

**UNIVERSITE DE GABES**

**\*\*\*\*\***

**FACULTE DES SCIENCES DE GABES**

**\*\*\*\*\***

**COURS DE POLLUTION & NUISANCES**

**SECTION : LFSNA3**

**PAR : GUERMAZI WASSIM**

**AU : 2016 – 2017**

## **Plan du cours**

### **Chapitre I : Introduction : causes et types de pollutions**

### **Chapitre II : la pollution atmosphérique et ses effets**

- 1- Les différents types de polluants: CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, COV, aérosols, métaux,...
- 2- Problèmes environnementaux liés aux polluants atmosphériques
- 3- Perturbations des cycles biogéochimiques par la pollution
- 4- Conséquences écotoxicologiques de la pollution atmosphérique

### **Chapitre III : Pollution aquatique**

#### 1- Nature et ampleur

- 1- Pollution chimique : pluies acides, micropolluants, métaux toxiques, substances organiques de synthèse.
- 2- Pollution biologique
- 3- Pollution thermique
- 4- Conséquences écologiques et effets écotoxicologiques de la pollution des eaux : biodisponibilité, dégradation-biodégradation, bioaccumulation
- 5- Solutions à la pollution aquatique

### **Chapitre IV : Pollution des sols**

- 1- Pollution par les engrais chimiques et les pesticides
- 2- Pollution par les contaminants d'origine industrielle

### **Chapitre V: Pollution par les déchets solides**

- 1- Origine, nature et classification
- 2- Conséquences de l'accumulation et de la dispersion sur l'environnement

### **Chapitre VI : Pollution nucléaire**

- 1- Principaux types de radiations ionisantes
- 2- Radiosensibilité et doses létales
- 3- Effets de l'industrie nucléaire sur les êtres vivants et leur environnement

### **Chapitre VII : Nuisances et santé**

- 1- Nuisance sonore et électromagnétique
- 2- Autres nuisances (tabagisme, stress, piqûres d'insectes, envenimations...)

## CHAPITRE I : INTRODUCTION

### Définition:

La pollution est toute modification anthropogénique d'un écosystème se traduisant par un changement de concentration des constituants chimiques naturels, ou résultant de l'introduction dans la biosphère de substances chimiques artificielles, d'une perturbation du flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la circulation de la matière ou encore de l'introduction d'espèces exotiques dans une biocénose naturelle.

### Classification des pollutions

On peut classer les pollutions à partir de nombreux critères.

- Selon la nature de l'agent polluant :

- Physique : rayonnements ionisants, réchauffement artificiel du milieu ambiant dû à une source de chaleur technologique
- Chimique : substances minérales, organiques abiotiques ou encore de nature biochimique
- Biologique : microorganismes pathogènes, populations d'espèces exotiques invasives introduites artificiellement par l'homme.

- D'un point de vue écologique : en prenant en considération le milieu (air, eau, sol), ou le compartiment de la biosphère afférent (atmosphère, hydrosphère, pédosphère) dans lequel ils sont émis et sur les biocénoses desquels ils exercent leurs perturbations

- D'un point de vue toxicologique : Considère le milieu ou la manière par laquelle les polluants contaminent les organismes. On distinguera, selon la voie de contamination : chez les végétaux une absorption stomatale, transfoliaire, ou une translocation racinaire. Chez les animaux on peut distinguer une contamination par inhalation (chez les espèces terrestres), par absorption transbranchiale (chez les espèces aquatiques), par ingestion (par voie orale) ou encore pénétration transcutanée à la suite du contact de la peau ou du tégument avec le polluant.

N.B :\* Aucune de ces méthodes de classification n'est vraiment satisfaisante car une même substance peut présenter diverses modalités d'action. Exemple : le mercure libéré dans les sols passera dans l'atmosphère et les eaux, il peut être à la fois ingéré avec les aliments ou inhalé à l'état de vapeur.

\* L'effet de la pollution n'est pas nécessairement lié à la libération dans l'environnement de substances toxiques : la production excessive de composés naturels impliqués dans les cycles biogéochimiques est aussi une grave source de déséquilibre. Ainsi, les quantités de polluants rejetés dans l'atmosphère peuvent être si élevées par rapport aux sources naturelles dans le cas des dérivés gazeux du carbone et de ceux du soufre.

Le terme **polluant** a été défini comme un altéragène (élément) biologique, physique ou chimique, qui au-delà d'un certain seuil ou norme, développe des impacts négatifs sur tout ou partie d'un écosystème ou de l'environnement en général.

Le terme **nuisances** désigne l'ensemble de facteurs d'origine technique (bruits : circulation; déchets solides : matières plastiques....) ou sociale (encombrement, voisinage...) qui nuisent à la qualité de la vie. A la différence des pollutions, les nuisances ne provoquent pas nécessairement d'effets néfastes sur la santé humaine et sont dépourvues de conséquences écologiques. On parle de nuisances auditives, visuelles ou olfactives

## Les risques

Parmi les risques d'origines naturelles on peut citer les tempêtes (vents supérieurs à 89km/ heure), les inondations, les tremblements de terre, les mouvements de terrain... Plusieurs facteurs peuvent accentuer la fréquence de ces risques ; il s'agit notamment :

- des variations climatiques qui amplifient certains risques.
- la pluviométrie augmente le risque d'inondation.
- la sécheresse augmente le risque de mouvement de terrain...
- L'augmentation de la température  $\implies$  problème du réchauffement global
- Les pollutions: Elles ne sont pas toujours le fait de l'activité humaine = l'activité anthropique (= les activités domestique + industrielle). Certains phénomènes **naturels** peuvent également y contribuer.

Exemples :

1) pollution naturelle de l'eau : le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds et d'hydrocarbures peuvent aussi être à l'origine de pollutions aquatiques.

2) pollution naturelle de l'air par des irrptions volcaniques

## Les secteurs tertiaire et résidentiel

Les secteurs tertiaires et résidentiels génèrent également des pollutions.

- ✚ Le secteur tertiaire: Bien que produisant de biens immatériels, des services, le secteur tertiaire nécessite pour son activité des énergies, des équipements, des infrastructures de télécommunication notamment qui peuvent être facteur de risques, de pollution ou de nuisance.
- ✚ Le secteur résidentiel: Chaque personne est producteur de nuisances et de pollutions: par ses déplacements, par son mode de chauffage etc.

## La prévention

Définitions: - C'est le fait de prendre toutes les précautions nécessaires pour empêcher l'établissement et le déroulement du phénomène naturel ou anthropique prévisible sur les personnes et les biens.

Plusieurs vecteurs de prévention :

- connaissance et surveillance du phénomène pour l'anticiper : vigilance météo, surveillance des crues, classement et surveillance des établissements industriels en fonction de leur dangerosité ...
- information préventive: l'information des citoyens sur les risques majeurs
- éducation à la prévention des risques majeurs dans les programmes scolaires de l'enseignement primaire et secondaire
- préparation à la gestion de crise: plan de secours et exercices.

## 2. Les causes actuelles de pollution de la biosphère

### a) La production d'énergie, cause principale de pollution

Les produits pétroliers (huile et gaz) représentaient 65 % de la consommation énergétique totale des états Unis en 2000, couvrant donc l'essentiel des besoins énergétiques de ce pays, qui consomme à lui seul 25 % de l'énergie commerciale utilisée dans l'ensemble du monde. La masse totale d'énergie fossile brûlée en 2000 est équivalente à 11% de la quantité totale d'énergie solaire fixée chaque année par la photosynthèse par l'ensemble des producteurs primaires présents dans les écosystèmes continentaux. Les principaux aéropolluants produits par les combustions sont le SO<sub>2</sub> et Les NO<sub>x</sub> dont résultent les pluies acides, les smog photochimiques et les particules solides.

### b) La diversification des polluants chimiques et l'accumulation des déchets

Depuis la fin de la seconde guerre mondiale, la chimie organique a mis à notre disposition une multitude de nouvelles molécules de synthèse. On estimait dans les années 1990 que 120 milles molécules étaient commercialisés dans le monde et que chaque année étaient mises sur le marché de 500 à 1000 substances chimiques nouvelles. Parmi elles, les matières plastiques, les détergents, les matériaux isolants ont apporté d'incontestables éléments de confort à la vie quotidienne. L'un des aspects les plus redoutables de la pollution globale par les substances chimiques de synthèse tient en la croissance des rejets de polluants organiques persistants (POPs) tant des les pays industrialisés que dans le tiers monde. Par suite de leur ubiquité et de leur stabilité, ces substances : Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), solvants chlorés, Polychlorobiphényles (PCB), Pesticide organochlorés, dioxines, ... se rencontrent de nos jours dans les régions les plus reculés de la biosphère.

### c) Pollutions dues à l'agriculture et l'élevage intensif

Une dernière cause majeur de pollution de la biosphère tient au développement d'un modèle d'agriculture et d'élevage réputés modernes. L'usage en agriculture intensive des pesticides de synthèse (insecticide, fongicide, herbicide) et la fumure minérale par apport de fertilisants azotés, de phosphate et de sels de potasse conduit à des progrès spectaculaire dans le rendement des cultures. En effet, ces produits, en plus des excréments des animaux d'élevage, génèrent une pollution insidieuse des eaux superficielles ou littorales et des nappes phréatiques.

## 3. Types de pollutions

### 3.1. Pollution de l'air

La pollution atmosphérique peut être définie comme la présence d'impuretés dans l'air pouvant provoquer un gêne notable pour les personnes et un dommage aux biens. La pollution atmosphérique est donc fortement influencée par le climat et tout particulièrement par le vent, la température, l'humidité et la pression atmosphérique.

### 3.2. Pollution des sols

La pollution du sol peut être diffuse ou locale, d'origine industrielle, agricole (suite à l'utilisation massive d'engrais ou de pesticides qui s'infiltrant dans les sols). Ces pollutions agricoles peuvent avoir plusieurs impacts

sur la santé humaine, en touchant des nappes phréatiques d'une part et en contaminant par bioaccumulation les cultures poussant sur ces sols d'autre part.

