

Mesure des émissions et le traitement des métaux dans les fumées

*Cas du cadmium, du mercure et du plomb
Etat de l'Art*



**ÉTAT DE L'ART CONCERNANT LA MESURE DES EMISSIONS
ET LE TRAITEMENT DES METAUX DANS LES FUMÉES**

CAS DU CADMIUM, DU MERCURE ET DU PLOMB

RAPPORT FINAL

avril 2002

B. BENADDA - LAEPSI INSA de Lyon

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégialement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Etat de l'art concernant la mesure des émissions et le traitement des métaux dans les fumées. Cas du cadmium, du mercure et du plomb, 2002, 214 p, n°00-0220/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2002

SOMMAIRE

SOMMAIRE	1
INTRODUCTION GENERALE	5
Chapitre I : GENERALITES, IMPACTS et TOXICITE	8
I. INTRODUCTION	9
II. LE PLOMB	10
II. 1 GENERALITES :	10
<i>II. 1.1 Propriétés physiques du plomb</i>	<i>11</i>
<i>II. 1.2 Propriétés chimiques du plomb</i>	<i>11</i>
<i>II. 1.3 Propriétés mécaniques du plomb</i>	<i>12</i>
<i>II. 1.4 Composés minéraux du plomb</i>	<i>12</i>
<i>II. 1.5 Composés organiques du plomb</i>	<i>13</i>
II.2 UTILISATIONS DU PLOMB	14
II.3 LES SOURCES NATURELLES DE PLOMB	15
<i>II.3.1 Le plomb dans la croûte continentale</i>	<i>16</i>
<i>II.3.2 Le plomb dans l'atmosphère</i>	<i>16</i>
<i>II.3.3 Le plomb dans les fleuves et les océans</i>	<i>17</i>
II.4 SOURCES ANTHROPIQUES DE PLOMB	18
<i>II.4.1 Les sites miniers ou métallurgiques</i>	<i>18</i>
<i>II.4.2 Les sites de transformation ou d'utilisation du plomb</i>	<i>18</i>
<i>II.4.3 Les sources liées à l'utilisation des produits contenant du plomb</i>	<i>19</i>
<i>II.4.4 Les sources liées au traitement de matières contenant du plomb</i>	<i>19</i>
II.5 DEVENIR DU PLOMB DANS L'ENVIRONNEMENT	21
<i>II.5.1 Le plomb dans l'atmosphère</i>	<i>21</i>
<i>II.5.2 Le plomb dans les sols</i>	<i>22</i>
<i>II.5.3 Le plomb dans le milieu aquatique</i>	<i>23</i>
<i>II.5.4 Cycle biogéochimique du plomb</i>	<i>25</i>
II.6 RISQUES SANITAIRES LIES AU PLOMB	27
<i>II.6.1 Introduction</i>	<i>27</i>
<i>II.6.2 Sources de contamination par le plomb</i>	<i>28</i>
<i>II.6.3 Toxicocinétique du plomb</i>	<i>30</i>
<i>II.6.4 Formes cliniques du saturnisme</i>	<i>33</i>
<i>II.6.5 Traitement du saturnisme</i>	<i>36</i>
II.7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	36
III. LE MERCURE	38
III.1 GENERALITES	38
III.2 PRODUCTION	38
III.3 ESPECES CHIMIQUES ET PROPRIETES	40
<i>III.3.1 le mercure élémentaire Hg°</i>	<i>40</i>
<i>III.3.2 Les composés minéraux du mercure</i>	<i>41</i>
<i>III.3.3 Les composés organométalliques</i>	<i>42</i>
III.4 UTILISATION DU MERCURE ET DECHETS MERCURIELS	42
<i>III.4.1 Industrie du chlore</i>	<i>43</i>
<i>III.4.2 Métallurgie du Zinc et du Plomb</i>	<i>43</i>

<i>III.4.3 Piles et accumulateurs</i>	<i>44</i>
<i>III.4.4 Les amalgames dentaires</i>	<i>45</i>
<i>III.4.5 Thermomètres</i>	<i>45</i>
<i>III.4.6 Tubes fluorescents</i>	<i>46</i>
III.5 LE MERCURE DANS L'ENVIRONNEMENT	46
<i>III.5.1 Les formes chimiques du mercure dans l'atmosphère</i>	<i>46</i>
<i>III.5.2 Les sources d'émission du mercure atmosphérique</i>	<i>47</i>
III.6 CYCLE DU MERCURE	48
III.7 TOXICITE DU MERCURE	51
III.7.1 L'ABSORPTION DU MERCURE ET SES COMPOSES	52
<i>III.7.2 Intoxication par le mercure et ses composés</i>	<i>53</i>
<i>III.7.3 L'hydrargyrisme</i>	<i>56</i>
IV CADMIUM	57
IV.1 GENERALITES	57
IV.2 PROPRIETES PHYSIQUES	58
IV.3 PROPRIETES CHIMIQUES	59
IV.4 UTILISATIONS DU CADMIUM	60
IV.5 LES SOURCES DE CADMIUM DANS L'ENVIRONNEMENT	63
<i>IV.5.1 Les sources naturelles de cadmium</i>	<i>63</i>
<i>IV.5.2 Les sources anthropiques de cadmium</i>	<i>64</i>
IV. 6 COMPORTEMENT DU CADMIUM DANS L'ENVIRONNEMENT	66
<i>IV.6.1 Le cadmium dans le sol</i>	<i>66</i>
<i>IV.6.2 Le cadmium dans l'eau</i>	<i>68</i>
<i>IV.6.3 Le cadmium dans l'air</i>	<i>71</i>
<i>IV.6.4 Le cadmium dans la chaîne alimentaire</i>	<i>75</i>
IV.7. CYCLE GEOCHIMIQUE DU CADMIUM	76
IV. 8. RISQUES SANITAIRES LIES AU CADMIUM	77
<i>IV.8.1 Sources de contamination par le cadmium</i>	<i>78</i>
<i>IV.8.2 Toxicocinétique du cadmium</i>	<i>82</i>
<i>IV.8.3 Effets du cadmium</i>	<i>84</i>
<i>IV.8.4 Formes cliniques de l'intoxication au cadmium</i>	<i>89</i>
<i>IV.8.5 L'excrétion du cadmium</i>	<i>91</i>
Chapitre II : LEGISLATION, NORMES et RECOMMANDATIONS	92
I. INTRODUCTION	93
II. REGLEMENTATION SUR LE PLOMB	94
II.1 REGLEMENTATION PAR SECTEUR D'ACTIVITE	94
II.2 NORMES DE REJETS	94
II.3 VALEUR LIMITE ADMISE DANS L'AIR AMBIANT POUR LE PLOMB	96
II.4 VALEUR LIMITE ADMISE D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE POUR LE PLOMB	96
III. REGLEMENTATION SUR LE MERCURE	97
III.1 REGLEMENTATION PAR SECTEUR D'ACTIVITE	97
III.2 NORMES DE REJET	100

III.3 VALEUR LIMITE ADMISE D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE POUR LE MERCURE	100
IV. REGLEMENTATION SUR LE CADMIUM	101
IV.1 REGLEMENTATION PAR SECTEUR D'ACTIVITE	101
IV.2 NORMES DE REJETS	103
IV.3 VALEUR LIMITE ADMISE D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE POUR LE CADMIUM	105
V. VALEURS LIMITES A L'EMISSION, POUR LES TROIS METAUX, SUIVANT LES INSTALLATIONS INDUSTRIELLES	106
VI. CONCLUSION	109

Chapitre III : METROLOGIE DES METAUX LOURDS (Pb, Hg, Cd) DANS L'AIR	110
I. INTRODUCTION	111
II. METROLOGIE DU PLOMB	117
II.1 LE PLOMB DANS L'AIR AMBIANT	117
II.1.1 LE PLOMB PARTICULAIRE INORGANIQUE	117
II.1.2 LE PLOMB ORGANIQUE	123
II.1.3 RESEAU NATIONAL DE SURVEILLANCE DU PLOMB	124
II.2 LE PLOMB DANS L'AIR DES LIEUX DE TRAVAIL	125
II.2.1 GENERALITES	125
II.2.2 DOMAINES D'APPLICATION	127
II.2.3 DETERMINATION DES NIVEAUX D'EXPOSITION- LIMITES D'EXPOSITION AU PLOMB	128
II.2.4 PRELEVEMENT ET ANALYSE DU PLOMB DANS L'AIR DES LIEUX DE TRAVAIL	129
II.3 ANALYSE DU PLOMB PAR SPECIATION	131
III- METROLOGIE DU MERCURE	133
III.1 MESURE DU MERCURE DANS L'AIR AMBIANT	133
III.1.1 METHODES D'ANALYSE DU MERCURE DANS L'AIR AMBIANT	134
III.1.2 METHODE DEVELOPPEE PAR L'INERIS POUR L'ANALYSE DU MERCURE DANS L'AIR AMBIANT	137
III.1.3 METHODE D'ANALYSE DU MERCURE DANS L'AIR PROPOSEE PAR LE CENTRE ANTI-POISON DE STRASBOURG	142
III.1.4 METHODE D'ANALYSE DU MERCURE DANS L'AIR AMBIANT PAR DES ANALYSEURS AUTOMATIQUES	144
III.2 ANALYSE DU MERCURE PAR SPECIATION	149
IV- METROLOGIE DU CADMIUM	151
IV.1 ANALYSE DU CADMIUM TOTAL	151
IV.2 ANALYSE DU CADMIUM PAR SPECIATION	153
V. CONCLUSION	155

