores méso et macro sont néanmoins accessibles.

Les techniques de polymérisation sur des « templates » (gabarits) n'ont pas aujourd'hui donné lieu à des développements industriels aussi importants, malgré la grande diversité des gabarits envisagés. Cela tient certainement aux grandes difficultés rencontrées pour maîtriser les organisations. La polymérisation employée est pour l'instant uniquement radicalaire.

• Dans le cas de template moléculaire, donnant lieu à de vraies nanopores (micro selon l'IUPAC), le choix des gabarits a montré que des molécules multifonctionnelles sont

toujours nécessaires (3 sites de reconnaissance minimum) et que la matrice polymère doit présenter un taux de réticulation « suffisant », compromis entre rigidité (non effondrement des pores) et souplesse (interaction gabarit/matrice, extraction du gabarit). Cependant des difficultés subsistent toujours à maintenir les vides nanométriques dans une matrice organique à cause des relaxations (et des vibrations) du polymère.

- La polymérisation de styrène en présence de **micelles** inverses gorgées d'eau est un exemple de technique de polymérisation sur template micellaire. Elle permet bien d'obtenir une structure poreuse de très grande surface (250 m²/g), mais la taille des pores est de 25 nm au lieu des 3 nm qui correspond à la taille des micelles. **Il est en fait très difficile d'empêcher le système de se réorganiser durant la polymérisation ; lors du passage du monomère au polymère, le terme entropique diminue fortement et contribue à une augmentation de l'énergie libre de surface, d'où cette évolution.**

- La polymérisation sur des **microémulsions** se heurte au même problème : on obtient des structures macroporeuses bicontinues contenant jusqu'à 90 % de vide, à l'échelle du micromètre, mais qui n'ont rien à voir avec l'organisation du système initial, avant la polymérisation.

- Il en est encore de même pour la polymérisation en présence de **mésophases cristaux liquides** : à un certain stade d'avancement de la polymérisation, on observe une démixtion avec une phase riche en polymère et une autre phase riche en tensioactif. La phase polymère croît de manière orientée à l'intérieur de chaque domaine de la mésophase (qui est un polydomaine cristal liquide). On obtient une structure poreuse hiérarchisée intéressante, après extraction de la mésophase, mais dans laquelle on ne retrouve plus la structure initiale. Il n'a été cité qu'un cas particulier de polymérisation sur des gabarits constitués de copolymères à blocs pour lesquels l'organisation initiale a pu être conservée.

- Les émulsions inverses hautement concentrées (**HIPE's** : high internal phase emulsions) constituent certainement des systèmes appelés à se développer pour produire des matériaux poreux à porosité hiérarchisée de très faible densité (plus de 90 % de vide), mais la réalisation de ces émulsions fait encore appel à beaucoup d'empirisme et on n'en a donc pas un contrôle suffisant. Le contrôle est assuré par des essais de variation des vitesses d'agitation et d'ajouts du solvant (la phase interne).

Comme l'a montré Christian Guizard de l'Institut Européen des Membranes, les phénomènes de réorganisation sont beaucoup plus faciles à maîtriser lorsqu'on veut réaliser une matrice inorganique (de silice par exemple) à partir de systèmes hybrides organiques/inorganiques. La grande différence est que la « polymérisation » à partir des précurseurs fait intervenir des réactions de polycondensation. Les synthèses sol-gel réalisées en présence de divers « templates » (latex, mésophases hexagonales ou cubiques de tensioactifs, molécules organiques) permettent d'élaborer des céramiques de structures. Des structures macro, méso et nano-poreuses très variées et assez bien contrôlées peuvent se présenter soit sous forme de billes, soit sous forme de couches empilables. La hiérarchisation des porosités est également plus aisée et elle permet de réaliser de véritables systèmes intégrés, optimisés pour une application particulière. Les applications des structures poreuses inorganiques sont les mêmes que celles visées pour les polymères (nano)poreux organiques

(séparation de gaz, optique, diélectrique, capteur, microréacteur).

Les progrès les plus récents réalisés dans l'élaboration des structures poreuses inorganiques sont dus à l'utilisation de précurseurs de type silsesquioxanes (cubanes), à huit atomes de silicium. De nouvelles familles de mésoporeux, comparables aux aérogels mais obtenus sans faire appel au CO₂ supercritique, ont été obtenues par cette voie. Il a été noté une tendance actuelle à transposer les acquis de la chimie organique supramoléculaire et de l'autoassemblage à la chimie des hybrides organiques/inorganiques.