### **3.3. Pollution de l'eau**

La pollution de l'eau peut avoir diverses origines parmi lesquelles :

- les exploitations agricoles industrielles: qui rejettent divers produits présents dans les engrais (comme des ions nitrates :  $\text{NO}_3^-$ ) ou les produits phytosanitaires peuvent polluer les nappes phréatiques et entraîner la fermeture de points de captages d'eau potable si leur présence est trop importante
- l'industrie: Il s'agit essentiellement de produits chimiques et d'hydrocarbures (dégazage).
- les eaux usées: C'est un milieu favorable pour la mise en place d'une microfaune bactérienne (développement des bactéries) qui si elles ne sont pas traitées correctement peuvent être une source de pollution de l'eau. La demande chimique et biologique en oxygène (DCO et DBO) seront utiles pour évaluer la teneur de la pollution dans le l'eau.

### **3.4. Pollution par type ou agents polluants**

- les pollutions liées aux transports, dont la pollution automobile et celle induite par les avions
- la pollution radioactive, (produits radioactifs (exemple : le phosphogypse; catastrophe de Tchernobyl),
- la pollution électromagnétique, (pollution liée aux rayonnements ionisants et non ionisants).
- la pollution thermique
- la pollution lumineuse: désigne à la fois la présence nocturne anormale ou gênante de lumière et les conséquences de l'éclairage artificiel nocturne sur la faune, la flore, les écosystèmes ainsi que les effets sur la santé humaine. Elle est souvent associée à la notion de gaspillage d'énergie, dans le cas d'un éclairage artificiel mal adapté, s'il constitue une dépense évitable d'énergie.
- la pollution liée au tourisme (pour partie liée aux transports), au bricolage et à certains loisirs (ex : nautisme) ou festivités (ex : feu d'artifice).
- la pollution spatiale et la pollution par les armes ou explosifs

## CHAPITRE II : LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE ET SES EFFETS

La pollution atmosphérique se divise en trois catégories :

**Pollution de proximité et à l'échelle locale** : elle concerne les sources d'émission de gaz ou d'autres substances indésirables le plus souvent produits en milieu urbain (industries, chauffage, trafic...). Elle affecte en premier lieu la santé des populations par son action directe à court terme mais exerce aussi une toxicité à plus long terme pour certaines pathologies : cancer, asthme, maladie cardiovasculaire (exemple fluor = F<sup>-</sup> (voir TP<sub>1</sub>),

**Pollution à l'échelle régionale**: elle concerne les zones situées à quelques dizaines de kilomètres (voire des centaines de kilomètres) des sources d'émission de pollution. Elle regroupe souvent sous ce terme les deux phénomènes de pollution que sont les pluies acides et la pollution photochimique

**Pollution planétaire** qui concerne les deux problèmes identifiés :

- la diminution (« trou ») de la couche d'ozone stratosphérique due essentiellement à l'action des composés halogénés (chlore, brome, iode) libérés par les activités humaines.

- l'augmentation de l'effet de serre liée à la production excessive de certains gaz (CO = monoxyde de carbone, CO<sub>2</sub> = dioxyde de carbone, COV = composés organiques volatiles) entraînera de graves changements climatiques (élévation de la température du globe et des modifications climatiques qui ont des conséquences pour la vie terrestre).

### I. Introduction

L'air naturel, composé principalement d'azote (78 %) et d'oxygène (21 %), est indispensable à la vie (Tableau 1).

**Tableau 1.** Composition de l'air

Constituants	% en volume	% en masse
azote	78,01	75,53
oxygène	20,95	23,14
argon	0,93	1,28
dioxyde de carbone	0,037	0,052
néon	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
hélium	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$7,24 \cdot 10^{-5}$
méthane	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$9,41 \cdot 10^{-5}$
krypton	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
protoxyde d'azote (N <sub>2</sub> O)	$5 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$

(D'après Valley *op. cit.*, mais actualisé pour les gaz traces affectés par les rejets de polluants anthropogéniques)

La pollution atmosphérique peut résulter soit d'une modification quantitative par la hausse de la concentration dans l'air de certains de ses constituants normaux (CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>), soit d'une modification qualitative due à l'introduction de composés étrangers à ce milieu (radioéléments, substances organiques de synthèse par exemple), soit encore, et c'est le cas général, d'une combinaison de ces deux phénomènes.

Avec la civilisation modernes, les quantités de substances rejetées dans l'atmosphère, altérant la composition normale de l'air, n'ont cessé d'augmenter. L'origine des différentes substances polluant l'atmosphère est des

plus variée. La combustion des diverses formes du carbone fossile (charbon pétrole, gaz naturel) joue un rôle prépondérant dans la contamination de l'air.

Les différentes substances ont des durée de vie dans l'atmosphère qui sont extrêmement variables, ce qui explique que les problèmes de pollution se situent sur des différentes échelles de temps et d'espace très variables. Voici l'ordre de grandeur de la durée de vie dans l'atmosphère de quelques polluants (Tableau 2).

**Tableau 2** : Durée de vie indicative de certaines substances polluantes dans l'atmosphère

Substance	Polluants
CH <sub>4</sub>	année
CO	mois
SO <sub>2</sub>	jours à mois
Ozone	qq jours
COVNM	heures à jours
Aérosols 1-10 $\mu\text{m}$	minutes à jours
Aérosols $\leq 1\mu\text{m}$	jours à semaines

**Les polluants primaires** sont les polluants que l'on trouve à l'endroit de l'émission. Par exemple, le CO est un polluant primaire. **Les polluants secondaires** sont des polluants qui ne sont pas émis, mais qui résultent de la transformation physico-chimique des polluants primaires au cours de leur séjour dans l'atmosphère. Par exemple, l'ozone résulte de réactions chimiques impliquant notamment les oxydes d'azote et les COV. Il est possible ainsi, de réaliser un inventaire d'émission pour les polluants primaires, mais pas pour les polluants secondaires.

La liste des polluants, les plus couramment évoquées dans les problèmes de pollution atmosphérique est proposée dans ce qui suit est donnée par famille : la notion de famille recouvre soit des caractéristiques physico-chimiques précises (COV, PM..), soit elle correspond à une réglementation particulière, ou encore elles sont parfois regroupées en fonction de leur effet.

## II/ Les différents types de polluants

### II.1/ Les polluants réglementés

Les polluants actuellement réglementés et font l'objet de mesures continues dans l'air réalisées par les associations de surveillance de la qualité de l'air. Ils sont divisés en deux catégories : les polluants en phase gazeuse et les polluants en phase particulaire. Les gaz représentent 90% de la masse des polluants atmosphériques et les particules les 10% restants. La proportion de ces dernières a tendance à diminuer car les efforts de réduction de la pollution atmosphérique ont prioritairement concerné au cours des vingt dernières années les particules (fumées émises par les usines, les chaufferies et les centrales thermiques, les échappements des moteurs diesels) car elles représentent la fraction la plus visible de la pollution de l'air.

#### Les polluants gazeux

- le dioxyde de soufre : SO<sub>2</sub>
- le monoxyde de carbone : CO
- le dioxyde d'azote : NO<sub>2</sub>
- l'ozone : O<sub>3</sub>
- le benzène : C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>
- COV (composés organiques volatiles)

Les polluants particuliers

- les particules (PM10 et PM2,5)
- les hydrocarbures (Benzo(a)pyrène)
- le plomb : Pb
- le cadmium : Cd
- l'arsenic : As
- le nickel : Ni
- le mercure : Hg

II.2/ Les polluants gazeux**1) Monoxyde de carbone (CO)**

Le Monoxyde de carbone est un polluant primaire. C'est un gaz incolore, inodore et plus léger que l'air. Il représente le plus abondant et le plus répandu de tous les polluants atmosphériques présentant une toxicité pour l'Homme. Dans les conditions naturelles, il se rencontre dans l'air à des concentrations très réduites comprises entre 0.005 ppm (v) et 0.2 ppm (v) étant admises pour l'ensemble de la troposphère (freyer, 1979). Dans les carrefours aux moments d'embouteillage, les valeurs de CO dépassent 100 ppm. Celles-ci excèdent le seuil de nocivité estimé à 50 ppm pour les effets neurotoxiques lors d'expositions prolongées. Dans les zones reculées de l'hémisphère nord, ont été détectées 0.025 ppm. En Alaska, les plus faibles concentrations observées varient de 0.055 à 0.260 ppm.

Le volcanisme, certaines fermentations en milieu anaérobie (vases dans des biotopes lenticules), les décharges électriques dans la troposphère, les incendies de forêts, représentent les principales sources naturelles de CO. Les principales sources technologiques de CO proviennent des combustions : combustion des charbons et des fuels, incinération des déchets urbains et émissions des véhicules à moteur (le CO représente jusqu'à 11% des gazes d'échappement de ces automobiles) (tableau 3). Cependant, des êtres vivants marins semblent intervenir de façon significative dans la production naturelle de ce gaz. On cite les algues brunes, les flotteurs de *Fucus* sp., les méduses du genre *Physalia*. Ces diverses sources biologiques sont la cause essentielle de la présence de ce gaz à saturation dans les eaux océaniques. L'océan dégage chaque année de l'ordre de 50 millions de tonnes de CO dans l'atmosphère. La source majeure de ce gaz dans l'air résulte de l'oxydation des terpènes et autres hydrocarbures produits la végétation terrestre (tableau 3).

**Tableau 3 :** Estimation à l'échelle biosphérique des sources d'émissions naturelles et anthropogéniques de monoxyde de carbone

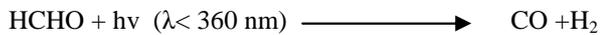
Sources	Émissions de monoxyde de carbone (en 10 <sup>6</sup> t par an)	
	Globales	Tropicales (30° N – 30° S)
Technologiques	440	–
Combustion de la biomasse	700	600
Végétation	75	60
Océan	50	25
Oxydation du CH <sub>4</sub>	600	400
Oxydation des Terpènes	800	600
Total	2 665	1 585

(D'après Graedel et Crutzen, *op. cit.*, mais actualisé)

Une autre source biogéochimique importante du CO est l'oxydation abiotique du méthane (CH<sub>4</sub>). Ce phénomène résulte surtout d'une chaîne de réactions qui prennent lieu essentiellement dans la stratosphère :

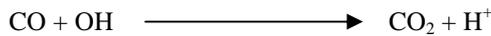


A partir du  $\text{CH}_3$ , une cascade de réactions avec des radicaux libres dus à la dissociation de l'eau va ensuite produire le composé  $\text{CH}_3\text{O}$ . Ce dernier va être à son tour oxydé en  $\text{HCHO}$  qui sera transformé en  $\text{CO}$  par le rayonnement UV selon la réaction :



a- Devenir du monoxyde de carbone atmosphérique

Il existe des processus biogéochimiques efficaces qui décomposent le  $\text{CO}$  et le transforment en d'autres composés. La principale voie de neutralisation abiotique du  $\text{CO}$  tient en son oxydation en gaz carbonique par réaction avec un hydroxyle:



Cependant, le rôle des êtres vivants dans l'extraction de ce gaz semble être le facteur le plus important dans le maintien de la constance de sa teneur moyenne dans l'atmosphère. En effet, la flore bactérienne du sol telle que *Bacillus oligocarbohilus* et *bacterium formicum* absorbent efficacement le  $\text{CO}$  et le transforment en  $\text{CO}_2$  et/ou en  $\text{CH}_4$  selon qu'elles disposent ou non d'un donneur d'hydrogène.