Chapitre IV : LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES METAUX LOURDS (Pb, Hg ET Cd)	
CONTENUS DANS LES FUMÉES	157
I. INTRODUCTION	158
II. LES SECTEURS INDUSTRIELS EMETTEURS DE METAUX LOURDS	159
II.1 LES INSTALLATIONS DE COMBUSTION	159
<i>II.1.1 La production d'énergie</i>	<i>159</i>
<i>II.1.2 Les problèmes environnementaux engendrés par la combustion</i>	<i>159</i>
II.2 L'INDUSTRIE DU VERRE	160
<i>II.2.1 La production du verre</i>	<i>160</i>
<i>II.2.2 Mises en œuvre du verre</i>	<i>161</i>
<i>II.2.3 Problèmes d'environnement posés par l'industrie du verre</i>	<i>163</i>
II.3. L'INDUSTRIE DU CIMENT	165
<i>II.3.1 La production du ciment</i>	<i>165</i>
<i>II.3.2. Problèmes d'environnement posés par l'industrie du ciment</i>	<i>166</i>
II.4 L'INDUSTRIE DE LA CHAUX	168
<i>II.4.1 La production de la chaux</i>	<i>168</i>
<i>II.4.2 Problèmes d'environnement posés par la production de la chaux</i>	<i>168</i>
II.5 L'INDUSTRIE DES METAUX NON FERREUX	169
<i>II.5.1 La production des métaux non-ferreux</i>	<i>169</i>
<i>II.5.2 Problèmes d'environnement posés par l'industrie des métaux non-ferreux</i>	<i>170</i>
II.6 LA SIDERURGIE	174
<i>II.6.1 La production sidérurgique</i>	<i>174</i>
<i>II.6.2 Problèmes d'environnement posés par les installations sidérurgiques</i>	<i>175</i>
II.7. TRAITEMENT DES DECHETS	179
<i>II.7.1 Le traitement thermique des métaux lourds dans les déchets</i>	<i>181</i>
<i>II.7.2 Problèmes d'environnement posés par le traitement des déchets</i>	<i>184</i>
III. TRAITEMENT DES METAUX LOURDS CONTENUS DANS LES FUMÉES	185
III.1 INTRODUCTION	185
III.2 LES TECHNIQUES DE DEPOUSSIERAGE	186
III.2.1 LES ELECTROFILTRÉS	187
III.2.2 LES DEPOUSSIEREURS A TISSU ET LES FILTRES A MANCHES	188
III.3 LES PROCÉDES DE TRAITEMENT	189
III.3.1 LE PROCÉDE SEC	189
III.3.2 LE PROCÉDE SEMI-HUMIDE	190
III.3.3 LE PROCÉDE HUMIDE	192
III.3.4 TRAITEMENT COMPLÉMENTAIRE PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF	194
IV CONCLUSION	198
BIBLIOGRAPHIE	199

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

La consommation d'énergie et les productions industrielles, qui n'ont cessé de s'intensifier tout au long du XX^e siècle, ont conduit à de sérieux problèmes de pollution de l'environnement, notamment par les métaux lourds (Mercure, Plomb, Cadmium etc.). La présence, d'origine anthropique, de nombreuses formes chimiques de ces éléments dans les différents compartiments de l'écosystème (l'eau, les sédiments, les sols et l'atmosphère), à des teneurs parfois toxiques, illustre bien les conséquences des émissions métalliques insuffisamment maîtrisées.

Il est maintenant bien établi que l'atmosphère joue un rôle capital dans le cycle biogéochimique des métaux traces en participant activement à la redistribution de ces derniers dans les différents compartiments de l'environnement [C. Pécheyran 1997]. Une fois introduit dans l'atmosphère, les polluants métalliques émis sous forme d'aérosols ou d'espèces gazeuses, sont soumis à des processus physiques, chimiques et photochimiques qui conditionnent leur devenir dans l'environnement. L'atmosphère joue ainsi le rôle d'un gigantesque réacteur chimique dans lequel des espèces chimiques, qu'elles soient inertes ou réactives, sont brassées, transformées et transportées. Par ailleurs, les échanges entre l'atmosphère et les êtres vivants sont permanents. Par le biais de la respiration, les polluants atmosphériques et particulièrement les métaux pénètrent directement dans notre organisme et peuvent donc avoir un impact immédiat sur notre santé. Et c'est donc cet impact sur notre santé qui justifie les recherches entreprises ces dernières années afin d'évaluer le plus exactement possible l'importance de cette pollution pour l'homme.

La présente étude rentre dans ce contexte, elle a pour objectif de disposer d'informations précises concernant les méthodes de mesure et les techniques de traitement de certains métaux lourds en l'occurrence le mercure, le plomb et le cadmium.

Ces trois métaux peuvent être classés en fait en deux catégories. La première regroupe le plomb et le cadmium qui sont liés aux particules après recondensation dans les gaz d'échappement et apparaissent enrichis dans la partie fine (granulométrie < 10 µm) des poussières, et la seconde catégorie contient le mercure qui, bien qu'il se trouve aussi dans les poussières, il est essentiellement émis sous forme vapeur ou gazeuse dans l'atmosphère grâce à sa forte volatilité.

Dans ce rapport final, composé de quatre chapitres, chaque métal est étudié à part.

Dans le chapitre I intitulé : Généralités, Impact et Toxicité, les points suivants sont traités pour chaque métal :

- Généralités et historique
- Propriétés physico-chimiques
- Cycle biogéochimique
- Réserves mondiales et/ou flux du métal en question
- Sources d'émission (anthropiques ou naturelles)
- Impact sur la santé, toxicologie et écotoxicologie

Le second chapitre est consacré à la réglementation concernant ces trois métaux quelle que soit la composante de l'environnement et le secteur d'activité. Les émissions dans l'air seront bien sûr plus détaillées dans un paragraphe à part.

Quant au chapitre III, il concerne les différentes méthodes de mesure dans l'air de ces trois métaux.

Enfin le chapitre IV traite de tout ce qui concerne le traitement de ces métaux contenus dans les fumées.

CHAPITRE I

GENERALITES, IMPACT ET TOXICITE

I. INTRODUCTION

Les métaux lourds se caractérisent par leur pertinence, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel. C'est pourquoi leurs émissions dans l'air peuvent entraîner à long terme un danger pour l'environnement. De plus, ils peuvent être transportés dans l'atmosphère sur de longues distances et se déposer dans des régions éloignées du lieu d'émission.

Parmi les polluants actuellement mis en cause par leur toxicité dans l'environnement on peut citer par ordre d'importance, le mercure, le cadmium et le plomb et qui font l'objet de cet état de l'art. Concernant le premier, en l'occurrence le mercure, son transport sur de longues distances dans l'atmosphère, sa biotransformation en composés méthylés toxiques et sa bioaccumulation dans la chaîne trophique ont fait de lui un polluant majeur. Quant au cadmium qui est relativement rare et qui se trouve essentiellement dans les minerais, il est considéré comme l'un des métaux les plus toxiques. Son accumulation dans les différents types de sédiment et sa capacité de remobilisation constituent des risques particulièrement préoccupants. Et enfin concernant le plomb, bien qu'il soit moins toxique que le mercure et le cadmium, il est très abondant à l'état naturel et est utilisé en grande quantité dans l'industrie, ce qui fait de ce toxique ubiquitaire une menace permanente pour la santé des populations.

II. LE PLOMB

II. 1 Généralités :

La teneur moyenne du plomb dans la croûte terrestre est de l'ordre de 16 milligrammes par kilogramme. Cette valeur classe ce métal entre l'étain (40 mg/kg) et le gallium (15 mg/kg) dans la liste des métaux les plus répandus. Nettement plus rare que le cuivre (70 mg/kg) et le zinc (132 mg/kg), le plomb est plus fréquent que le cadmium (0,15 mg/kg) et l'argent (0,1 mg/kg).

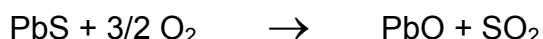
Ce plomb est dispersé parmi environ 170 espèces minéralogiques différentes qui comprennent notamment des sulfures et leurs produits d'altération, des arséno et des antimoniosulfures, des halogénures, des oxydes, carbonates, des silicates. Dans ces minéraux, le plomb peut également être associé à des plus rares et plus précieux que lui comme l'argent, le tungstène, le vanadium, l'uranium, le thorium, le radium, etc.

Cependant, deux types seulement de minerais sont utilisés pour extraire le plomb : **la galène** ou monosulfure PbS qui résulte du remplissage hydrothermal de grandes cassures tectoniques et **la cérusite** ou carbonate neutre et anhydre PbCO₃ issue de l'oxydation de la galène qui se produit de préférence dans les zones les plus anciennes de son gisement.

En ce qui concerne le plomb natif, il est très rare et se rencontre seulement sous la forme d'inclusions dans certains filons. Il provient de la réduction de la galène qui était dispersée à travers le magmat [Pascal 1963].

La galène, qui constitue le minerai principal du plomb, est souvent associée à d'autres sulfures et toujours souillée d'une gangue surtout siliceuse. Ainsi, le minerai est initialement enrichi par une flottation afin d'éliminer les composés de type silicates et carbonates de séparer le sulfure de plomb (PbS) des autres sulfures. Après cette étape d'enrichissement, les fonderies de plomb utilisent un procédé dit de "désulfuration et de fusion" dans lequel l'extraction du plomb est réalisée en deux étapes distinctes :

- Un grillage à 700 °C en présence de chaux pour oxyder le sulfure de plomb



- Une fusion réductrice dans le haut fourneau, de l'oxyde de plomb PbO avec du coke et en présence d'oxyde de fer permet de récupérer le plomb brut fondu.