La technique des empreintes moléculaires (« impression moléculaire »), qui vise à générer des pores ayant à la fois la taille et la forme d'une molécule particulière, a fait l'objet d'une présentation et d'une analyse plus détaillées par Monique Mauzac de IMRCP (cf. encadré).

Les MIP permettent aujourd'hui d'élaborer des « pièges » à molécules de bonne *sélectivité*, bien supérieure à des chromatographies classiques, mais dont la *capacité* est jugée très insuffisante.

Pour essayer de résoudre ce problème, l'équipe de M. Mauzac a réalisé des matrices polymères capables de s'auto-organiser en réseaux mésomorphes. A cet effet, des groupes thermotropes sont introduits sur les chaînes monomères. Dans le polymère, les groupes cristaux liquides s'opposent à la déformation de la matrice, tout comme les ponts dans un réseau réticulé chimiquement. On peut ainsi réaliser des matrices « indéformables » avec des taux d'agents réticulant beaucoup plus faibles, de 5 à 10 % de groupe cristal liquide au lieu de 80 % de ponts de réticulation chimiques dans le cas de MIP classiques non mésogènes. De plus, ces interactions entre les groupes mésogènes sont modulables (par effet thermique, gonflement, déformation mécanique). Cela permet d'obtenir une rigidité modulable et de tripler ou quadrupler la capacité du matériau.

Quelques matériaux spectaculaires

La présentation de M. Antonietti a été abondamment illustrée par des clichés microscopiques issus des travaux de son équipe ou de la littérature. Certains, très spectaculaires, ont retenu particulièrement notre attention. Nous citerons :

- le « nanocoating », illustré par la réplique de mésostructures organiques par des oxydes métalliques (TiO₂), i.e. le revêtement de la surface de pores suivi de l'évacuation du polymère (→ réalisation de billes d'oxyde de titane



Figure 3 - Le « nœud du problème », selon M. Antonietti. D.R.

(1 micromètre) à 98 % de porosité pour la photocatalyse (oxydation du chlorophénol) ;

- le revêtement de membranes ou de structures papières par nanoparticules de silice ;

- la réalisation de « fils noués » d'oxyde de titane obtenus par nanodécoration d'un gel poreux de polymère puis calcination du polymère (cf. figure 3) ;

- la réalisation de gels hybrides super-paramagnétiques, capables de se rigidifier sous l'effet d'un champ magnétique (intérêt pour la confection de joints temporaires).

Les applications et les perspectives de développement

Les applications relevant de la chromatographie n'ayant été que peu abordées par les intervenants, nous retiendrons plus particulièrement les conclusions qui concernent les empreintes moléculaires et les membranes séparatives, ainsi que les domaines d'activités concernés par leurs applications.

Les polymères à empreinte moléculaire (MIP) dans les capteurs et la synthèse organique

Les systèmes de capteur ou nez électroniques, dont a parlé Gilles Vériot du CEA de Saclay, sont des dispositifs destinés à renseigner leur utilisateur sur la présence d'une ou plusieurs espèces chimiques dans leur environnement immédiat. La reconnaissance peut être basée sur la structure de la molécule cible et/ou sur sa réactivité. Différents systèmes ont d'ores et déjà été développés, et certains sont commercialement disponibles. Tous sont basés sur l'utilisation de matériaux sensibles à base d'oxydes semi-conducteurs (SnO_2) et dans une bien moindre mesure, de polymères conducteurs. Malgré de bonnes sensibilités, ces matériaux, inorganiques pour la plupart, ont un point faible majeur : leur non-spécificité. Ainsi, la discrimination des signaux obtenus nécessite des développements mathématiques complexes et souvent controversés afin de pouvoir aboutir à une interprétation pertinente des résultats. Dans ce contexte, les polymères à empreinte moléculaire apparaissent très séduisants. En effet, ces matériaux présentent des nanostructures chimiquement actives qui permettent la reconnaissance sélective d'une molécule cible donnée. D'autre part, ils présentent *a priori* les avantages d'être robustes, avec une bonne stabilité thermique et chimique, et de pouvoir être synthétisés à partir de réactifs à bas coût.