La respiration végétale pourrait aussi constituer un processus important d'élimination de ce gaz de l'air. Inoffensif pour les végétaux aux concentrations ordinaires, il interfère cependant avec les réactions de la chaîne respiratoire et il présente une nette phytotoxicité à des taux plus élevés.

Malgré la diversité et l'importance des mécanismes biogéochimiques dégradant le  $\text{CO}$  atmosphériques, ces derniers ne parviennent plus à éliminer entièrement la totalité des excédants de  $\text{CO}$  produits par l'action de l'homme. Ainsi on atteste la croissance observée depuis quelques décennies de sa teneur dans l'air estimée à 0.7% par an.

Il constitue un poison pour tous les animaux à sang chaud. En cas d'inhalation, il se combine avec l'hémoglobine du sang, s'oppose à l'absorption de l'oxygène et provoque l'asphyxie. Etant inodore, le  $\text{CO}$  est un poison, qui ne provoque que des symptômes légers de maux de tête, de vomissements, ou de fatigue, suivis d'une perte de connaissance.

## 2) Le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ )

Il se rencontre dans l'air à l'état de traces infinitésimales en l'absence de toute source de pollution. On estime que sa concentration moyenne dans la troposphère des zones reculées est comprise entre 0,01 et 0,2 ppb. Le volcanisme en constitue la principale source naturelle ainsi que l'oxydation spontanée de l'hydrogène sulfuré et des sulfures de méthyle et de diméthyle produits par des fermentations en divers biotopes aquatiques. Cependant, depuis de nombreuses décennies, les dégagements de  $\text{SO}_2$  d'origine technologique en milieu continental excèdent de plus en plus largement ceux provenant de sources naturelles. Les rejets totaux de dérivés gazeux du soufre d'origine anthropogène dans l'atmosphère pouvaient être estimés atteindre à l'échelle globale 100 millions de tonnes par an.

La principale cause de pollution atmosphérique par le dioxyde de soufre réside dans les combustions, plus particulièrement celles liées à l'usage des combustibles fossiles. En effet, ces derniers -exception faite du gaz naturel (qui est désulfuré avant usage si nécessaire) -renferment des teneurs parfois importants en soufre. Parmi les dérivés pétroliers, le gazole mais surtout les fuels renferment du soufre. Il convient aussi de noter que les incendies de forêt et de façon plus générale du couvert végétal introduisent aussi du  $\text{SO}_2$  dans l'atmosphère. La

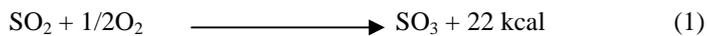
métallurgie des métaux non ferreux représente la seconde cause de pollution de l'air par le dioxyde de soufre. La première étape de l'extraction du métal consiste à une oxydation de la pyrite; ainsi dans le cas de la pyrite cuivreuse on aura la réaction:



Ainsi, une usine qui traite 1 000 tonnes par jour de pyrite cuivreuse rejette quotidiennement dans l'atmosphère 600 t de  $\text{SO}_2$ . Enfin, diverses industries chimiques comme celles de la synthèse de l'acide sulfurique peuvent contaminer l'air en l'absence de mesures adéquates de protection (Exemple : La SIAPE de SFAX. Voir TP-1).

Le  $\text{SO}_2$  émis dans l'atmosphère n'y demeure pas indéfiniment car il y subit diverses transformations qui font partie du cycle biogéochimique naturel du soufre dans la biosphère.

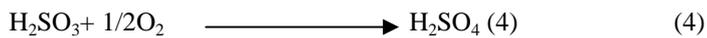
En présence de lumière ultra-violette, le dioxyde de soufre est transformé en anhydride sulfurique selon la réaction:



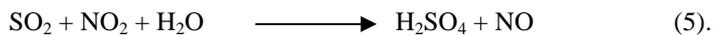
Par ailleurs, au contact de la vapeur d'eau atmosphérique il se forme de l'acide sulfureux.



Ultérieurement, l'acide sulfureux forme, instable, se transforme spontanément en acide sulfurique:



Enfin, un autre type de réaction intervient dans les atmosphères contaminées :



Catalysée par la lumière solaire, cette réaction peut s'effectuer à des concentrations en dioxyde de soufre et de peroxyde d'azote aussi basses que 0,5 ppm.

Dans un cas comme dans l'autre, l'acide sulfurique forme, très hygroscopique, forme des brouillards responsables de la toxicité des *smogs* acides qui apparaissent dans les atmosphères urbaines polluées sous climat tempéré froid et humide. Cet acide est aussi la cause majeure du phénomène des précipitations acides qui affecte de nos jours d'immenses surfaces dans l'hémisphère Nord tempéré.

En règle générale, l'acidité forte des pluies est due pour 72 % à l'acide sulfurique et à 28 % pour l'acide nitrique.

L'acide sulfurique présent dans l'atmosphère réagit ensuite avec l'ammoniaque et d'autres cations de divers métaux donnant des sulfates solides, souvent solubles dans l'eau qui sont ramenés au sol par les précipitations.

Des concentrations importantes en dioxyde de soufre peuvent provoquer de nombreuses pathologies respiratoires. Il peut entraîner des inflammations bronchiques, une altération de la fonction respiratoire, et des symptômes de toux.

### 3) Les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ )

On compte parmi ces derniers le protoxyde d'azote encore dénommé oxyde nitreux ( $\text{N}_2\text{O}$ ), le monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ) et le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ .

#### a) Le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ )

Il représente le plus abondant d'entre eux dans les atmosphères non polluées avec une concentration moyenne de 0,25 ppm (Tableau 1). Il s'agit d'un puissant gaz de serre, car son potentiel de réchauffement climatique est 290 fois supérieur à celui du  $\text{CO}_2$  de sorte que ses dégagements interviennent dans les changements climatiques globaux dus à la pollution atmosphérique par ses rejets. En revanche, en dépit de ses

effets neurotropes ce, dernier ne joue pas un rôle majeur dans la pollution atmosphérique urbaine. En effet, sa concentration dans l'air des villes n'est pas significativement modifiée par des sources technologiques. En réalité, la principale source technologique de  $N_2O$  à l'atmosphère est due à la dénitrification des nitrates utilisés à vaste échelle comme engrais chimiques et concerne donc l'espace rural.

#### b) Le dioxyde d'azote ( $NO_2$ )

Ce gaz, encore dénommé peroxyde d'azote, constitue avec le  $NO$ , à l'opposé du précédent, l'un des polluants majeurs de l'air et présente une importance fondamentale dans tous les problèmes de pollution atmosphérique. C'est un gaz stable, fortement coloré en jaune, qui réduit beaucoup la visibilité atmosphérique et confère dans la plupart des cas une coloration brunâtre caractéristique aux masses d'air qui recouvrent les zones urbanisées. Par ailleurs, les propriétés physiques particulières de ce gaz, se traduisant par **une forte absorption des ultraviolets**, provoquent sa dissociation par l'énergie lumineuse absorbée selon la réaction:



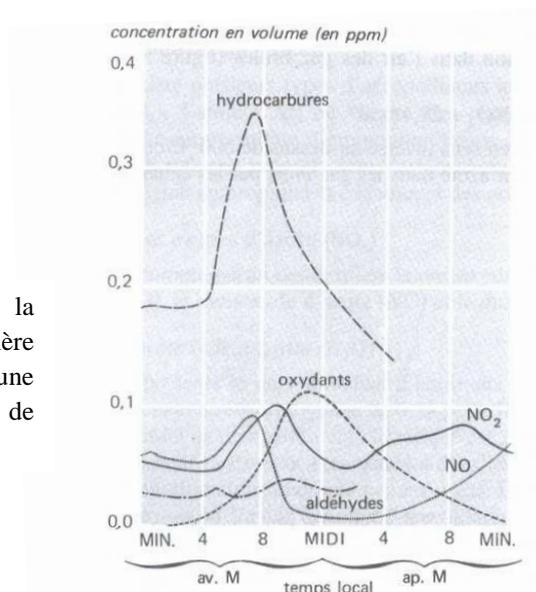
Il engendrera alors une pollution de l'air dite photochimique car générée par l'exposition aux rayonnements du  $NO_2$  et de ces produits de décomposition avec d'autres contenus dans l'air pollué: dioxyde de soufre, oxygène, hydrocarbures. Parmi les diverses substances formées, certaines comme les peroxyacélnitrates (PAN), sont phyto-toxiques et très irritantes pour la conjonctive.

La présence de dioxyde d'azote dans l'atmosphère résulte en partie significative d'une réaction secondaire qui s'y effectue de façon spontanée avec le monoxyde d'azote. On constate, en effet, que les gaz d'échappement des automobiles et en général tous ceux produits par combustion à haute température renferment beaucoup de monoxyde que de peroxyde d'azote. Ce dernier se forme pendant la réaction qui a lieu au cours de la phase de dilution dans l'air des gaz brûlés. Celle-ci a pour équation :



Cette réaction a tendance à s'effectuer en sens inverse au-dessus de  $600^\circ C$  ce qui explique la prépondérance du monoxyde d'azote dans les gaz émis par les échappements. Dans les zones urbaines fortement polluées, la concentration du peroxyde d'azote peut dépasser 0,1 ppm (Figure 1).

**Figure 1.** Variation de la concentration dans l'atmosphère en divers polluants au cours d'une journée dans les parties basses de Los Angeles



1. ppt = partie par trillion =  $10^{-12}$ , soit encore  $10^{-3}$  ppb.