L'affinage final se fait par fusion en milieu légèrement oxydant, des métaux comme Cu, Zn, Ni et Sn sont éliminés sous forme d'oxyde.

Les principaux gisements de plomb se trouvent aux Etats-Unis et au Mexique. En France, on en trouve dans le Massif Central, la Bretagne et les Pyrénées [AGHTM 1996].

II.1.1 Propriétés physiques du plomb

Le plomb (Pb) est un métal mou, gris bleu, cristallise dans le système cubique à faces centrées. Sa densité est de 11,3. C'est un métal lourd.

Sa température de fusion est de 327 °C et sa température d'ébullition est de l'ordre de 1740 °C.

Certaines propriétés du plomb sont exceptionnelles et peuvent être soit recherchées, soit au contraire subies par l'utilisateur. Ainsi, la basse température de fusion est un avantage lorsque le métal est mis en forme par moulage (grilles d'accumulateurs, caractères d'imprimerie, soudure). La densité élevée permet de réaliser des masses et des matériaux insonorisants de faible encombrement, mais elle est le plus souvent ressentie comme un inconvénient dans les batteries.

II.1.2 Propriétés chimiques du plomb

Le plomb appartient au quatrième groupe de la classification périodique. Sa masse atomique est de 207,2 g et son nombre atomique est égal à 82.

Le plomb est loin d'être chimiquement inerte mais présente une remarquable résistance à la corrosion. Cette inertie apparente est due au fait que, dans de nombreux cas, les produits forment, à la surface du métal, un film insoluble, imperméable et adhérent qui ralentit ou arrête l'action agressive du milieu environnant.

Ainsi, le plomb résiste très bien à l'action des acides sulfuriques, phosphoriques, chromiques et à de nombreux autres produits chimiques industriels.

En revanche, sa résistance est imparfaite vis-à-vis de l'acide nitrique, des hydracides et des acides organiques, ainsi que les bases.

Le plomb est pratiquement insensible à la corrosion atmosphérique, grâce à la formation d'une pellicule protectrice d'oxyde, d'hydrate et de carbonate de plomb.

D'une façon générale, les eaux sont également sans effet sur le plomb. Cependant, une eau aérée et très faiblement minéralisée peut exercer un effet dissolvant si le métal n'est pas encore revêtu de sa couche protectrice.

Dans un sol de bonne qualité, le comportement du plomb est normalement le même que dans l'eau. Cependant, certains sols peuvent contenir des substances dont le plomb supporte mal le contact : chaux, ciment, matières organiques, oxyde de fer.

Enfin, le plomb est un produit difficilement inflammable et explosible, sauf sous forme pulvérulente (poussières) exposée à la chaleur ou aux flammes. Dans ce cas, les agents d'extinction recommandés sont le sable sec, de la dolomite ou du graphite.

II.1.3 Propriétés mécaniques du plomb

Le plomb pur est particulièrement malléable et peu tenace, et cela d'autant plus que la température s'élève. En outre, il est sujet au fluage ; sa limite d'élasticité (1,4 MPa à 20°C) est très inférieure à sa résistance à la rupture (> 10 MPa à 20°C).

Recristallisant à la température ordinaire, le plomb pur ne s'écrouit pas. Cette particularité facilite sa mise en œuvre par déformation, mais peut aussi l'exposer à un risque de fragilisation sous l'effet de vibrations même de fréquence faible.

Enfin, le plomb est un médiocre conducteur électrique (13 fois moins que le cuivre) et thermique.

II.1.4 Composés minéraux du plomb

Parmi les dérivés du plomb, les oxydes de plomb et certains sels présentent un intérêt dans le cadre des sources d'intoxication [Pascal 1963], [INRS 1998] et [INSERM 1999] :

- **La litharge**, ou monoxyde de plomb (PbO), est rencontrée sous forme de cristaux jaunes ou jaunes rougeâtres et préparés industriellement par oxydation à l'air du plomb fondu. C'est aussi un produit intermédiaire de la métallurgie du plomb, ainsi que le produit de combustion du plomb tétraéthyle dans les moteurs de véhicules. La litharge est très peu soluble dans l'eau mais soluble dans les acides (nitrique et acétique dilué) et les bases mais à chaud.

- **Le bioxyde de plomb**, ou oxyde puce (PbO₂), se présente sous la forme d'une poudre cristalline noire brunâtre qui se décompose lentement sous l'effet de la

lumière. C'est un produit insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique et soluble à chaud dans les solutions de soude.

- **Le minium**, ou sesquioxyde de plomb (Pb_3O_4), caractérisé par des pigments rouge-orange brillant presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique et chlorhydrique à chaud.

- **La galène**, ou sulfure de plomb (PbS), est une forme naturelle du plomb qui se présente sous la forme d'une poudre noire. Elle est très peu soluble dans l'eau mais soluble dans l'acide nitrique dilué.

- **L'anglésite**, ou le sulfate de plomb ($PbSO_4$), est rencontré dans la nature sous la forme de cristaux blancs. Il est peu soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans les acides et les bases concentrés mais insoluble dans l'éthanol. L'anglésite est un produit d'oxydation du sulfure que l'on rencontre sur les sols pollués par certaines usines de première fusion du plomb.

- **La cérusite**, le carbonate neutre du plomb ($PbCO_3$) est un composé naturel qui a l'aspect d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau, l'éthanol, l'ammoniaque mais soluble dans l'acide nitrique et l'acide acétique dilués.

- **Le bichlorure de plomb**, le ($PbCl_2$) est un produit qui se présente sous la forme de cristaux blancs soluble dans l'eau et très solubles dans les solutions de potasse ou de soude.

II.1.5 Composés organiques du plomb

Le plomb possède une aptitude remarquable à se lier au carbone pour donner des dérivés organiques. Le plomb tétraéthyle, $Pb(C_2H_5)_4$, utilisé comme antidétonant dans l'essence, est très volatil car il a un point d'ébullition de 200 °C. Il est très soluble dans les graisses et les huiles. Sa combustion, par exemple dans un moteur à essence, conduit à la formation d'oxyde de plomb PbO . Le plomb tétraméthyle, $Pb(CH_3)_4$, possède les mêmes propriétés de volatilité et de solubilité [INSERM 1999].

II.2 Utilisations du plomb

Le plomb est l'un des premiers métaux à avoir été utilisé par l'homme : il est généralement admis que sa métallurgie a débuté il y a près de 7000 ans. Issu de minerais relativement faciles à identifier et à extraire, et ne nécessitant pas de réducteur puissant ni de température élevée, sa production s'est développée dès l'Antiquité.

Le plomb est un élément très abondant et largement répandu dans la croûte terrestre, généralement sous forme de dérivés peu solubles. Des dérivés inorganiques sont souvent présents dans les différents compartiments de la biosphère comme les eaux, sédiments, sols, atmosphère, éventuellement à l'état de micro traces chez les organismes vivants. Au cours de son histoire il a été utilisé pour de très nombreuses applications, dont beaucoup sont aujourd'hui totalement abandonnées, en raison de sa disponibilité et de ses caractéristiques physico-chimiques.

Traditionnellement employé dans l'imprimerie et la métallurgie, à l'état pur ou sous forme d'alliages, le plomb est aussi présent dans de nombreux autres secteurs d'activités:

- ✓ la fabrication et la réparation des accumulateurs au plomb;
- ✓ la récupération des batteries ou de vieux métaux;
- ✓ le découpage au chalumeau des tôles et de charpentes recouvertes de vieilles peintures au plomb;
- ✓ la fabrication et l'application des émaux et frites au plomb (poterie, faïencerie);
- ✓ l'ébarbage et le polissage de tous les objets en plomb ou en alliage de plomb;
- ✓ le soudage à l'étain;
- ✓ la fabrication et l'utilisation de pigments au plomb pour certaines peintures (chromate de plomb,...);
- ✓ certains traitements de surface;
- ✓ verres au plomb (cristal, verres techniques,...).

En 1987, la consommation mondiale de plomb est estimée à $5,6 \cdot 10^6$ tonnes dont 60% étaient utilisés pour la production d'accumulateurs [ULLMANN 1990]. Depuis 1989, plus de la moitié du métal consommé dans le monde provient de métal recyclé.

Le plomb est de tous les matériaux produits par l'homme, un de ceux qui est le mieux recyclé.

Le plomb se situe juste après le fer sur les statistiques mondiales de consommation métallique. Plus de 150 000 tonnes de plomb sont utilisées tous les ans en France quelle qu'en soit la forme. Selon la fédération des minerais et des métaux, la consommation de plomb est principalement répartie entre les accumulateurs (69%), la chimie (10%), les revêtements et canalisations en plomb (10%), les câbles (5%) et la métallurgie (2%).

Si l'usage du plomb et de ses composés tend à disparaître dans certains secteurs d'activités comme l'imprimerie et la production de carburants, de nouvelles applications se développent telles que l'utilisation des pigments et des stabilisants dans la fabrication des matières plastiques.