Le domaine d'application des MIP paraît très large car théoriquement les empreintes pouvant être obtenues englobent la plupart des composés organiques fonctionnels. D'excellentes performances ont pu être réalisées avec des MIP synthétisés en masse pour des applications de séparation analytique. Bien que la démonstration de principe des potentialités de ces matériaux soit aujourd'hui acquise, le domaine de la détection chimique et des capteurs est globalement beaucoup moins ouvert. On peut noter, en effet, que les performances des capteurs MIP synthétisés en masse restent en deçà de celles des capteurs plus classiques en terme de sensibilité. Cela résulte principalement d'une mauvaise homogénéité des sites actifs de reconnaissance et de leur accessibilité. Afin de favoriser l'accès aux sites actifs et de permettre la mise en forme ultérieure du polymère, un broyage suivi d'un

La technique des empreintes moléculaires



L'objectif de cette technique, introduite par les travaux de Wulf (1972) et Mosbach (1980), est de générer au sein d'une matrice polymère des pores très sélectifs, capables de reconnaître la molécule autour de laquelle ils ont été imprimés. Des monomères fonctionnels, généralement vinyliques, sont positionnés autour d'une molécule préalablement sélectionnée (molécule invitée) avec laquelle ils établissent des liaisons de faible énergie (liaisons H). Après polymérisation des monomères et réticulation, la molécule en question doit être retirée pour laisser son « empreinte » dans le matériau. Cette étape est la plus délicate : pour éviter la relaxation des chaînes polymères lors de l'extraction et conserver intacte « l'empreinte » de la molécule, il est nécessaire de réticuler fortement le matériau. Mais la réticulation poussée rend aussi très difficile l'extraction de la molécule invitée par un solvant et la diffusion ultérieure dans cette matrice d'un mélange de petites molécules lorsque l'on voudra faire de la reconnaissance moléculaire et piéger toute molécule dont la taille et la forme correspondent à l'empreinte. La capacité du matériau est en général très faible, de l'ordre de 0,1 mg/g, et environ 10 % des molécules hôtes restent occluses dans les sites. Par contre, ces matériaux de séparation ont une bonne stabilité chimique (aux solvants par exemple). Améliorer l'accessibilité des molécules que l'on veut reconnaître est donc une difficulté qui doit encore être surmontée ; pour ce faire, certains réalisent des « MIP » (« molecular imprinted polymers ») sur une surface, sur des billes, dans des membranes macroporeuses, ce qui facilite beaucoup la circulation des fluides, l'accessibilité aux sites actifs et accélère les cinétiques d'échanges dans les applications potentielles.

Ces MIP ont été proposés essentiellement pour la chromatographie d'affinité, la préparation d'analogues d'anticorps ou d'enzymes, et la catalyse stéréospécifique. De nombreux exemples dans la littérature illustrent de telles applications mais aucun développement industriel n'existe encore. D'autres exemples d'application dans les capteurs ont aussi été donnés, dans lesquels on réalise l'empreinte à la surface d'une électrode. Un signal est émis et amplifié lorsque la molécule hôte est détectée en se piégeant dans l'empreinte. La détection de molécules toxiques (gaz de combats) a été ainsi envisagée.

Listes des intervenants

- Markus Antonietti (Max Planck Institute, Potsdam Allemagne) : « Synthesis of porous polymers by template techniques, phase separation, foaming, and some of the more exciting applications ».
- Christian Guizard (Institut Européen des Membranes, Montpellier) : « Nouveautés dans l'élaboration d'hybrides organiques/inorganiques nano et méso-poreux, apport de l'inorganique, comparaison organique/inorganique ».
- Monique Mauzac (IMRCP, CNRS Univ. P. Sabatier, Toulouse) : « Polymères nanoporeux obtenus par la technique de l'empreinte moléculaire ».
- Pierre Roy (Groupe Protex, Protavic, Paris) : « Matériaux nano et méso-poreux pour diélectriques, microélectronique et optique ».
- Valérie Thoraval (Rhodia Orelis) : « Nanofiltration à partir de polymères poreux ».
- Gilles Vériot (CEA Saclay) : « Ingénierie des MIP... vers des applications capteurs ».