Le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) ne séjourne pas longtemps dans l'atmosphère, trois jours en moyenne. Il s'y transforme ensuite en acide nitrique, par oxydation spontanée et contact avec la vapeur d'eau contenue dans l'air, lequel acide nitrique est lui-même ensuite rapidement converti en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , surtout par réaction avec l'ammoniac introduit par l'ammonification naturelle dans l'atmosphère, mais aussi en nitrate de calcium, par réaction avec les particules carbonatées qu'y amène l'érosion des sols. L'ensemble des nitrates ainsi formés par réaction de l'acide nitrique avec les nombreux cations présents dans l'air se rencontre dans les aérosols atmosphériques et est ensuite ramené au sol par les précipitations.

#### 4) Les composés organiques

##### 4.1) Les composés organiques volatiles – COV

Les composés organiques volatils, ou COV sont des composés organiques pouvant facilement se trouver sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Leur volatilité leur confère l'aptitude de se propager plus ou moins loin de leur lieu d'émission, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur les animaux et la nature. Ils peuvent être d'origine anthropique (provenant du raffinage, de l'évaporation de solvants organiques, imbrûlés, etc.) ou naturelle (émissions par les plantes ou certaines fermentations). Selon les cas, ils sont plus ou moins lentement biodégradables par les bactéries et champignons, voire par les plantes, ou dégradables par les rayonnements UV ou par l'ozone.

Il est fréquent de distinguer séparément le méthane ( $\text{CH}_4$ ) qui est un COV particulier, naturellement présent dans l'air, des autres COV pour lesquels on emploie alors la notation COVNM (Composés Organiques Volatils Non Méthaniques).

Les grandes familles de composés organiques volatiles

- les alcanes (saturés, abondants, par exemple propane)
- les alcènes (liaison doubles, très réactifs)
- les diènes et les terpènes (multiples doubles liaisons)
- les aromatiques mono ou polycycliques (assez abondants et réactifs, par exemple, benzène, toluène ...)
- les composés oxygénés (aldéhydes, cétones, esters, alcool ...).
- les aromatiques mono ou polycycliques (assez abondants et réactifs, par exemple, benzène, toluène ...). Parmi les aromatiques, **les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP** constituent un groupe particulier en raison de leurs caractéristiques chimiques et toxicologiques (cancérogènes) et ils font l'objet d'une surveillance particulière du fait de leur dangerosité : ces composés sont très nombreux et les plus courants sont : fluoranthène, benzo(b) fluoranthène, benzo(k) fluoranthène, benzo(a)- pyrène, benzo(ghi)perylène, indeno.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont été déclarés des substances toxiques car ils répondent aux critères de persistance, de bioaccumulation et de toxicité définis par divers organismes internationaux. Les HAP proviennent de sources naturelles et anthropiques. Il s'agit d'un groupe de 100 substances chimiques différentes qui sont produites pendant la combustion incomplète de charbon, de pétrole et de gaz, de bois, de déchets et d'autres substances organiques. On les trouve généralement sous forme de nombreux composés mélangés, dans des matériaux comme la suie.

Les HAP s'introduisent dans l'environnement pendant la phase gazeuse ou agglutinés à des particules, principalement la suie. Dans l'air ambiant, 25 % des HAP adhèrent à des particules et 75 % se présentent sous

forme gazeuse. Les feux de forêt, qui libèrent près de 2 000 tonnes de HAP par an, sont sans doute la plus grande source naturelle de HAP.

#### a) Les sources de COV

Les sources de COV sont très nombreuses, les émissions sont dues à certains procédés industriels impliquant la mise en oeuvre de solvants (chimie de base et chimie fine, parachimie, dégraissage des métaux, application de peinture, imprimerie, colles et adhésifs, caoutchouc, etc...), ou n'impliquant pas de solvants (raffinage du pétrole, utilisation de CFC, production de boissons alcoolisées, de pain, etc.). L'utilisation de combustibles dans des foyers contribue un peu aux émissions mais sans aucune comparaison avec les proportions indiquées pour SO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub>. On retrouve au premier rang des émetteurs les transports (surtout automobiles). On notera également que la biomasse est fortement émettrice (forêts), sans oublier non plus les émissions liées aux produits domestiques (peinture, produits d'entretien, parfums et cosmétiques, journaux, tabac, etc.).

#### b) Les Chlorofluorocarbones (CFC) et Hydrofluorocarbones (HFC)

Les chlorofluorocarbones ou les CFCs (également connus sous le nom de Fréons) sont non-toxiques, ininflammables et non-cancérogènes. Leur durée de vie dans l'atmosphère varie de 20 à plusieurs centaines d'années. Ils contiennent des atomes de fluor, des atomes de carbone et des atomes de chlore. Les 5 CFCs principaux incluent le CFC-11 (trichlorofluorométhane - CFC13), CFC-12 (dichlorodifluorométhane - CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), CFC-113 (trichlorotrifluoroéthane - C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>), CFC-114 (dichlorotétrafluoroéthane - C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>), et CFC-115 (chloropentafluoroéthane- C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>Cl). Les CFCs sont largement utilisés dans les années 1980 comme liquides réfrigérants dans la réfrigération et les climatiseurs, comme dissolvants dans les décapants, en particulier pour les cartes électroniques, en tant qu'agents de soufflage dans la production de mousse (par exemple extincteurs), et comme propulseurs en aérosols. A l'heure actuelle, les CFC ne constituent plus un problème majeur de la pollution atmosphérique. En effet, après la découverte des fameux « trous » dans la couche d'ozone au-dessus des pôles en 1985, leur usage a été progressivement réduit par le protocole de Montréal 1987, entré en vigueur en 1989, et ratifié par 196 pays. Il fallait stopper la destruction de l'ozone stratosphérique, sans quoi, le rayonnement solaire ultra-violet ne serait plus absorbé. Depuis 2010, Les CFC sont totalement interdits, à l'exception de quelques applications bien définies. Depuis les années 1990, ces substances ont été progressivement remplacées par les Hydrofluorocarbones (HFC), moins stables dans l'atmosphère et se décomposant donc plus rapidement. Les HFC détruisent beaucoup moins la couche d'ozone que les CFC, car ils sont en très grande partie détruits dans l'atmosphère avant d'atteindre l'ozone stratosphérique. Mais la fin d'un problème en a créé un autre qu'il fallait combattre. En effet, les HFC présentent un pouvoir de réchauffement 14 000 fois plus puissant que le CO<sub>2</sub>, ce qui en fait des gaz à effet de serre redoutables. Les HFC font désormais l'objet d'une nouvelle interdiction dans le Protocole durant le sommet de l'environnement en octobre 2016 à Kigali (Rwanda). Ils sont donc à leur tour progressivement éliminés au profit d'alternatives: hydrocarbures, dioxyde de carbone, ammoniac, eau et hydrofluoroléfines (HFO). La fin des HFC est prévue pour 2050.

#### 4.2) Les Produits Organiques Persistants (POP)

Il existe douze composés organiques toxiques à basse concentration. Ce sont des résidus industriels souvent toxiques, mutagènes et cancérogènes, qui interfèrent avec notre système hormonal et sexuel. La liste la plus communément admise est la suivante : Trichloroéthylène (TRI), Trichloroéthane (TCE), Tetrachloroéthylène (PER), Dioxines et furanes (Diox), Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), Polychlorobiphényles

(PCB) et Hexachlorobenzène (HCB). Ils sont semi-volatiles et circulent plus ou moins bien dans l'air, en fonction de la température de celui-ci : dans les endroits froids, leur volatilité est réduite et ils se concentrent donc dans les régions tempérées et polaires. Ils sont lipophiles (faible solubilité dans l'eau mais forte dans les graisses), avec attirance forte pour les tissus adipeux où ils se concentrent généralement (forte bioaccumulation). Ils ont également une durée de vie très longue (persistance dans le milieu).

### II. 3. Les polluants particuliers

#### **1) Les métaux lourds**

Les métaux lourds désignent en général les métaux dont le poids atomique est supérieur à celui du fer. Ces métaux sont parfois également désignés par le terme de métaux traces ou d'éléments traces métalliques. On considère en général les métaux lourds suivants : Arsenic (As), Cadmium (Cd), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Mercure (Hg), Nickel (Ni), Plomb (Pb), Sélénium (Se), Zinc (Zn). Chaque métal possède des caractéristiques et un impact propre. Néanmoins, on distingue en particulier :

- Mercure: le mercure est le seul métal liquide à température ambiante. Il se combine très aisément avec d'autres composés et a une volatilité importante. Pour le mercure métallique (inorganique), on le retrouve sous forme gazeuse, liquide ou ionique. Mais le mercure peut également se combiner avec du gaz carbonique et on parle alors de mercure organique. Le mercure est très sensible à l'acidité du milieu. Il est extrêmement toxique et a des effets sur le système nerveux. La volatilité importante du mercure en fait un polluant important dans les études de pollution transfrontière.

- Plomb: Une source importante des émissions de plomb dans l'atmosphère a été le transport car le plomb a été pendant longtemps additionné à l'essence du fait de son pouvoir antidétonant. De ce fait, il contamine souvent les terrains en bordures d'axes routiers. Depuis l'interdiction du plomb dans les carburants (en 2000, pour la France), les rejets de plomb ont considérablement chuté et les concentrations en plomb sont considérées maintenant comme étant à des niveaux acceptables. L'ingestion de plomb déclenche le saturnisme.

- Cadmium: il provient surtout de l'incinération des déchets, ainsi que de procédés industriels (métallurgie ..). Il a des effets sur le système respiratoire et gastro-intestinaux.

Ces 3 métaux se distinguent des autres métaux souvent considérés comme des oligo-éléments pouvant être utiles. Les premiers sont tous très toxiques (effets sur le système nerveux) et ont une durée de vie très grande et une conductivité électrique élevée. Les métaux ne posent pas seulement un problème pour la pollution de l'air, mais aussi pour celle de l'eau et des sols.

#### **2) Les particules**

Les particules regroupent également une variété importante de substances. Le terme de particules désigne en général la fraction des composants (liquides ou solides) en suspension dans le milieu gazeux. Souvent, les particules sont classées en fonction de leur granulométrie : Particules en suspension (TSP) : masse totale de particules.

PM10 : masse des particules dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 10  $\mu\text{m}$ .