Malgré les réglementations et les limitations d'emploi progressivement mises en place, de tels usages ont pour conséquence une importante contamination de l'environnement. A cette contamination directe, il faut ajouter une contamination indirecte liée aux extractions minières, aux installations de transformations ou de recyclage, à l'élimination ou au rejet direct d'effluents, de déchets ou de gravats riches en plomb et en dérivés ainsi qu'à l'utilisation de combustibles fossiles.

A cette contamination anthropique, il faut ajouter une contamination naturelle de l'environnement due à l'érosion et au volcanisme qui présentent une émission de plus de $18 \cdot 10^3$ tonnes de plomb par an [NRIAGU 1986].

Ces chiffres sont tout à fait négligeables par comparaison aux émissions imputables à l'activité humaine. Chaque année, du fait de l'extraction et de l'utilisation de 3 millions de tonnes de plomb dans le monde, près de $2 \cdot 10^5$ tonnes de ce métal sont émises à l'atmosphère chaque année [INSERM 1999], ce qui fait de ce toxique ubiquitaire une menace permanente pour la santé des populations.

II.3 Les sources naturelles de plomb

Parmi les sources naturelles de plomb dont l'environnement, nous pouvons citer les suivantes :

II.3.1 Le plomb dans la croûte continentale

II.3.1.1 Le plomb dans les minéraux

A la surface de la terre, le plomb entre majoritairement dans la composition chimique de près de 200 minéraux naturels identifiés. En plus de son caractère lithophile (affinité pour la silice et les phases minérales), c'est un élément à fort caractère chalcophile (affinité pour le soufre), c'est pourquoi il apparaît naturellement sous forme de sulfures. La galène (PbS) est l'association avec le soufre la plus répandue à la surface des continents.

II.3.1.2 Le plomb dans les roches de la croûte continentale

Le plomb est bien représenté dans toutes les roches de la surface des continents à l'état de trace. Les teneurs moyennes en plomb de la croûte continentale varient selon les estimations de 16 à 20 milligrammes par kilogramme de roches [Nriagu 1988] avec des variations selon l'origine de ces roches.

La quantité totale de plomb répartie au sein de la croûte continentale a été estimée à quelques $4 \cdot 10^{14}$ tonnes dont environ $5 \cdot 10^9$ tonnes seraient piégées dans les sols.

II.3.2 Le plomb dans l'atmosphère

Les auteurs s'accordent sur le fait que les deux principales sources d'émission naturelle de plomb dans l'atmosphère sont l'érosion éolienne et les émissions volcaniques.

Les particules minérales sont arrachées de la surface des continents par les vents et redistribuées de manière aléatoire au gré des circulations atmosphériques globales. Ce plomb est alors sous la même forme chimique qu'au sein des roches non altérées dont il provient. La quantification de cette érosion, bien que délicate à établir représente une valeur moyenne autour de $16 \cdot 10^3$ tonnes de plomb par an.

Le volcanisme, quant à lui, émet des quantités importantes de poussières et de gaz dans l'atmosphère mais sur des lieux bien précis et pendant des temps très courts. Ainsi, l'impact de ces poussières à l'échelle planétaire n'est pas direct. Néanmoins, ces émissions volcaniques représentent en moyenne $6,4 \cdot 10^3$ tonnes par an et peuvent atteindre exceptionnellement $96 \cdot 10^3$ tonnes par an. Le plomb est alors

principalement émis sous forme gazeuse, en association avec des halogènes. Une fois dans l'atmosphère, le plomb se recombine rapidement avec le soufre présent dans les fumerolles volcaniques pour former des poussières.

Le reste du plomb atmosphérique est attribué à la végétation qui émet du plomb, soit sous forme de cendres lors des feux de forêts ($0,5 \cdot 10^3$ tonnes/an), soit directement par les feuilles ($1,6 \cdot 10^3$ tonnes/an) sous la forme d'exsudats foliaires ou de poussières déposées sur ces feuilles et qui sont réémises par les vents [Chimie et Ecologie 1998].

II.3.3 Le plomb dans les fleuves et les océans

A la surface des continents, l'érosion fluviale est le principal vecteur du plomb naturel et le transfère des continents aux océans.

Dans les rivières, le plomb est préférentiellement sous forme particulaire, transporté au sein des minéraux silicatés arrachés aux roches mères des bassins versants. Ces matières en suspension dans des rivières possèdent des teneurs variant entre 15 et 40 microgrammes par gramme de minéraux.

Le plomb transporté par les fleuves aboutit aux océans, qui est le principal puits de la surface de la terre pour cet élément chimique. Le plomb particulaire est rapidement stocké dans les sédiments côtiers où en milieu anaérobie, il aura tendance à se recombinaison avec son élément de prédilection, le soufre, pour former des associations type Pb-S.

Sources	Emission (10^3 tonnes/an)
Erosion éolienne et désintégration de la croûte terrestre	16
Eruption volcanique	6,4
Végétation	1,6
Océans, fleuves, ...	1
Feux de forêts	0,5

Tableau 1 : Sources naturelles de plomb dans l'atmosphère [Nriagu 1988].

II.4 Sources anthropiques de plomb

Les émissions totales de plomb issue de sources anthropiques s'élèvent à près de 200 mille tonnes par an [Nriagu 1988]. Ces sources anthropiques sont classées en quatre catégories distinctes :

II.4.1 Les sites miniers ou métallurgiques

Les minerais de plomb sont aujourd'hui presque exclusivement des sous-produits de l'extraction du zinc et des métaux précieux. Les principales formes émises lors de l'extraction minière sont la galène (PbS) et à des degrés bien moindres l'anglésite (PbSO₄) et la cérusite (PbCO₃).

En ce qui concerne la métallurgie les formes majeures émises sont le métal à l'état élémentaire, des silicates ferro-calciques éventuellement de l'arséniate de plomb ou du sulfate de plomb et des poussières des minerais déjà citées.

Toutefois, les poussières émises par l'industrie minière et métallurgique se trouvent sous formes relativement grossières et sont ainsi inaptes au transport aérien à grande distance et affectent essentiellement les sols à proximité du point d'émission.

II.4.2 Les sites de transformation ou d'utilisation du plomb

Les sources les plus significatives d'émission atmosphérique, seules susceptibles d'excéder les 10 tonnes/an, sont les verreries et cristalleries industrielles et les unités de production des dérivés alkylés. Les fabriques d'accumulateurs, fonderies et câbleries peuvent présenter des émissions de l'ordre de la tonne par an.

Il est à noter que la plus grosse consommatrice de plomb, la batterie de démarrage (70% de la production française), dont chacune contient près de 9 kg de plomb, est entrée dans une chaîne de recyclage bien établie. Soumises à la réglementation des installations classées, les batteries sont recyclées à hauteur de 90%.

Les autres activités telles que les industries chimiques diverses, les fabricants de peintures et des matières plastiques, la production de munitions, de frites céramiques, les cosmétiques, etc présentent de faibles facteurs d'émission.

II.4.3 Les sources liées à l'utilisation des produits contenant du plomb

Le nombre d'usage de plomb est en forte diminution selon une étude effectuée en 1994 par l'OCDE. Cependant, ces usages constituent encore des sources suffisamment diversifiées pour émettre le plomb sous de nombreuses formes organiques ou minérales.

Les composés organiques du plomb sembleraient provenir essentiellement des carburants et ce depuis la découverte des propriétés antidétonantes des alkyles de plomb introduits dans l'essence (1923). La diffusion de ce polluant, principalement au voisinage des voiries des grands centres urbains mais également à longue distance, est un phénomène planétaire. L'introduction de la technologie du pot catalytique entraîne un abandon plus ou moins rapide de ce carburant au plomb dans les pays industrialisés, mais celui-ci reste prédominant à l'échelle du globe [INSERM 1999]

Concernant les formes minérales, en plus des carburants les sources d'émission sont nombreuses et diverses, parmi elles on peut citer les verres industriels utilisés pour les écrans cathodiques, les plombs de chasse, les stabilisants pour les matières plastiques, les câbles et les laminés de plomb ainsi que les grilles métalliques et les dérivés de plomb contenus dans les accumulateurs qui constituent de loin la principale application actuelle du plomb.

II.4.4 Les sources liées au traitement de matières contenant du plomb

Dans la mesure où le plomb est un élément naturel, présent à des degrés divers dans toute matière, il est inévitable que les activités mettant en œuvre des flux de matières importants entraînent la présence de quantités significatives de plomb. C'est le cas des charbons, des minerais de fer et des principaux métaux non ferreux.

Le traitement des déchets industriels ou ménagers est aussi une source de plomb, en effet les ordures ménagères peuvent contenir entre 100 et 1000 ppm de plomb. Si on procède à l'enfouissement des déchets le risque d'émission le plus à craindre est le transfert du plomb vers les milieux aqueux par contre si on procède à l'incinération le plomb se retrouve dans les mâchefers et dans les fumées sous forme d'oxydes ou d'halogénures de plomb.

Le ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement a publié un document dressant une liste de 40 installations industrielles émettrices de plomb et

de ses composés dans l'atmosphère. En 1996, leurs émissions journalières se situent dans la gamme de 2,2 à 67,4 kg/jour, cinq d'entre elles émettent plus que 10 kg/jour de plomb. Parmi celles-ci on trouve des UIOM (25 installations), des fonderies, des ateliers de fabrication de batteries et d'additifs plombés.