tamassage doit être réalisé après la synthèse en masse du polymère ; elle entraîne généralement une dégradation des sites de reconnaissance. La synthèse en masse des MIP pour des applications dans les capteurs n'est donc que difficilement envisageable ; on prévoit des revêtements sensibles, la détection se faisant par exemple par ondes acoustiques de surface (SAW) ou par un dispositif de type microbalance à quartz. Pour toute application capteur, G. Vériot souligne que l'approche système, allant jusqu'au démonstrateur, est nécessaire (il a présenté des exemples de capteurs intégrés complets avec leurs problèmes de transduction des signaux, ex. réseau de Bragg fonctionnalisés par un MIP). Concernant le matériau, les paramètres clés qui restent à optimiser sont l'homogénéité des sites, l'accessibilité, l'affinité et la stabilité. Les marchés visés sont pour le moment la sécurité civile et militaire (détection d'explosif, de drogue...) et l'environnement (détection des COV, composés organiques volatils). Aujourd'hui, le développement de MIP pour les capteurs est un domaine de recherche très actif mais aucune réalisation industrielle n'est connue à ce jour. Si les marchés à court terme des capteurs à base de MIP ne seront que des niches, il semble que des marchés de grands volumes soient envisageables à partir de 2010. Environ 18 sociétés sont recensées dans le monde en 2003.

Dans le domaine de la catalyse enzymatique, des analogues d'enzymes constitués par des MIP paraissent attractifs ; on leur voit des avantages en termes de stabilités chimique et thermique ; ils permettent en outre un fonctionnement en milieu solvant, mais les activités semblent plus faibles et on ne voit pas de réalisations industrielles à court terme. C'est cependant, avec le domaine des capteurs, le domaine de la catalyse énantiosélective qui semble aujourd'hui tirer le développement de MIP.

Une autre application potentielle des MIP a été citée pour la confection d'éléments permettant une concentration sélective d'analytes dans des microsystèmes de type « lab-on-chips ».

La nanofiltration à partir de polymères poreux

La nanofiltration, encore appelée « perfiltration », est une technique qui a été décrite vers 1980 et qui a maintenant trouvé de nombreuses utilisations dans l'industrie,

soit en s'intégrant dans le cœur même des procédés (étape de concentration dans un bioprocédé, par exemple), dans le traitement d'effluents, ou encore pour la production d'eau potable. Les membranes, essentiellement organiques, ont une structure composite, constituée d'un support macroporeux, d'une (ou plusieurs) couche intermédiaire mésoporeuse et anisotrope de polymère, et enfin de la couche « active » dont la répartition de diamètres de pores est très étroite, autour du nanomètre, et l'épaisseur inférieure au micron, leur seuil de coupure est de 200 à 2 000 Daltons. La filtration est réalisée de manière tangentielle, avec des flux de 20 à 50 L.h⁻¹.m⁻². Valérie Thoraval de Rhodia Orelis a bien décrit les principes et les besoins dans ce domaine.

L'élaboration des polymères nanoporeux pour des applications de nanofiltration conventionnelles est bien maîtrisée et répond aux besoins technico-économiques : ils peuvent fonctionner à une température inférieure à 50 °C, dans une large gamme de pH ; leur durée de vie est supérieure à 12 mois et leur coût de l'ordre de 50 € le m². En 2002, **la consommation a été estimée à 50 000 m², ce qui correspond à seulement deux tonnes de polymère !**

Les membranes inorganiques ont un seuil de coupure de l'ordre de 1 000 Daltons. Beaucoup plus chères, elles ne représentent que 5 % du marché.

Les producteurs de membranes sont en grande majorité américains (Filmtec, Osmonics, Fluid system, Kiryat, Koch), il n'existe que quelques petites entreprises en Europe (Hoechst, PCI).

Il existe aujourd'hui un certain nombre de besoins clairement exprimés pour lesquels les membranes organiques actuelles ne peuvent convenir techniquement et où les membranes inorganiques sont considérées comme trop coûteuses. De nouvelles applications potentielles existent dans l'industrie papetière. Certaines papeteries, grandes consommatrices d'eau, commencent à s'équiper de membranes d'ultrafiltration pour traiter leurs effluents issus de traitements de blanchiment à l'oxygène. Dans le cas du blanchiment à l'eau oxygénée, il faut envisager la nanofiltration, mais les membranes sont rapidement détériorées par les effluents très agressifs. De même, depuis quelques années, on observe une forte demande pour des applications en micro et nanofiltration en milieu solvant, pour isoler des matières actives (des exemples existent en phytochimie), purifier des huiles végétales (industrie alimentaire) ou régénérer des solvants ; les membranes polymères actuelles ne sont pas adaptées pour fonctionner dans ces milieux organiques.