PM2.5 : masse des particules dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 2.5  $\mu\text{m}$ .

PM1.0 : masse des particules dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 1  $\mu\text{m}$ .

Ultrafines : particules dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 0.1  $\mu\text{m}$ .

Nanoparticules : particules de diamètre aérodynamique moyen inférieur à 0.05 ou 0.03  $\mu\text{m}$ .

La composition chimique des particules est également un paramètre très important pour les études de pollutions atmosphériques.

### III. Problèmes environnementaux liés aux polluants atmosphériques

Les impacts de la pollution conditionnent la plupart du temps le choix des substances retenues dans un inventaire. L'échelle géographique pertinente pour analyser les phénomènes de pollution de l'air va du très local (par exemple odeurs, effets des particules, du benzène, ... sur la santé) à l'échelle mondiale (par exemple effet de serre, couche d'ozone), en passant par des phénomènes régionaux ou continentaux (pluies acides ou pollution photochimique). On classe souvent les effets en fonction de l'échelle qui les concerne.

#### III.1/ L'effet de serre : échelle mondiale

La température moyenne superficielle terrestre dépend avant tout autre facteur de la quantité d'énergie reçue par unité de surface au niveau du sol. Toute modification physico-chimique de l'atmosphère agissant sur l'intensité du flux solaire aux diverses latitudes. Elle provoquera en conséquence des changements climatiques.

L'effet de serre est un phénomène avant tout naturel de piégeage par l'atmosphère du rayonnement de chaleur émis par la terre sous l'effet des rayons solaires. Il permet une température sur Terre bien supérieure à celle qui régnerait en son absence. Le groupe de gaz responsables de ce phénomène est présent dans l'atmosphère à l'état de traces; il s'agit, pour l'essentiel, de la vapeur d'eau ( $H_2O$ ), du gaz carbonique ( $CO_2$ ), du méthane ( $CH_4$ ) et du protoxyde d'azote ( $N_2O$ ). C'est parce que les teneurs atmosphériques de ces gaz sont naturellement très faibles que les émissions dues aux activités humaines sont en mesure de les modifier sensiblement, entraînant, a priori, un renforcement de l'effet de serre, et par suite, des modifications possibles du climat.

Bien que la vapeur d'eau constitue le plus important gaz à effet de serre, les activités humaines n'influent pas de façon sensible sur sa concentration atmosphérique, qui est naturellement très variable. En revanche, les concentrations en  $CO_2$ ,  $CH_4$ , et  $N_2O$  ont augmenté fortement par rapport à leurs niveaux de l'ère préindustrielle. L'homme, par ailleurs, a introduit de nouveaux gaz à effet de serre très puissants dans l'atmosphère : les chlorofluorocarbones (CFC) également responsables de la destruction de la couche d'ozone. Enfin, l'ozone troposphérique, formé à partir des émissions d'oxydes d'azote ( $NO_x$ ) et de Composés Organiques Volatils (COV) joue également un rôle important.

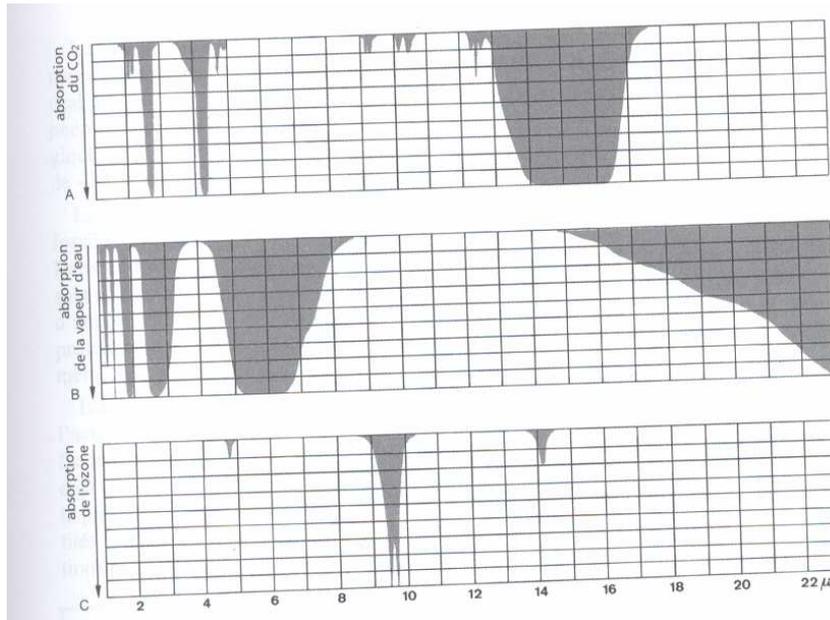
#### a) Mécanisme

La plupart des gaz atmosphériques sont transparents aux radiations et présentent de la sorte un coefficient d'adsorption nul. En revanche, le  $CO_2$ , la vapeur d'eau et dans une moindre mesure le méthane, les oxydes d'azote et l'ozone qui sont des corps composés, absorbent une partie importante du spectre solaire, en particulier dans l'infrarouge, radiations transportant une grande énergie thermique (Figure 2). En réalité, la vapeur d'eau joue le rôle principal dans la réabsorption du flux calorifique réémis par la surface terrestre par suite de sa très large bande d'absorption dans l'infrarouge et à cause de son abondance dans l'atmosphère où elle se rencontre à des concentrations de trois fois à trente fois supérieure à celle du  $CO_2$ .

Malgré sa très forte dilution dans l'air (376 ppm), le dioxyde de carbone constitue un remarquable absorbeur de l'infrarouge entre  $13 \mu$  et  $17 \mu$ , et dans une moindre mesure entre  $2 \mu$  et  $5 \mu$  de longueur d'onde (Figure 1). Au taux actuel auquel il se rencontre dans l'atmosphère, il retient toute l'énergie correspondant à la bande comprise entre  $14 \mu$  et  $16,5 \mu$  et une fraction des longueurs d'onde situées en deçà et au-delà. Fait important, il absorbe

l'infrarouge dans la « fenêtre » de  $9\ \mu$  à  $15\ \mu$ , celle où précisément la vapeur d'eau est entièrement transparente à ces radiations (Figure 2).

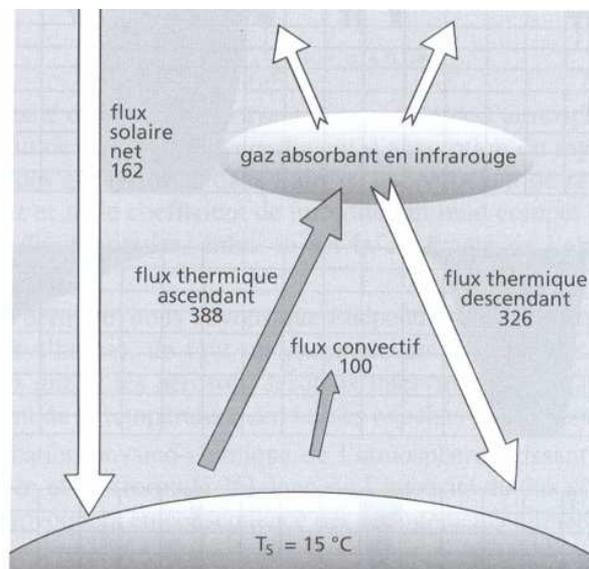
Parmi les autres gaz de serre naturellement présents dans l'atmosphère, il convient de citer le méthane, qui possède un pouvoir d'absorption des infrarouges 21 fois supérieur à celui du  $\text{CO}_2$  et le  $\text{N}_2\text{O}$  (protoxyde d'azote), ayant également un coefficient d'absorption très élevé, enfin l'ozone qui absorbe dans une étroite bande (entre  $9\ \mu$  et  $10\ \mu$ ) (Figure 2). A cela doivent être ajoutés des polluants de synthèse, entièrement produits par la civilisation technologique, essentiellement les HFC et les CFC ainsi que divers autres composés organohalogénés.



**Figure 2.** Spectres d'absorption dans l'infrarouge du  $\text{CO}_2$  (A), de la vapeur d'eau (B) et de l'ozone (C)

En conséquence, ces composés possèdent la propriété fondamentale de réabsorber les rayons infrarouges émis par la surface du sol et des océans – qui s'échauffent pendant la journée sous l'effet du rayonnement solaire incident – ou réémis vers la surface avant d'être dissipés dans l'espace. Ces divers gaz produisent donc un effet de serre, car ils agissent en quelque sorte comme la vitre d'une serre qui piège les radiations calorifiques à l'intérieur de celle-ci, élevant la température de la basse troposphère (Figure 3).

**Figure 3.** Schéma expliquant le mécanisme de l'effet de serre



## b) Conséquences du réchauffement climatique dû à l'action de l'Homme

Si l'on se limite, à un accroissement de température de l'ordre de 3 °C d'ici la fin du XXI<sup>e</sup> siècle, les modèles convergent tous pour conclure que la hausse de température serait aux hautes latitudes boréales de 2 à 3 fois soit une hausse pouvant approcher voire dépasser les 10°C.

- Conséquence directe de ce réchauffement, d'importantes modifications en résulteront sur le volume et la localisation des précipitations. En effet, les prévisions suggèrent que les variations dans l'importance et la distribution des précipitations seront considérables. En conséquence certaines régions pourraient connaître un accroissement de l'aridité sur des surfaces étendues à savoir l'Amérique du Nord tempérée.
- En outre la hausse des températures moyennes diminuerait sensiblement le rendement des cultures, la chaleur étant un facteur limitant bien connu de la productivité primaire nette dans les écosystèmes tropicaux.
- L'accroissement de l'effet de serre induira de nombreux autres bouleversements climatiques aux conséquences désastreuses : augmentation de la fréquence des vents violents, de tempêtes, inondations aux latitudes tempérées et les cyclones dans les zones tropicales.
- Impact considérable sur les écosystèmes et leur biodiversité terrestres et marins : les plus affectés seront **les récifs coralliens**. En effet, les coraux sont des espèces sténothermes qui ne peuvent supporter qu'une faible élévation de la température moyenne des eaux superficielles. Depuis le début des années 1980, on assiste à une extension accélérée du phénomène de blanchissement des coraux. Les polypes expulsent leurs zooxanthelles ce qui explique leur décoloration.
- Une des dernières conséquences prévisibles du réchauffement en cours est une hausse continue du niveau moyen des océans : Dans un premier temps, cette hausse, estimée à quelques cm depuis le début du xx<sup>e</sup> siècle, résulte de la simple dilatation thermique des couches supérieures de l'océan sous l'effet de l'accroissement de la température des eaux. Dans un second temps, si l'humanité ne maîtrisait pas ses rejets de gaz de serre dans l'atmosphère, adviendrait une hausse beaucoup plus importante, aux conséquences catastrophiques du niveau de l'océan mondial. Cette dernière résultera de la fusion partielle des calottes glaciaires arctique et antarctique.