Source	Emission tonnes/an unité
Rejets de l'activité minière et métallurgique	200
Rejets des centrales thermiques (charbon)	22
Rejets de l'industrie chimique (cristallerie, verrerie, dérivés alkylés)	10
Rejets de l'industrie chimique (câblerie, canalisation, accumulateurs)	1
Rejets d'unités d'incinération des déchets	4
Anciennes peintures	/
Circulation automobile	/

Tableau 2 : Sources anthropiques de plomb dans l'atmosphère [Chimie et Ecologie 1998].

En France, le bilan le plus récent à été établi par le CITEPA qui a comparé les émissions de plomb des différents secteurs de l'industrie en 1997 :

Transport routier	71 % ;
Industrie manufacturière (y compris le traitement des déchets)	27 % ;
Autres transports	1 %.

Ces émissions de plomb ont été longtemps dominées par le transport routier du fait de l'incorporation d'additifs à base d'alkyles de plomb dans les carburants.

En 1990, les émissions de plomb étaient de 4576 tonnes dont 90 % issues du trafic routier, mais l'introduction des carburants sans plomb a provoqué une baisse spectaculaire des émissions de plomb. En effet en 1997, le transport routier ne présente que 71 % des émissions totales qui ont chuté à 1296 tonnes. Cette baisse devrait connaître un dénouement aussi brutal que proche puisque la vente de carburant plombé est interdite à compter du 1^{er} janvier 2000. C'est pourquoi le niveau des émissions de plomb en 2002 est estimé à moins de 400 tonnes [CITEPA 1999].

II.5 Devenir du plomb dans l'environnement

Le plomb est un métal lourd qui fait l'objet d'une attention particulière des instances réglementaires nationales et internationales. En effet bien que moins toxique que le mercure ou le cadmium par exemple, il est très abondant à l'état naturel et est utilisé en grande quantité dans l'industrie.

Les émissions de plomb dans l'environnement peuvent être classées en trois grandes catégories :

Les composés organiques constitués par un nombre limité de formes dont seulement deux sont significatives en terme de tonnage à savoir le tétra-éthyle de plomb et le tétra-méthyle de plomb.

Les composés minéraux peu solubles (oxydes, halogénures, ...) susceptibles d'être transportés à longue distance par voie aérienne et aquatique.

Les composés minéraux très insolubles généralement sous forme particulaire relativement grossière (sulfures, silicates, ...), quelquefois même massive (objets en métal).

Les principaux produits nocifs sont les oxydes de plomb, les sels de plomb, le plus souvent colorés, les arséniates, les stéarates, les acétates, qui ont des emplois divers en agriculture, dans l'industrie chimique et pharmaceutique. Les alliages ont de multiples applications, principalement du fait de l'abaissement du point de fusion et de la dureté plus grande : alliage avec l'étain, l'antimoine, le cuivre, le bismuth ou le cadmium.

Le plomb émis, naturellement ou par activité anthropique dans l'environnement, est transféré dans les divers compartiments des écosystèmes atmosphériques, terrestres et aquatiques. Ce transfert est fonction de la forme physico-chimique du métal et des facteurs environnementaux (pH, dureté, ...).

II.5.1 Le plomb dans l'atmosphère

Toutes les valences du plomb sont représentées dans l'atmosphère Pb (0) métal, Pb (I), Pb(II), Pb(III), Pb(IV). Le plomb est émis généralement sous des formes inorganiques qui sont ionisées ou complexées souvent absorbées sur des particules minérales ou organiques en suspension dans l'air, lesquelles se déposent sur la

végétation et sur les sols. Ces particules atmosphériques ont en général un diamètre inférieur à 2 μm .

En fonction de la vitesse et de la direction des vents, de l'importance des précipitations et de l'humidité de l'air, le plomb et ses dérivés peuvent être transportés sur de longues distances. Cependant la plus grande partie du plomb présent dans l'atmosphère se dépose directement ou est lessivé par les précipitations.

Le plomb émis par les gaz d'échappement des transports est sous forme d'oxydes et éventuellement d'halogénures (chlorures et bromures) dans les imbrûlés. Les réactions chimiques dans l'atmosphère convertissent ces émissions primaires de plomb en une grande variété d'espèces chimiques telles que PbCO_3 , PbO_x , $(\text{PbO})_2\text{Pb CO}_3$, ...etc.

Le plomb émanant des gaz d'échappement des véhicules s'accumule aux abords immédiats des axes routiers.

II.5.2 Le plomb dans les sols

Le plomb présente une grande affinité pour les substances humiques et son taux d'absorption dans le sol dépend des propriétés de ce dernier. Il est présent dans le sol sous forme de Pb^{2+} , comme le plomb est très immobile, bien plus que le cadmium, il demeure dans les couches superficielles et n'est pas absorbé dans les mêmes proportions par les plantes. Cependant, il reste accessible à l'homme, surtout aux enfants, et représente une source rémanente d'envol de poussières légères pénétrant l'habitat.

Le plomb est principalement associé aux argiles, aux oxydes de manganèse, aux hydroxydes de fer, aux hydroxydes d'aluminium et à la matière organique [Cabridenc 1994] et [Kabata 1987], ainsi les sols constituent un milieu d'accumulation important pour les dérivés du plomb.

Une contamination complémentaire peut se produire à la suite de l'épandage des boues d'épuration plombifères sur les terres agricoles mais un danger pour les eaux souterraines n'existe que si les taux de contamination des sols sont très élevés.

II.5.3 Le plomb dans le milieu aquatique

Les dérivés insolubles de plomb s'accumulent au fond de l'eau en se fixant sur les sédiments ou sur des matières en suspension. En effet, les sédiments représentent le principal compartiment de stockage du plomb dans les écosystèmes aquatiques. L'eau interstitielle et les sols constituent des réservoirs secondaires.

Le sédiment a une grande capacité à capter et à retenir les métaux, ce qui réduit donc leur mobilité dans l'environnement et leur biodisponibilité à des doses toxiques pour les végétaux et les animaux. Cependant, des modifications des conditions du milieu peuvent toujours provoquer des réactions chimiques et biochimiques conduisant à un relargage du plomb vers l'eau ou les organismes aquatiques.

Les végétaux aquatiques accumulent également le plomb par absorption d'eau. L'oxydation biochimique des substances organiques est freinée à partir de concentration en plomb dépassant 0,1 mg/l. A partir de 0,2 mg/l la faune aquatique s'appauvrit et à partir de 0,3 mg/l les premières espèces de poisson commencent à dépérir [DVGW 1985].

Les concentrations en plomb dans l'environnement ont été estimées par le US National Research Council (NRC) comme suit :

Réservoir	Particularité	Concentration
Atmosphère	zones rurales	0,1 µg/Nm ³
	zones urbaines	0,3-2 µg/Nm ³
Lithosphère	Sols	16 mg/kg
	Sédiments	47 mg/kg
Hydrosphère	Glaciers	0,003 µg/kg
	océans	0,02 µg/kg
	lacs et rivières	2 µg/kg
	eau souterraine	20 µg/kg
	eau interstitielle	36 µg/kg

Tableau 3 : Concentrations moyennes en plomb dans l'environnement.

Les concentrations de plomb dans l'environnement sont les plus élevées à proximité des zones de trafic routier, des sites urbains et industriels ou d'activité minière, des décharges et des lieux où la pression de chasse est importante.

Les tableaux 4 et 5 présentent un récapitulatif des différentes sources anthropiques qui diffusent du plomb et le devenir de cet élément dans l'environnement :

Sources	Milieu d'émissions principal	Principales formes émises	Transport impact
Plombs de chasse	Sol, eau	Pb ⁰	Local
Lest de pêche	Eau, sédiment	Pb ⁰	Local
Masselottes d'équilibrage	Sol		Local
Moteurs à combustion interne	Air	Chlorure, bromo-chlorure, oxydes et alkyles de plomb	1/3 local 1/3 régional 1/3 longue distance
Combustion, chauffage (hors centrales électriques)	Air, sol, eau	Oxydes, sulfates.	local et régional

Tableau 4 : Les différentes sources à usages dispersifs du plomb et diffusants le plomb dans l'environnement.

Sources	Milieu d'émissions principal	Principales formes émises	Transport impact
Pigments stabilisants et autres usages ou les composés du plomb sont enrobés dans une matrice	Collecte spécifique ou non spécifique des déchets (avec OM) sinon sol	Oxydes et composés chimiques du plomb divers	Principal apport de Pb dans les déchets. En partie incinérés avec OM et déchets industriels surtout PVC
Batteries et accumulateurs	Collecte spécifique (pour 140.000t) et non spécifique (avec OM) sinon sol et eau	Oxydes, sulfates et Pb ⁰	Local
Ouvrés et câblés...	Déchets collectés sinon sol, eau en fin de vie	Pb ⁰	Local

Tableau 5 : Les différentes sources à Usages donnant lieu au recyclage du plomb et diffusants le plomb dans l'environnement.

II.5.4 Cycle biogéochimique du plomb

La quantification du cycle biogéochimique du plomb à l'échelle planétaire a inspiré un nombre considérable de publication. La figure 1, ci-contre, donne une représentation simplifiée des principaux flux et réservoirs du plomb et plus exactement les différents compartiments de l'environnement où il peut y avoir accumulation du plomb, sachant qu'il n'y a globalement ni création, ni disparition de l'élément à l'échelle planétaire.

Tous les auteurs s'accordent sur le fait que le cycle du plomb est un cycle ouvert qui se traduit par l'existence d'un "puits" constitué par les sédiments marins d'où le plomb n'est pratiquement pas remobilisé. Il apparaît également que l'air et les eaux courantes, par le transport particulaire, constituent les principaux vecteurs de transfert, mais le plomb n'a pas tendance à s'y accumuler.