En conclusion, on peut dire qu'aujourd'hui la nanofiltration est une technologie industrielle assez bien maîtrisée en pleine phase de croissance. Les membranes polymères conviennent bien aux séparations en phase aqueuse, par contre les modules commercialisés à grande échelle ne répondent pas entièrement aux exigences de nouvelles applications en cours de développement. Des améliorations restent à apporter au niveau de la stabilité chimique des membranes en milieux oxydant et de leur tenue en milieu solvant.

C'est là l'objectif de développement d'un certain nombre de petits producteurs de membranes européens qui travaillent sur ces questions.

Les matériaux nano et méso-poreux pour des applications en microélectronique et en optique

Une forte demande pour des matériaux de faible

constante diélectrique est exprimée aujourd'hui dans des secteurs qui relèvent :

- de l'industrie électronique et microélectronique, face aux soucis de miniaturisation et d'augmentation des fréquences,
- et de l'optique qui recherche de nouvelles solutions pour élaborer des couches anti-reflet.

Pierre Roy (Protavic) a dressé les besoins futurs. La tendance actuelle, **en microélectronique**, est de combiner des matériaux pour obtenir des systèmes complexes avec différentes couches remplissant chacune une fonction particulière (fonctions barrière, diélectrique...). Les couches isolantes qui séparent les circuits sont réalisées avec des matériaux faiblement polarisables de faible constante diélectrique. Des oxydes minéraux, des matériaux organiques (polyimides), des silicones et des composés fluorés sont utilisés à cet effet. Ils permettent actuellement d'atteindre des constantes diélectriques K de l'ordre de 2,5. Mais les perspectives associées à la diminution de la taille des composants électroniques impose de **disposer pour 2008-2011 de nouveaux matériaux de constante K inférieure à 2**. Les matériaux méso et nano-poreux paraissent bien placés pour cette nouvelle génération et quelques sociétés japonaises (JSR, Asahi, Shipley) proposent déjà quelques produits de type mésoporeux, élaborés à partir de silicones et de dendrimères comme porogènes.

La constante diélectrique n'est pas le seul critère recherché pour ces nouveaux matériaux qui doivent s'intégrer dans des systèmes complexes et satisfaire des cahiers de charges exigeants en terme de propriétés mécaniques, thermiques, électriques et de compatibilité avec les autres matériaux et procédés utilisés. En terme de porosités, des taux de vide de 50 % et des micropores de diamètre inférieur à 3 nm sont à privilégier.

Toujours en électronique, un besoin pour des produits poreux existe pour les matériaux utilisés dans le packaging comme support ou pour confectionner des barrières thermiques ou protectrices vis-à-vis de l'humidité et de la corrosion. Mais on n'a pas encore d'exemples de solutions utilisant cette voie.

Dans le domaine de l'optique, on voit apparaître en ophtalmologie des besoins pour des matériaux de très bas indice de réfraction pour pouvoir réaliser des couches anti-reflet sur les verres de haut indice qui se développent de plus en plus. Les systèmes microporeux peuvent constituer une solution.

Pour en savoir plus

- Hentze H.-P., Antonietti M., Porous polymers and resins, *Handbook of Porous Solids*, vol. 3, F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (eds), Wiley-VCH, 2002, p. 1964-2013.
- Hentze H.-P., Antonietti M., Porous polymers and resins for biotechnological and biomedical applications, *Review in Molecular Biotechnology*, 2002, 90, p. 27.
- Hentze H.-P., Antonietti M., Template synthesis of porous organic polymers, *Current Opinion in Solid State and Material Science*, 2001, 5, p. 353.
- Marty J.-P., Mauzac M., Moulages moléculaires, *Pour la Science*, juin 2004, 320.