L'élévation du niveau moyen des mers qui a atteint au cours du dernier siècle une dizaine de cm est estimée comprise entre 0,15 cm et 1 mètre d'ici la fin XXI<sup>e</sup>

III.2/ Destruction de la couche d'ozone : échelle mondiale

La Couche d'ozone localisée dans la stratosphère filtre à l'extérieur les rayonnements dans la partie ultraviolette (UV) du spectre qui est préjudiciable aux cellules.

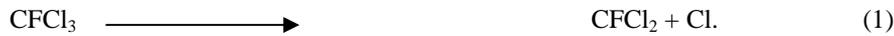
L'ozone se forme spontanément dans la haute stratosphère par réaction de l'oxygène moléculaire avec les rayons ultraviolets selon les réactions suivantes :



Les divers aéropolluants rejetés par l'Homme dans l'atmosphère tels les chlorofluorocarbones (CFC) et autres halons et les oxydes d'azote, dégradent l'ozone stratosphérique.

Les CFC possèdent un temps moyen de résidence très élevé dans l'atmosphère en général, plus particulièrement dans la stratosphère. Ainsi ce dernier est respectivement de 58 ans pour le fréon 11, 100 ans pour le CFC 12,..... . Il atteint 250 ans pour le fréon 114 et plus d'un demi-millénaire (500 ans) pour le fréon 115 (C<sub>2</sub>ClF<sub>5</sub>).

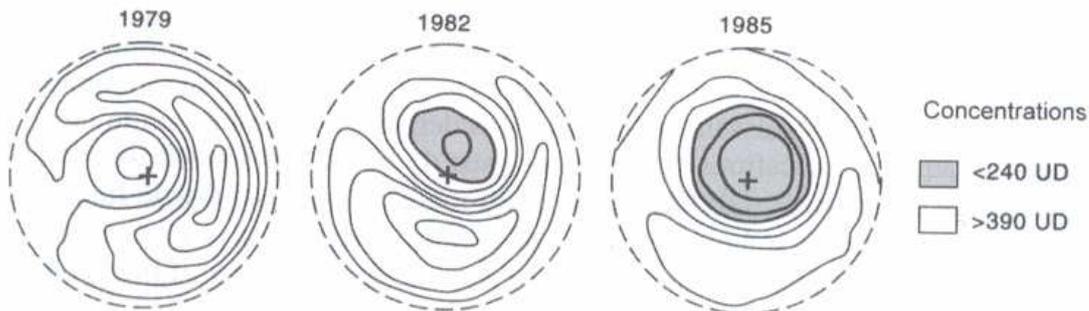
Les réactions de base qui conduisent à la destruction de l'ozone stratosphérique par les CFC, par exemple, avec le fréon 11 sont les suivantes :



Avec le bromure de méthyle les réactions sont de même type :



Par suite de l'introduction de ces différents polluants dans la stratosphère, il est apparu au milieu des années 1980 un « trou » dans l'ozone stratosphérique antarctique, les concentrations en ce gaz pouvant baisser de 80% dans la stratosphère au cours du printemps austral (Figure 4). De même un autre trou est apparu aux latitudes subarctiques et arctiques de l'hémisphère boréal au début des années 90.



**Figure 4.** Accroissement entre 1979 et 1985 du « trou » d'ozone dans la stratosphère Antarctique, observée au printemps austral. Les concentrations sont exprimées en Unités Dobson (UD). Une UD correspond à 10 μm d'épaisseur d'ozone dans une atmosphère réduite.

C'est seulement à partir de la période 2000-2005 (protocole de Montréal respecté) que l'on voit dans la stratosphère une diminution des produits responsables de la destruction de l'ozone. La diminution de la couche d'ozone devrait donc se poursuivre encore quelques années : d'après les modèles, le déficit d'ozone serait alors de 10 % environ et ne pourrait pas être comblé avant une cinquantaine d'années. Cette restauration de la couche d'ozone pourrait être retardée ou menacée si quelques pays, notamment les grands pays en développement (Chine, Inde, Brésil...), ne respectaient pas totalement les accords internationaux de limitation des produits chimiques incriminés. Néanmoins, la destruction de la couche d'ozone, compte tenu de la réduction des émissions de CFC, n'apparaît plus comme un problème environnemental prioritaire à l'heure actuelle.

Depuis 1990, les émissions de gaz destructeurs d'ozone ont diminué et plusieurs signes montrent que la couche d'ozone commence à se reconstituer. Toutefois, en raison de la durée de vie de ces gaz dans l'atmosphère (variant de 1 an à 100 ans pour les principaux CFC), les experts ne prévoient pas une reconstitution notable de la couche d'ozone avant le milieu du siècle.

### III.3/ Acidification, et photochimie: échelle régionale/continentale (mésoclimats)

#### III.3.1/ les pluies acides

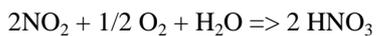
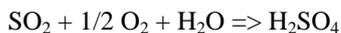
Ce phénomène se caractérise par la présence dans les eaux de pluies d'acides forts. Les concentrations sont parfois très élevées avec pour conséquence des pH anormalement bas pouvant être inférieur à 3 dans des cas extrêmes alors que dans les conditions naturelles le pH des pluies, dans les milieux continentaux en l'absence de pollution atmosphérique, est voisin de la neutralité et en tout cas supérieur à 6 comme en témoignent les archives glaciaires.

##### a) Mécanisme de formation des pluies acides

Les oxydes de soufre produits par l'usage de combustibles fossiles (charbon, fuels, gazole) riches en soufre contribuent à la formation d'acide sulfurique dans l'atmosphère. Par ailleurs, les oxydes d'azote qui se forment lors des combustions se transforment dans l'atmosphère spontanément et rapidement en acide nitrique qui acidifient les précipitations. D'autres polluants peuvent contribuer aux pluies acides, notamment l'acide chlorhydrique émis

par incinération de certains déchets plastiques, ou l'ammoniac des activités agricoles.

Les principales réactions qui conduisent à la formation d'acidité forte à partir de ces oxydes sont les suivantes :

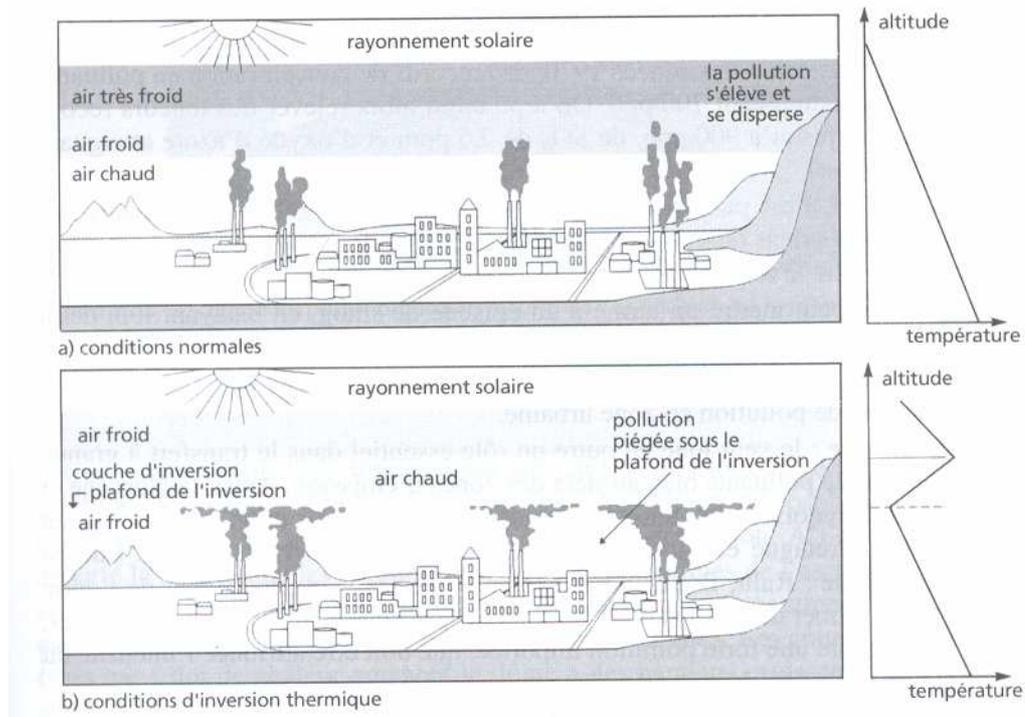


Dans les régions reculées, éloignées de toute agglomération urbaine, en moyenne 70 % de l'acidité forte des pluies provient de l'anion sulfurique et 30 % de l'anion nitrique.

#### III.3.2/ la photochimie : les pics d'ozone

Constituant normal de l'atmosphère, ce gaz se rencontre à de faibles concentrations dans l'air, au voisinage du sol variant selon l'intensité de l'irradiation UV. Dans des conditions ambiantes exemptes de pollution, la teneur en ozone troposphérique est faible au niveau de la mer n'excédant pas quelques ppb. Même sur des côtes tropicales reculées -plages des atolls du Pacifique ou dans des zones désertiques - recevant un flux UV intense, on relève des concentrations de 10 à 15 ppb. A l'opposé, des concentrations excédant 100 ppb se mesurent couramment dans les atmosphères urbaines polluées, voire dans les zones rurales exposées à une contamination de l'atmosphère. Des concentrations supérieures à la ppm ont été relevées dans l'air de villes exposées à d'intenses *smogs* photochimiques.