En fin, le cycle biogéochimique du plomb, qui prend en compte les modifications engendrées par l'activité humaine, tend à la réduction des gisements terrestres localisés au profit d'une constitution de réserve diffuse dans les sols superficiels, les sédiments fluviaux et surtout océaniques [Chimie et Ecologie 1998].

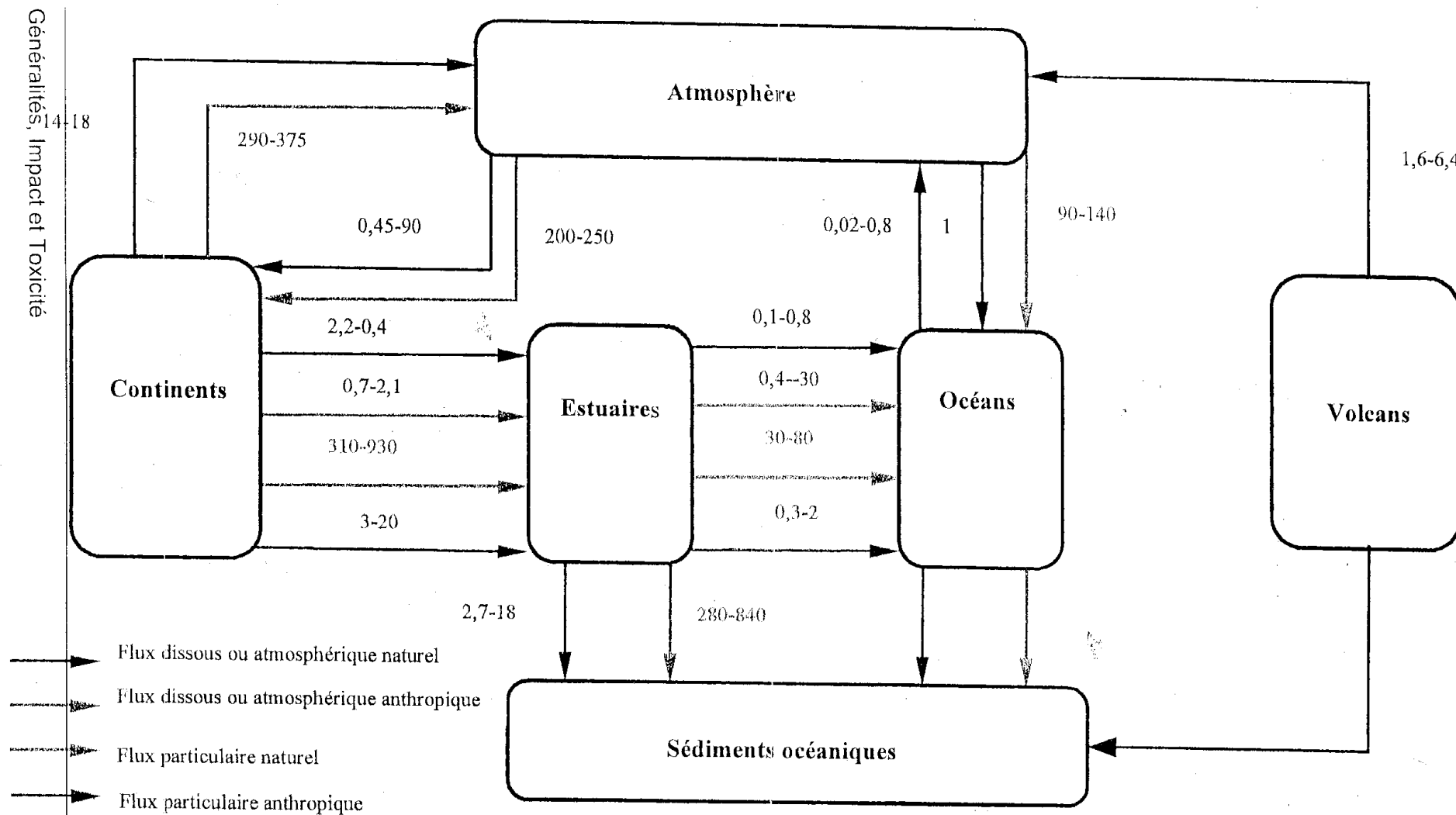


Figure 1 : Cycle géochimique du plomb : principaux réservoirs et flux naturels et anthropiques (mille tonnes/an), source Chimie et Ecologie 1998.

II.6 Risques sanitaires liés au plomb

II.6.1 Introduction

Le plomb constitue un élément trace à caractère purement toxique, ne possédant aucun rôle métabolique connu, dont les effets adverses ont été étudiés extensivement au plan expérimental ainsi qu'au plan épidémiologique. Cet intérêt s'explique par son caractère ubiquiste lié à sa dispersion dans l'atmosphère, sa réactivité chimique large vis-à-vis des macromolécules biologiques ainsi que par son caractère cumulatif dans l'organisme.

C'est d'abord l'existence d'intoxication massive chez les travailleurs professionnellement exposés au plomb qui a attiré l'attention sur les effets néfastes de ce métal. Inscrit dès 1919 comme maladie professionnelle [Société Française de Santé Publique 1999], le saturnisme était réputé comme touchant les professionnels dans les fonderies, les imprimeries et le bâtiment (peintures à la céruse interdites depuis 1948),....etc.

Plus tard l'alerte a été donnée par un regain inattendu de saturnisme chez des enfants citadins, ingérant des écailles de peintures anciennes en voie de décomposition dans les logements insalubres. Mais les particuliers, le voisinage des usines et industries transformant le plomb semblaient pas concernés, jusqu'à ce qu'éclate l'affaire Métal Blanc (Bourg-Fidèle, Ardennes) qui a révélé l'existence d'une pollution environnementale et humaine dépassant les normes européennes de longue date.

La libération intense de ce métal indestructible, sa dispersion à l'échelle planétaire, son accumulation massive et définitive dans l'environnement ont débordé les cycles biogéochimiques dans beaucoup d'écosystèmes et conduit à son accumulation dans les organismes où, dénué de toute fonction physiologique, il exerce uniquement des effets toxiques.

Actuellement, le plomb et ses composés inorganiques sont considérés comme des agents cancérogènes possibles pour l'homme (groupe IIb du CIRC). Les personnes les plus sensibles aux effets du plomb sont les enfants, les personnes âgées et les femmes enceintes.

II.6.2 Sources de contamination par le plomb

L'exposition de la population au plomb se fait par des voies multiples, les principales sont l'ingestion d'aliments ou de boissons contenant du plomb mais aussi le non respect des règles d'hygiène du travail (vestiaire, lavage des mains avant les repas, tabagisme,...) et l'inhalation de poussières fines émises dans l'atmosphère à partir de sources générant le plomb.

La contamination des aliments par le plomb a deux origines : les retombées atmosphériques qui, même en forte diminution actuellement, touchent en priorité les fruits et les autres végétaux et les procédés de transformation impliquant un contact avec le plomb ou des alliages comme la conservation des denrées ainsi que la consommation d'eau de boisson chargée lors de son séjour dans des canalisations riches en plomb. Mais les aliments les plus contaminés sont ceux où des processus de concentration biologique ont lieu comme les produits de la mer ou certains abats d'animaux.

Les valeurs moyennes retrouvées dans les aliments français sont actuellement plus élevées que ceux des Etats-Unis et des pays scandinaves mais en général ne dépassent pas les valeurs limites proposées par le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France (tableau 6).

Aliment	Valeur limite ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Mollusques	2000
crustacés, abats (rein)	1000
abats (foie), poissons, céréales	500
fruits et légumes	300
viandes (muscles)	250
jus de fruit et nectars	100
préparation pour nourrissons et enfants en bas âge	20

Tableau 6 : Teneurs limites en plomb proposées par le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique France (1998).

La concentration maximale admissible en plomb dans l'eau doit passer progressivement de 50 µg/l (valeur recommandée en France aujourd'hui) à 25 µg/l puis à 10 µg/l (recommandation européenne et OMS). Une campagne de reminéralisation des eaux et d'élimination des tuyaux de plomb dans les réseaux publics a été entreprise depuis de nombreuses années, mais il reste cependant à accélérer la rénovation des réseaux intérieurs des immeubles qui, lorsqu'il s'agit d'habitat ancien, comportent d'adduction en plomb.

Si la spéciation du plomb ingéré n'est pas connue, il a été décrit des interactions entre cet élément et divers nutriments minéraux (calcium, fer) et organiques (lipides, vitamines) du régime qui ont, par le biais d'une modification de la biodisponibilité de l'élément plomb, une répercussion toxicologique bien établie.

En ce qui concerne le plomb contenu dans les poussières atmosphériques et l'air ambiant des logements et des lieux de travail ainsi que les poussières présentes dans les sols sont générées par l'activité industrielle du plomb et le trafic routier, ainsi que les peintures utilisées avant 1948. Des teneurs de l'ordre de 200 à 300 µg/g de poussières sont assez classiques, pouvant atteindre plusieurs centaines de µg/g dans le cas des écailles de peintures [INSERM 1999].