L'attention a été attirée sur les travaux d'une équipe du MIT (Rubner *et al.*, *Nature Materials*, sept. 2002) qui propose pour cette application des polyélectrolytes (hydrochlorure de poly(allylamine)/acide polyacrylique) dont la conformation dépend du pH. On peut ainsi en jouant sur le pH (entre 3,5 et 8,5) ouvrir ou fermer des pores dans la matrice et figer le système par une réticulation à 60-90 °C. De telles couches anti-reflet peuvent être déposées sur des surfaces complexes et permettent même de faire du « patterning » sur une surface de verre en pulvérisant localement des solutions de polyélectrolyte de pH variés.

En conclusion, P. Roy a souligné que, tout comme dans les applications diélectriques, dans le domaine de l'optique, les polymères organiques poreux (nano et méso) doivent être conçus en fonction du dispositif global et satisfaire à un cahier des charges assez lourd prenant en compte de multiples exigences (propriétés mécaniques, propriétés barrières, stabilité chimique, adhésion, processabilité).

La table ronde et ses conclusions

La table ronde, animée par Clément Sanchez (Université Paris VI) et Jean-Claude Daniel (GFP), a fait intervenir Patrick Broyer (Biomérieux), Florence Fusalba (ST Microelectronics), Vincent Jousseau (CEA LETI) et Gérard Vigier (INSA) pour apporter quelques compléments aux informations données par les conférenciers et essayer de dégager quelques grandes conclusions.

G. Vigier a souligné l'intérêt de la « **tomographie X** » comme outil d'étude des matériaux polymères macroporeux (diamètre de pores supérieur au micron !). Dans le cadre du GDR « mousses solides », on a déjà montré que l'on peut avoir une vision 3D de la structure avec une résolution de l'ordre de 1 micromètre, insuffisante pour les matériaux méso et nano-poreux, mais un nouvel équipement de tomographie électronique permettra d'atteindre une résolution de l'ordre du nanomètre et sera donc bien adapté à ces matériaux. Le comportement mécanique de déformation de polymères nanoporeux (nanomousses) est *a priori* régi par les mêmes paramètres que les macromousses, c'est-à-dire l'homogénéité de la mousse et des cellules, les propriétés des parois et des interfaces (> flambage élastique, écrasement plastique). Par contre, dans le cas de pores nanométriques, la taille est trop petite devant le front de fissure lors d'un endommagement, de sorte que le paramètre « taille » ne joue pas sur le comportement à rupture.

Selon P. Broyer, les matériaux méso et micro-poreux peuvent trouver à terme des **applications dans les micro-systèmes** qui se développent pour le diagnostic *in vitro*. On peut les envisager pour réaliser des systèmes 3D, à la place des plaques 2D actuelles, dans lesquels on aurait un meilleur contact entre les réactifs ; dans cette optique, des polymères poreux fonctionnalisés avec des oligo-éléments seraient intéressants pour la capture d'ADN et d'ARN. Des matériaux poreux pourraient aussi permettre dans les « lab-on-chip » de résoudre des problèmes de stockage de réactifs, de mélange de réactifs et de filtration des échantillons lysés. Des polymères à porosité « stimulable » par un champ électrique seraient très utiles pour élaborer des microvannes dans les circuits de microfluidique. Enfin, il semblerait que des supports poreux (porosité de l'ordre du micron) aient un intérêt pour la culture de bactéries ; l'accélération de leur développement constaté sur de tels milieux permettrait de raccourcir les délais de réponse des analyses.

F. Fusalba et V. Jousseume ont fait ressortir que la microélectronique n'utilise actuellement que des systèmes inorganiques ; selon eux, des progrès sont nécessaires pour envisager l'intégration des polymères nanoporeux dans les systèmes. Les difficultés rencontrées proviennent principalement du manque de dureté et de la présence de porosités interconnectées qui permettent aux gaz réactifs issus des traitements plasma de pénétrer dans le matériau et de le dégrader. Les propriétés mécaniques, qui sont évaluées par nano-indentation sur des films minces, sont insuffisantes pour satisfaire des cahiers de charges de plus en plus sévères sur ce plan.

C. Sanchez a présenté des exemples de structures méso et nano-poreuses issues de la chimie des hybrides et du sol-gel [1]. Il a encore souligné l'importance de la notion de hiérarchisation, de couplages de structures poreuses. Par exemple, on peut réaliser des pores par auto-assemblage + séparation de phase, faire des fibres microniques + mésopores.