Dans les régions à climat méditerranéen, à forte insolation, les radiations lumineuses provoquent la formation -via diverses réactions photochimiques -de smogs oxydants caractérisés par la présence d'ozone. Au contraire, dans les régions de climat tempéré froid et humide apparaissent des smogs acides car la forte hygrométrie atmosphérique et la concentration élevée en  $\text{SO}_2$  conduisent à la transformation de ce dernier en aérosols d'acide sulfurique par l'intermédiaire des micro-gouttelettes d'eau qui forment ces brouillards. Les *smogs* représentent le plus redoutable type de pollution atmosphérique puisqu'ils permettent la concentration maximale de substances toxiques dans l'atmosphère par la présence de la couche d'inversion thermique (Figure 5).



**Figure 5.** Schéma du mécanisme de l'inversion de température, de son rôle dans la formation des *smogs* et de son influence sur la pollution de l'air en milieu urbain

#### a) Mécanisme de la pollution photochimique

Dans la basse troposphère l'accroissement de la teneur en ozone provoqué par la pollution atmosphérique résulte en particulier de la présence simultanée d'hydrocarbures imbrûlés et d'oxydes d'azote dans l'air urbain. La dissociation du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) par le rayonnement ultra-violet, cette réaction constituant la principale source d'oxygène atomique (O) dans les basses couches de l'atmosphère :



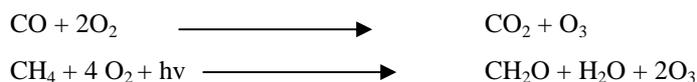
L'oxygène atomique se combinant à l'oxygène moléculaire ( $\text{O}_2$ ) pour former l'ozone :



La production d'ozone étant toutefois limitée par sa réaction sur le monoxyde d'azote :



En sus des réactions (1) et (2) on note dans les atmosphères polluées d'autres réactions de formation de  $\text{O}_3$  à partir de  $\text{NO}_2$ , CO et de  $\text{CH}_4$  :



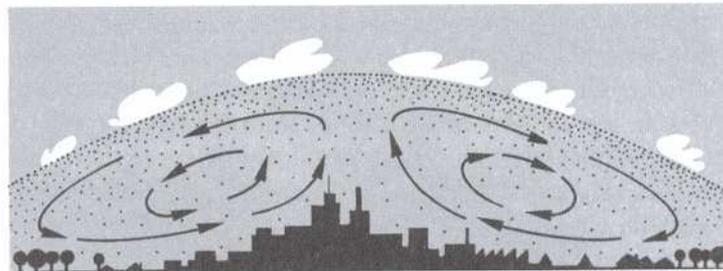
Le formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) formé peut entrer dans un nouveau cycle d'oxydation produisant à nouveau de l'ozone. L'ozone réagit ensuite avec les aéropolluants et donne des polluants tertiaires dont les PAN (peroxyacélnitrates).

### III.3.3) Le dôme de pollution urbain et ses effets climatiques

Même en l'absence d'inversion de température, il se constitue toujours par temps calme au-dessus des grandes agglomérations un dôme de pollution urbain. Celui-ci se reconnaît au loin par la couleur jaune orange que confère à la masse d'air polluée qu'il surmonte la présence de fortes concentrations de **peroxyde d'azote**.

La formation de ce dôme résulte de la présence d'un « îlot de chaleur » urbain. On constate, en effet, que la température des villes est toujours supérieure à celle des campagnes avoisinantes et qu'elle décroît des quartiers centraux vers la périphérie. Cela résulte de la conjonction de plusieurs facteurs. : existence de nombreuses sources thermiques d'origine technologique (chauffage individuel ou collectif, chaufferies d'usines, machines, véhicules à moteur), et des caractères radiatifs propres aux constructions urbaines.

L'ensemble de ces caractères thermiques et radiatifs propres aux villes fait qu'elles sont surmontées par temps calme d'une masse d'air chaud et pollué, formant une énorme calotte sphérique qui tend à s'élever en cours de journée au-dessus de l'agglomération et dans laquelle se forme tout un système de courants de convection qui contribue à son mouvement ascendant (Figure 6). Cet énorme dôme d'air urbain contaminé par les émissions de gaz et de particules d'origine domestique et industrielle peut atteindre la haute troposphère et ne disparaîtra que si le vent se lève ou s'il y a une précipitation. A l'opposé, il a été apporté la preuve que les courants ascendants responsables de l'ascension du dôme en haute altitude sont la cause d'une quantité des précipitations supérieure en milieu urbain à celle tombant sur les zones rurales environnantes. Les courants ascendants créés par l'îlot de chaleur amènent le dôme à des hauteurs croissantes jusqu'à une altitude à laquelle le refroidissement des masses d'air polluées provoque la condensation de la vapeur d'eau qu'elles contiennent. En outre, la présence dans le dôme d'une forte densité de particules métalliques favorise les précipitations car ces « aérosols » constituent des noyaux de condensation efficaces.



**Figure 6.** Le dôme de pollution urbain résulte de l'apparition de courants de convection ascendants qui entraînent à grande altitude les masses d'air polluées par des gaz et de s «aérosols » émis au niveau du sol

## IV. Perturbations des cycles biogéochimiques par la pollution

L'importance et l'étendue de la pollution atmosphérique ont atteint depuis plusieurs décennies une telle magnitude qu'elle a profondément perturbé les cycles biogéochimiques des éléments biogènes à phase gazeuse dont l'Homme a considérablement accru au travers de diverses technologies les flux de circulation dans la biosphère.

### IV.1. Perturbation du cycle du carbone

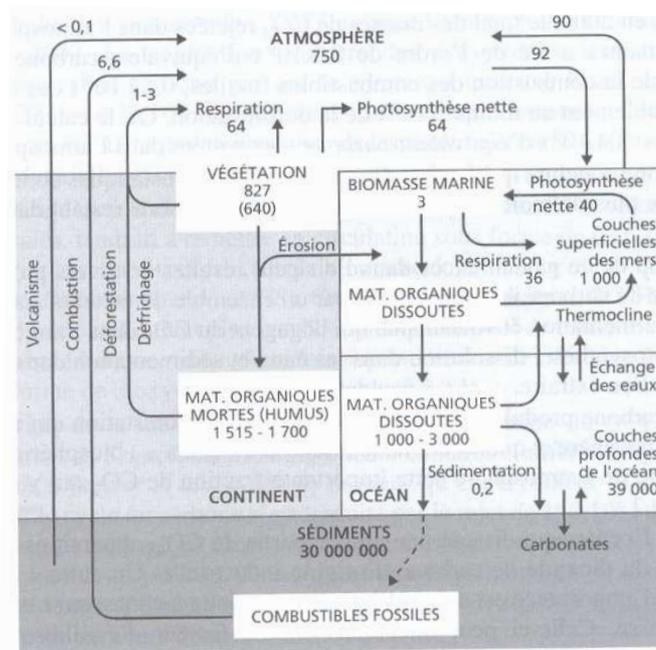
Les masses très considérables de dioxyde de carbone injectées dans l'atmosphère par la combustion des diverses formes de carbone fossile, les cimenteries, la déforestation perturbent de façon croissante le cycle biogéochimique de cet élément (Tableau 4, Figure 7). Il en résulte de ces effets conjugués une pollution

atmosphérique par le gaz carbonique qui n'est plus compensée par les processus homéostatiques naturels régulant le cycle du carbone. Les facteurs homéostatiques n'arrivaient plus à contrôler les quantités de ce gaz que l'Homme moderne déverse dans l'air. Ceci a pour conséquence l'accroissement continu de la teneur en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère.

**Tableau 4 : Circulation du CO<sub>2</sub> dans la biosphère**

Processus naturel ou émissions anthropogène	Stock (en t) ou flux (en t.an <sup>-1</sup> )	Taux de renouvellement en années (rapport contenu atmosphérique/flux à l'atmosphère)
Contenu atmosphérique	2,75.10 <sup>12</sup> t	
Photosynthèse	2,34.10 <sup>11</sup>	8,5
Respiration + Fermentations	2,34.10 <sup>11</sup>	8,5
Combustions	2,5.10 <sup>10</sup>	110
Cimenteries	> 0,8.10 <sup>9</sup>	< 3 200
Déforestation	> 6.10 <sup>9</sup>	< 430
Fossilisation	10 <sup>7</sup> ?	28.10 <sup>5</sup> ?

(D'après divers auteurs, in Trabalka, *op. cit.*, mais modifié et actualisé pour 2003)



**Figure 7.** Le cycle de carbone et sa perturbation par les activités humaines. Les nombres figurent les stocks (en 10<sup>9</sup> t d'équivalent carbone) et les flux en 10<sup>9</sup> t. d'équivalent carbone par an

a) Devenir de l'excès de CO<sub>2</sub> rejeté dans l'atmosphère

Les facteurs homéostatiques réduisent de plus de moitié la masse de dioxyde de carbone restant dans l'atmosphère. L'extraction de ce gaz en excès dans l'air peut résulter de divers processus. En effet, le cycle du carbone est conditionné par un ensemble de facteurs antagonistes : respiration, fermentation et volcanisme qui dégagent du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et à l'opposé photosynthèse, dissolution dans les eaux et sédimentation dans les océans qui tendent à l'en extraire. Où va le carbone produit par les combustions et la déforestation qui ne séjourne pas dans l'atmosphère et quel est donc le réservoir «puits» biosphérique susceptible d'extraire de l'atmosphère cette importante fraction de CO<sub>2</sub> qui y est injectée par l'Homme ?

Le rôle de l'océan, qui dissout une grande partie du CO<sub>2</sub>, apparaît essentiel dans la résorption du dioxyde de carbone d'origine industrielle. Un autre « puits » de carbone dont l'importance est aujourd'hui encore sujette à controverse est constitué par la biomasse. Celle-ci peut intervenir comme facteur d'équilibre en faisant décroître l'excès de CO<sub>2</sub> atmosphérique puisque la photosynthèse augmente quand la concentration de ce gaz s'élève dans l'air. La biomasse exercerait donc un feed-back négatif régulant la concentration de dioxyde de carbone dans l'air en stockant cet élément sous forme de carbone organique.

## V. Conséquences écotoxicologiques de la pollution atmosphérique

### V.1) Effet de la pollution atmosphérique sur la végétation

#### a) Dioxyde de Soufre (Voir TP-1)

Les dommages causés par le SO<sub>2</sub> aux arbres et aux plantes cultivées dans les zones exposées en permanence à la pollution de l'air par ce composé se caractérisent en premier lieu par des lésions foliaires qui s'étendent entre les nervures. On note parmi les plus sensibles les espèces fourragères, luzerne en particulier et diverses composés (laitues, ..). Puis viennent les céréales et les crucifères. En revanche, le maïs, la vigne, pommier, prunier, poirier, seraient assez pollu-tolérantes à ce gaz. Il s'agit d'altérations nécrotiques provoquées par l'accumulation de sulfites (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) puis de sulfates (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dans le parenchyme foliaire.