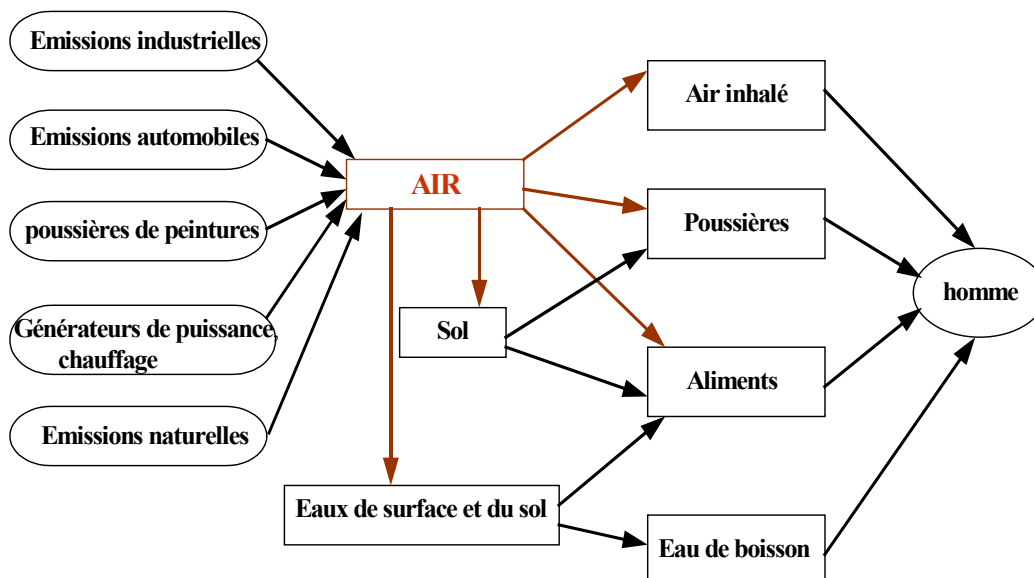


Figure 2 : Les voies d'exposition de l'homme au plomb atmosphérique.

II.6.3 Toxicocinétique du plomb

Le plomb pénètre essentiellement dans le sang par voie digestive et par voie pulmonaire. 5 à 10 % du plomb ingéré chez l'adulte, jusqu'à 50 % chez l'enfant [Demichele 1984], et entre 30 et 50 % du plomb inhalé [Friberg 1986] sont absorbés et passent dans le sang. Son élimination est rénale mais elle est faible [AGHTM 1996].

L'absorption cutanée est négligeable sauf pour le plomb organique qui est très liposoluble, son taux d'absorption est estimé à 0,006% de la quantité totale [Seux 1994].

Après absorption pulmonaire ou digestive, le plomb passe dans le sang où plus de 90 % est fixé aux erythrocytes au niveau de la membrane et de l'hémoglobine ; la demi-vie du plomb y est d'environ 30 jours [INRS 1998]. Il sera par la suite distribué vers les tissus mous, les dents et les os.

Le squelette, est le compartiment le plus chargé en plomb et pour lequel la cinétique de renouvellement est la plus lente, il contient 90 % du plomb total dont la demi-vie est d'environ 20 à 30 ans chez l'homme. [INRS 1998].

La fraction de plomb dans les os augmente avec l'âge, la quantité totale de plomb accumulée pendant une vie peut atteindre plus de 500 mg chez un ouvrier fortement exposé [Amdur 1996].

Le plomb squelettique est inerte, non toxique, mais sa libération par toute lyse osseuse lui restitue sa nocivité d'où les risques accrus chez les personnes âgées du fait de l'ostéoporose constante ou chez les femmes lors de la grossesse ou de l'allaitement.

La toxicité du plomb s'exerce surtout sur le tissu nerveux, puis sur le système hématopoïétique, l'appareil cardio-vasculaire et le rein [Amdur 1996].

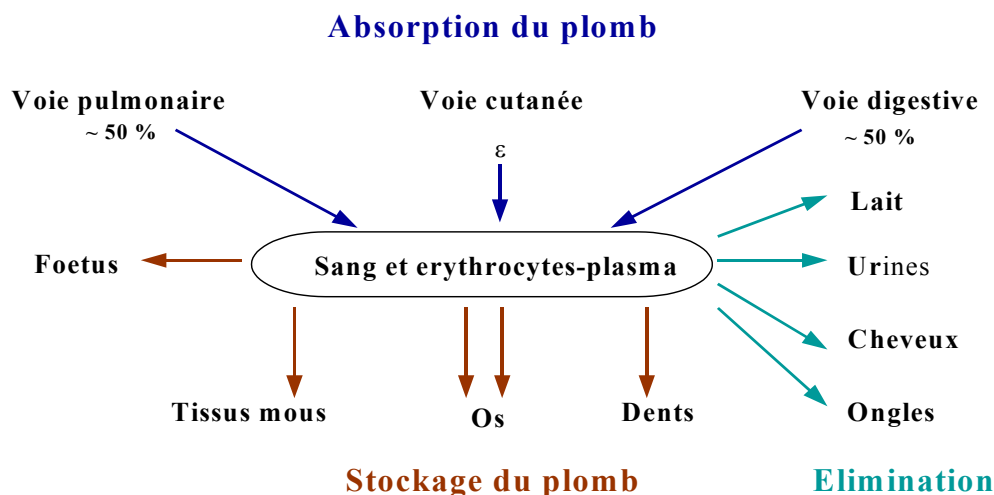


Figure 3 : Le transport sanguin du plomb et sa redistribution.

II.6.3.1 Effet du plomb sur le système cardio-vasculaire :

Le plomb a un effet arythmogène sur le myocarde et peut produire des modifications dégénératives au niveau cardiaque. Cet effet serait dû à sa capacité à former des complexes avec les macromolécules intracellulaires et à s'opposer au calcium. Au niveau vasculaire, le plomb provoque des lésions dans les cellules endothéliales avec pour conséquence une modification de l'élasticité artérielle et une sclérose des vaisseaux rénaux.

II.6.3.3 Effet du plomb sur la fonction rénale :

Une intoxication sévère par le plomb entraîne un tableau de néphrosclérose alliant une néphropathie interstitielle et une réduction de la filtration glomérulaire. Ces manifestations ont été décrites en cas d'exposition professionnelle intense (plombémie > 70 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$). La néphropathie saturnine est connue depuis très longtemps et son mécanisme biochimique a été largement décrit.

D'après des études environnementales, il semble exister, même à des niveaux faibles de plombémie (< 10 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$), une association négative entre le niveau d'exposition de la population au plomb et le taux de filtration glomérulaire [INSERM 1999].

Des études ont également révélé une augmentation de la micro-protéinurie associée à des plombémies supérieures à 6,4 µg/100 ml durant la grossesse et une réduction de la production d'érythropoïétine par le rein lorsque l'exposition cumulée augmente de 23 à 36 µg/100 ml.

Il a été montré récemment, que l'exposition modérée au plomb (9,4 à 13 µg/100 ml) provoque chez des adolescents de 12 à 15 ans un dysfonctionnement du tubule rénal caractérisé par une augmentation de l'excrétion urinaire des protéines de bas poids moléculaire [Chimie et Ecologie 1998].

II.6.3.4 Toxicité neuro-comportementale du plomb chez l'enfant :

Du fait de l'absence de symptomatologie spécifique chez l'enfant, la survenue d'effets toxiques subtils sur le système nerveux, en rapport avec une exposition au plomb mesurée par une plombémie en dessous de 40 µg/100 ml, n'a été évoquée qu'au cours des deux dernières décennies par les études épidémiologiques.

Ces études ont révélé des associations entre l'exposition au plomb et des troubles du développement psychomoteur ou intellectuel et des troubles du comportement jusqu'à l'âge scolaire chez l'enfant, appréciable par des tests psychomoteurs variés. Ces associations ont été montrées pour des niveaux d'exposition variés et dans différentes populations. Il est difficile de différencier les aires cérébrales des fonctions cognitives spécifiquement touchées par l'exposition au plomb, mais plusieurs résultats montrent que l'intégration visuo-motrice serait particulièrement affectée par le plomb.

Les mécanismes de la toxicité neuro-comportementale du plomb demeurent mal connus. Cependant, il semblerait que Les ions Pb^{2+} peuvent altérer, dans les cellules nerveuses la libération de neurotransmetteurs régulée par le signal calcium, par le biais d'une action mimétique des ions Ca^{2+} .

II.6.4 Formes cliniques du saturnisme

L'indicateur d'exposition le plus largement utilisé demeure encore aujourd'hui la concentration du plomb dans le sang ou plombémie ; dans le compartiment sanguin le plomb est majoritairement véhiculé par les hématies (95%), lié à des protéines. La demi-vie des hématites (6 à 8 semaines) fait de la plombémie un marqueur de l'exposition récente au plomb.

La concentration du plomb dans les tissus calcifiés (os, dents) est un meilleur indicateur de l'exposition cumulée puisqu'on retrouve dans ce compartiment 90 à 95% de la charge corporelle de plomb chez l'adulte et 70 à 80% chez l'enfant avec une demi-vie de plusieurs années. Toutefois, les techniques de fluorescence X dont on dispose actuellement pour l'estimer ne sont ni suffisamment validées, ni facilement adaptables à l'étude d'échantillons de population de grande taille. Les différentes formes cliniques du saturnisme sont :

II.6.4.1 Saturnisme aigu

Une absorption massive, accidentelle ou suicidaire, ne laissant pas à la détoxification osseuse le temps d'agir, survient quand la plombémie (taux de plomb dans le sang) dépasse 100 $\mu\text{g}/100$ ml de sang chez l'adulte et 70 $\mu\text{g}/100$ ml de sang chez l'enfant.