La fonctionnalisation de mésopores apparaît comme un axe de recherche à développer (ex. pour la capture d'ADN/ARN).

L'organisation, l'orientation de mésopores semble aussi un autre axe important (biomimétisme).

Pour beaucoup d'applications potentielles, on doit prendre en compte deux types de problèmes :

• **des problèmes « matériaux »** tels que :

- i) la stabilité et la capacité de pores de taille < 2 nm, les sortie et entrée de molécules dans des cages polymère plus ou moins déformables (ces problèmes se posent différemment selon que l'on travaille avec des matériaux organiques ou inorganiques et les structures hybrides apportent des solutions attrayantes),
- ii) la caractérisation des pores, d'ailleurs peu abordée lors de la journée.

• **des problèmes « système »** tels que :

- i) la mise en œuvre de nano/méso-poreux polymères sur des films, des membranes, des billes, en couches minces (techniques de nano-, microlithographie),
- ii) la maîtrise de structures « hiérarchisées »,
- iii) l'intégration dans un dispositif d'usage, la réalisation d'un démonstrateur.

Christelle Gallet (ARAMM), Michel Dumon (LMM-INSA Lyon) et Jean-Claude Daniel (GFP-V2P)

[1] Sanchez C. *et al.*, *C.R. Chimie* 6, 2003, p. 1131 ; Soler Illia G. *et al.*, *Chem. Rev.*, 2002, 102, p. 4093.

23-25 novembre 2004

33^e Colloque national du Groupe Français des Polymères (GFP)

Polymères et milieux aqueux

Toulon

• <http://dida.univ-tln.fr/recherche>

LE PARTENAIRE DE VOTRE PROJET

PLANTES & INDUSTRIE offre ses compétences dans le cadre de projets de co-développement ou de production, menés en partenariat.

UN SERVICE SUR MESURE

Plantes & Industrie élabore des projets en étroite collaboration avec ses partenaires, des 1^{ères} étapes de développement (lots cliniques Phase I à III) jusqu'à la fabrication de lots commerciaux.



LA GARANTIE DE VOTRE RÉUSSITE

Approuvée FDA, certifiée ISO 14001,

Plantes & Industrie met à votre disposition un équipement industriel performant et son savoir-faire en développement



pharmaceutique (qualité, dossiers réglementaires...) :

Réacteurs de 250 à 12 000L, extracteurs continus et discontinus, sècheurs micro-ondes, colonnes HPLC industrielles...

NOS SPÉCIALITÉS

• SYNTHÈSE DE PRINCIPES ACTIFS CYTOTOXIQUES ou difficiles à manipuler.

• HEMISYNTHESE à partir de matières premières complexes extraites du milieu naturel (plantes, organismes marins...)

• FLUORATION en milieu superacide avec HF (gaz).

• PURIFICATION sur colonne HPLC industrielle.



Un projet, Contactez-nous



Plantes & Industrie

16, rue Jean Rostand – 81600 GAILLAC
Tel: +33(0)563.81.24.00 Fax: +33(0)563.57.32.07
Fabrice LE BORGNE - Directeur Commercial
fabrice.leborgne@pierre-fabre.com

www.pierre-fabre-medicament.com



Pierre Fabre Médicament



Georges Bram, chimiste ami des chimistes (1937-2004)

Les notices nécrologiques évoquent classiquement les travaux de ceux qui nous ont quittés. Alors que Georges Bram a définitivement refermé ses précieux livres anciens de chimie, il semble superflu de rappeler ses travaux de chimiste, puis, depuis un peu plus d'une décennie, de « chimiste historien » (et non d'historien de la chimie, comme il aimait à se définir), car qui, de notre communauté ne connaissait Georges ? Quel chimiste n'avait-il pas pour ami ?

« *Dernier beau fruit de l'été 1937* », disait de lui sa mère, il avait eu une enfance marquée par la guerre : son père était mort en déportation. Pupille de la nation, après des études studieuses et joviales (tout lui dans ces deux épithètes !) à l'École de chimie de Strasbourg (« *Georges, tu as une âme de vipère dans un corps de verrat* », lui disait en riant l'un de ses condisciples à qui il avait fait cent mauvais coups), il était entré au CNRS et avait occupé rapidement un poste de maître assistant à Orsay. Il avait exercé ses talents chez Michel Vilkas, puis chez Bianca Tchoubar. Nommé professeur à l'Université d'Orsay, il s'était distingué à la fois par sa capacité à dynamiser son équipe et par ses travaux de synthèse organique sur support solide, dont les derniers utilisant l'activation par micro-ondes restent en plein développement.