#### a-1) Mécanismes d'action du SO<sub>2</sub> sur les plantes et autres organismes autotrophes

L'action physiotoxicologique sur les plantes vertes résulte de la grande sensibilité du système photosynthétique à l'exposition à ce gaz. Il a pu être démontré que l'action du SO<sub>2</sub> se traduit par un blocage de la phase lumineuse de la photosynthèse. En réalité, son action s'exerce directement sur la molécule de chlorophylle par suite de l'action réductrice de l'anion sulfite au niveau du chloroplaste.



Le SO<sub>2</sub> provoque donc la destruction de la chlorophylle par arrachement du Mg du noyau tétrapyrrolique de la molécule.

Finalement, l'effet de ce gaz sur les végétaux est cumulatif et proportionnel au temps d'exposition et au niveau de pollution. Cette action phytotoxique est donc cumulative ce qui rend difficile l'établissement de seuil de tolérance.

#### b) Ozone et photo-oxydants nitrés

##### b-1) action de l'ozone

Des forêts peuvent être exposées à une pollution de l'air par des composés s'étant formés dans des atmosphères polluées soumises à des *smogs* oxydants. L'ozone est très toxique de façon générale pour les végétaux, en particulier pour les conifères et les plantes cultivées. Ses effets se manifestent à partir de 20 ppb (v) et il provoque à 100 ppb (v) le dépérissement de nombreux végétaux.

Par exemple, chez les arbres à feuilles caduques, les dégâts de l'ozone se manifestent par l'apparition de petites taches nécrotiques grisâtres.

Chez les plantes cultivées, l'ozone provoque des troubles de la respiration, une vacuolisation des cellules foliaires puis une défoliation totale de la plante. Le cotonnier et le pêcher sont particulièrement sensibles tandis que les betteraves, le trèfle et le sorgho sont assez résistants

##### b-2) effet des NO<sub>x</sub>

Parmi les oxydes d'azote, le seul qui présente une phytotoxicité est le NO<sub>2</sub>. Néanmoins, il est beaucoup moins écotoxique que l'ozone. Des études ont montré un effet drastique des phyto-oxydants (Ozone + PAN + NOx) sur la productivité primaire forestière : des arbres âgés de 30 ans situés en zone polluée se sont avérés avoir une productivité cinq fois plus faible que celle d'arbres du même âge situés dans des zones moins exposées.

#### c) fluor

Le fluor est un élément ne jouant aucun rôle dans la physiologie des végétaux.

S'il est présent dans l'air à des concentrations anormalement élevées dues à des émissions polluantes, il contamine la végétation selon deux modalités :

- Les dérivés gazeux du fluor pénètrent directement dans les plantes par les stomates
- Les autres retombent au sol sous forme de particules amenées par les dépôts secs ou dissoutes dans les eaux pluviales et s'accumulent peu à peu dans le système foliaire par la voie radulaire.

L'intoxication fluorée des Phanérogames se traduit par l'apparition de nécroses apicales du parenchyme foliaire, d'abord grise puis devenant gris-verdâtre et enfin marron.

Le fluor présente aussi un redoutable polluant tant pour les cultures que pour les animaux d'élevage. Toutes les plantes cultivées présentent une grande pollu-sensibilité à cet élément. De tous les polluants atmosphériques, le fluor est aussi celui qui cause les dommages les plus fréquents chez les animaux domestiques par voie alimentaire. C'est par contamination de la chaîne trophique des animaux d'élevage que le fluor provoque une intoxication à long terme des bovins, ovins et autres animaux domestiques causant une maladie dénommée fluorose (dents moins résistants, déformations osseuses, cachexie : affaiblissement profond de l'organisme, baisse de la production laitière).

Un autre effet méconnu de la pollution fluorée tient en sa nocivité pour les ruchers (nids d'abeilles). En effet, le fluor est un puissant insecticide pour les abeilles.

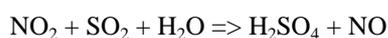
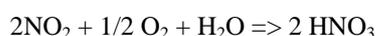
#### d) les pluies acides

Ce phénomène se caractérise par la présence dans les eaux de pluies d'acides forts. Les concentrations sont parfois très élevées avec pour conséquence des pH anormalement bas pouvant être inférieur à 3 dans des cas extrêmes alors que dans les conditions naturelles le pH des pluies, dans les milieux continentaux en l'absence de pollution atmosphérique, est voisin de la neutralité et en tout cas supérieur à 6 comme en témoignent les archives glaciaires.

##### d-1) Mécanisme de formation des pluies acides

Les oxydes de soufre produits par l'usage de combustibles fossiles (charbon, fuels, gazole) riches en soufre contribuent à la formation d'acide sulfurique dans l'atmosphère. Par ailleurs, les oxydes d'azote qui se forment lors des combustions se transforment dans l'atmosphère spontanément et rapidement en acide nitrique qui acidifient les précipitations.

Les principales réactions qui conduisent à la formation d'acidité forte à partir de ces oxydes sont les suivantes :



Dans les régions reculées, éloignées de toute agglomération urbaine, en moyenne 70 % de l'acidité forte des pluies provient de l'anion sulfurique et 30 % de l'anion nitrique.

#### d-2) Mécanisme d'action des pluies acides sur le fonctionnement des écosystèmes forestiers

Les effets des pluies acides sur les écosystèmes forestiers, essentiellement sur leur production primaire, sont complexes. Ils résultent d'un ensemble d'effets se manifestant au niveau foliaire, racinaire, à celui de la physiologie des arbres exposés.

\* Leur manifestation la plus visible tient en un jaunissement des feuilles suivi d'une chute de ces dernières en proportion plus ou moins importante selon la gravité du phénomène. Cette défoliation est directement responsable d'une baisse de l'activité photosynthétique.

\* Un accroissement de la perte par lessivage d'ions nutritifs ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) au niveau de la biomasse foliaire d'autant plus important que la baisse de pH est plus forte.

\* Une autre cause de diminution de productivité des forêts exposées aux pluies acides résulte de l'accroissement du lessivage des éléments minéraux nutritifs des sols combiné à une baisse d'activité des micro-organismes nitrifiants. Ainsi, le bilan global du cycle de l'azote se traduit par une diminution des quantités d'azote nitrique disponibles dans les sols forestiers (Figure 8).

En conséquences des actions indirectes apparaissent se traduisant en particulier par une augmentation de la sensibilité des arbres aux attaques d'insectes et aux maladies.

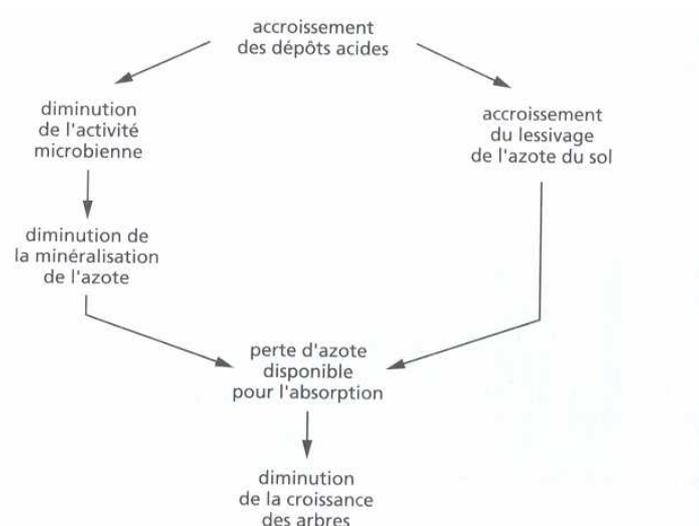


Figure 8. Perturbation par les pluies acides du cycle de l'azote dans les sols forestiers

#### c) Effets sur les matériaux

Les matériaux sont essentiellement affectés par la pollution acide (surtout liées au  $\text{SO}_2$ ) qui entraîne une dégradation des édifices, monuments ou façades d'immeubles. Il s'agit bien souvent de la décomposition de certaines pierres calcaires sous l'effet des acides. La pollution atmosphérique met en danger notre patrimoine culturel et occasionne d'onéreux travaux de ravalement de façades ou de restauration des monuments.

## V. 2) Impact de la pollution de l'air sur les populations humaines

Les populations humaines, qui vivent en milieu urbain et/ou dans des zones industrielles sont également victimes de la pollution atmosphérique. Le record mondial de pollution atmosphérique en importance, étendue et nombre de personnes affectées, est détenu par la Chine.

De nombreuses études épidémiologiques ont montré que la dégradation de la qualité de l'air des villes influait sur la mortalité et la morbidité des populations urbaines.

C'est plus particulièrement le cas lors d'épisodes de smog tant acide qu'oxydant... qui peuvent provoquer des symptômes d'intoxication paroxystique (intermittent) chez les individus les plus sensibles aux aéropolluants. Ainsi, dès 1952, on attribuait 3 000 décès au grand smog de Londres qui sévit pendant une semaine en décembre de cette année tandis que plusieurs dizaines de milliers d'autres souffrirent de troubles broncho-pulmonaires.

On peut en outre noter de fortes inflammations oculaires lors d'épisodes de smogs oxydants, riches en PAN, caractérisés par une hyperhémie conjonctivale. On a signalé de graves accidents ophtalmologiques à Los

Angeles lors d'épisodes paroxystiques de smogs chez des individus particulièrement sensibles à ces composés.

Parmi les affections en progrès constant dans les grandes agglomérations, on citera la bronchite chronique, l'emphysème (fusion alvéole), les cancers des voies respiratoires et du poumon, et diverses manifestations allergiques dont l'asthme est la plus spectaculaire.

Un autre aspect préoccupant de la pollution de l'air des villes tient en l'existence de mutagènes (et cancérogènes) puissants parmi les aéropolluants qu'il renferme : benzopyrène et autres hydrocarbures aromatiques polycycliques, divers dérivés organique de l'azote,... L'exposition à de telles substances pourrait passer longtemps inaperçue jusqu'à ce que de sérieux dommages génotypiques se manifestent dans les populations exposées.