Toutefois, un infarctus du myocarde nécessitant un quadruple pontage l'avait éloigné un temps du laboratoire. Il avait repris son activité d'enseignant et de chercheur, mais son état de santé ne s'étant pas amélioré, il avait réduit son activité pour se replier sur l'histoire de la chimie. Son cosinus phi, disait-il, ne prenait plus que les valeurs 0 ou 1 : les grands arbres ne craignent pas la perte de la cime, car quand vient la tempête, les branches latérales sont là pour prendre la relève.

Connus de tous les libraires, de France, de Londres et d'ailleurs, Georges était passionné de livres de chimie anciens ; sa collection de livres est quasi sans égale. Pensez : on y trouve un des sept manuscrits connus du cours de Guillaume François Rouelle (milieu du XVIII^e siècle) ou encore les *Mémoires de la Société d'Arcueil*. Avait-on besoin d'un livre, d'un document, d'une information historique à propos de la chimie ? Avec Georges, on avait l'original et, en prime, un commentaire argumenté, fondé sur sa parfaite connaissance des textes fondamentaux et des analyses historiques. Une partie de sa collection d'affiches (de chimie) avait servi à la magnifique exposition « Humour et Cornues » qui, inaugurée au Palais de la découverte, avait ensuite fait le tour de la France.

Ses conférences d'histoire de la chimie, ponctuées de remarques pétillantes, de traits d'esprit et de citations, ont fait le bonheur de ses auditeurs. Ses cours d'histoire de la chimie à l'Université d'Orsay, judicieusement préparés en collaboration avec les enseignements fondamentaux de maîtrise de chimie, ont influencé nombre d'étudiants.

Collectionneur « idiosyncratique » (un mot qu'il aimait), il s'intéressait aussi bien aux livres anciens qu'aux médailles de David d'Angers, surtout quand ces derniers étaient consacrés aux scientifiques. S'affirmant du peuple du Livre, mais avouant qu'il n'était ni croyant ni *a fortiori* pratiquant, il ne pouvait s'empêcher d'acheter une foule d'ouvrages dont il reconnaissait l'intérêt souvent douteux. Le reste du temps, il parlait à ses amis... de chimie et du reste. De politique : il avait rompu depuis très longtemps, avec le Parti communiste, dont il moquait « l'esprit de parti ». De la place de la chimie dans la société : d'où sa participation au Colloque éponyme de Biarritz, en 1994. D'humour : jamais une conversation ne se terminait sans une blague, souvent juive, ou une citation d'Alphonse Allais, de Pierre Dac ou de Pierre Desproges. De littérature : Primo Levi était l'un de ses auteurs favoris, avec Alexandre Vialatte, mais Georges ne dédaignait pas les romans policiers (classiques, historiques et chimiques, bien sûr).

Georges aimait sa famille, ses très nombreux amis, ses chats, les livres, la chimie, les chansons des Frères Jacques et des Quatre Barbus, le bon vin, manger en compagnie, les bons épistémologues (Émile Meyerson, Charles Renouvier, Paul Feyerabend...). Il n'aimait pas la prétention des épistémologues de pacotille, les mauvais sociologues des sciences, les erreurs dans les articles du *Monde*... Toutefois, il préférait aimer ce qu'il aimait que ne pas aimer ce qu'il n'aimait pas.

Georges aimait parler, discuter, débattre, critiquer. Ces derniers temps, la définition de la chimie était l'un de ses thèmes favoris : la transformation de la matière, disait-il. Le contredisait-on en lui rappelant que bien des transformations de la matière sont physiques plutôt que chimiques, il s'échappait, jouant de mauvaise foi, afin que la discussion ne s'achève jamais. Qu'est-ce que la chimie, qu'il aimait tant ? Toute définition est dangereuse : la discussion, qui ne s'achèvera jamais, nous rappellera combien Georges était un homme de qualité.

Xavier Bataille et Hervé This