Le saturnisme aigu est rare en milieu du travail, mais peut survenir par exemple, lors d'inhalation massive de poussières ou de fumées dont les victimes ignoraient le contenu en plomb. Les intoxications sévères sont souvent associées à des encéphalopathies responsables de séquelles neurologiques et psychomotrices graves.

II.6.4.2 Saturnisme subaigu

Une absorption répétée dépassant les possibilités de fixation squelettique provoque une ascension progressive de la plombémie proportionnellement plus rapide que celle du plomb osseux. Après une latence clinique de quelques semaines ou quelques mois apparaissent des signes cliniques graves correspondant à une plombémie de plus de 80 $\mu\text{g}/100$ ml chez l'adulte et 40 $\mu\text{g}/100$ ml chez l'enfant ou les personnes âgées.

II.6.4.3 Saturnisme chronique

L'absorption est presque compensée par la fixation dans l'os ; l'augmentation progressive du plomb osseux va de pair avec une lente élévation de la plombémie, sur des mois ou des années. Chez l'adulte, ce saturnisme reste longtemps latent puis à partir d'une plombémie de 35 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ chez l'adulte (20 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ chez les personnes âgées) apparaissent des symptômes dits mineurs. Chez l'enfant, des signes psychiques de saturnisme apparaissent pour une plombémie atteignant les 25 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$.

L'intoxication chronique ne donnera lieu qu'à des symptômes discrets et courants. Si l'exposition a eu lieu dans la petite enfance ou avant la naissance, il peut y avoir persistance des effets du plomb sur le développement neuropsychique.

II.6.4.4 Imprégnation excessive silencieuse

L'absorption est entièrement compensée par le stockage osseux, le plomb s'accumule lentement dans le squelette alors que la plombémie est quasi stationnaire.

Il n'y a pas de signes cliniques, cependant, une électromyographie peut mettre en évidence des troubles de la conduction et de la transmission nerveuse chez l'adulte. Par contre chez les enfants, des tests fins pourraient montrer un retard du développement psycho-moteur [AGHTM 1996].

Chez l'adulte, on considère que la dose-seuil susceptible d'entraîner l'apparition de certains effets adverses du plomb comme l'augmentation de la pression artérielle est de 25 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ à 30 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ chez l'enfant en bas âge, la toxicité neurocomportementale du plomb pourrait déjà se manifester à des niveaux d'imprégnation beaucoup plus faibles de l'ordre de 10 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ [Chimie et Ecologie 1998].

En population générale, l'exposition au plomb révélée par les mesures du taux de plomb sanguin (plombémie) est aujourd'hui en diminution dans la plupart des pays développés, en raison de la généralisation de l'essence automobile sans plomb. Dans ce domaine, la France accuse un retard par rapport à l'Europe du Nord, puisque 50% du parc automobile fonctionne encore à l'essence plombée. Il en résulte une plombémie médiane de la population française équivalente à celle des Etats-Unis il y a dix ans.

On peut estimer qu'en France les plombémies médianes ont diminué globalement de 50% en 15 ans, soit de 6,5 à 12,5 µg/100 ml. On constate néanmoins que plus de 5% des adultes et près de 2% des enfants de 1 à 6 ans ont encore une plombémie supérieure à 10 µg/ 100 ml

En cas d'intoxication, qu'elle soit aiguë, subaiguë ou chronique, la symptomatologie clinique est peu spécifique, voire absente. Les symptômes les plus souvent rapportés sont d'ordre neurologique et digestif. L'encéphalopathie saturnine est dominée par des convulsions, un coma ou un tableau d'hypertension intracrânienne qui peuvent conduire au décès. D'autres manifestations neurologiques de moindre gravité peuvent être observées : troubles mnésiques, dégradation de l'humeur, tendance dépressive, troubles du comportement à type d'hyperactivité, trouble de la motricité fine, diminution des performances scolaires. D'autres symptômes tels que nausées, constipation, diarrhées, anorexie, céphalées peuvent traduire une intoxication par le plomb [INSERM 1999].

Face à une expression clinique peu évocatrice, il paraît difficile de diagnostiquer une intoxication par le plomb en pratique médicale courante. Néanmoins, le clinicien averti saura penser à ce diagnostic sur les données de l'interrogatoire : pollution industrielle ou risque hydrique connu, exposition professionnelle ou accidentelle, habitat ou lieu de travail dégradé antérieur à 1948, autres cas de saturnisme sur le lieu de travail ou dans la zone d'habitation....etc. Le diagnostic sera confirmé par la dose de la plombémie sur sang par prélèvement intraveineux [INSERM 1999]. En fonction du résultat, différentes modalités de prise en charge peuvent être appliquées.

Enfants	Plombémie (µg/100 ml)	Adultes
	Décès	150
	Encéphalopathie	100
	Néphropathie	
	Anémie	
	Douleurs abdominales	50
	Synthèse de l'hémoglobine	40
		30
	↳ Vitesse de conduction nerveuse	20
	Toxicité neurologique	
	↳ QI	
	↳ Audition	
	↳ Croissance	
		10

Figure 4 : Les effets du plomb sur les enfants et les adultes.

II.6.5 Traitement du saturnisme

Le traitement du saturnisme suppose impérativement l'arrêt de l'apport excessif de plomb : les mesures préventives indispensables sont dictées par l'origine de l'intoxication et le traitement proprement dit repose sur les chélateurs capables d'augmenter l'excrétion urinaire du plomb. Le chélateur le plus utilisé est l'EDTA calcique en perfusion intraveineuse.

D'après l'INSERM (1999), le plomb serait éliminé de l'organisme selon trois phases :

- une première, rapide, correspondant à l'élimination du plomb non fixé ;
- une seconde, lente, représenterait la fraction du plomb faiblement lié ;
- une troisième, très lente, pourrait n'intervenir que plusieurs années après les deux premières, car elle correspond au plomb fortement fixé notamment au niveau osseux.

L'excrétion du plomb peut s'effectuer par plusieurs voies : l'urine qui est la voie principale, mais aussi les selles, la sueur, les cheveux et les ongles.

II.7 Conclusion et recommandations

Le plomb se trouve naturellement dans l'environnement même en dehors de toute retombée d'activité industrielle ou de pollution : les êtres humains non exposés professionnellement absorbent en moyenne quotidiennement 100 à 400 µg de plomb. Ces quantités sont parfaitement tolérées. Pour les travailleurs exposés au plomb sous forme d'aérosols ou de vapeurs les quantités susceptibles d'être absorbées sont plus élevées.

Le plomb et ses composés peuvent provoquer une intoxication connue sous le nom de saturnisme. Cette intoxication de l'homme pose des problèmes d'identification et de prévention des risques, c'est pourquoi il s'avère nécessaire de mettre en place un certain nombre de mesures qui permettrait de baisser les plombémies de l'ensemble de la population dans les années à venir [INSERM 1999] :

- informer et former le corps médical et les acteurs sociaux à la reconnaissance du risque d'intoxication par le plomb.
- lancer une campagne d'information sur le risque "plomb" dans les corps du métier du bâtiment et auprès du public.

- mettre en place des stratégies de dépistage d'intoxication au plomb chez les personnes vivant dans un habitat ancien dégradé ou à proximité d'un site industriel exposé.
- recenser les populations potentiellement exposées au plomb d'origine industrielle.
- développer un réseau national de surveillance de l'ensemble des plombémies.
- mettre en place un suivi médical adapté pour les enfants dépistés.
- évaluer les protocoles de prises en charge médicale de l'intoxication pour le plomb.
- évaluer les performances des différentes stratégies de dépistage
- initier des recherches socio-économiques sur le dépistage et la réduction des expositions.
- développer chez l'animal des recherches de co-cancérogenèse entre le plomb et les autres métaux
-

III. LE MERCURE

III.1 Généralités

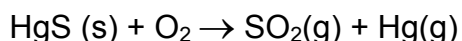
Le mercure est un métal, le seul métal liquide à température ambiante à la pression atmosphérique. Sa couleur brillante lui a valu le surnom d'argent liquide. Le symbole chimique est Hg, qui provient de son appellation en grec : hydrargyrum. Son numéro atomique est de 80 et sa masse de 200,59. Le mercure est très dense, 13.6 fois plus dense que l'eau.

Dans la nature, le mercure est un élément peu abondant, assez disséminé. Il ne représente qu'environ 0,5 ppm de l'écorce terrestre. On trouve des traces de mercure dans les roches sédimentaires, il se trouve principalement dans le cinabre, minéral contenant du sulfure de mercure.

Le mercure a été le premier métal trouvé, et ses différents composés ont été utilisés à toutes les périodes de l'histoire. On a retrouvé du mercure dans les tombeaux égyptiens. Le cinabre a été utilisé par les chinois et les égyptiens comme colorant rouge. Le mercure est présent dans beaucoup de civilisations anciennes comme métal magique capable de chasser les mauvais esprits. Le mercure était aussi un métal de choix pour les alchimistes. Ils lui octroyaient des propriétés mystiques et était utilisé dans les essais de dismutation du plomb en Or. A partir du 15^{ème} siècle, le mercure a été utilisé comme médicament pour soigner la syphilis.

III.2 Production

Le mercure à l'état natif Hg° est très rare, il est obtenu industriellement par grillage du cinabre à 350°C selon la réaction :



Les vapeurs de mercure sont ensuite condensées à 30-40°C. Le mercure à l'état liquide est purifié par voie chimique, électrochimique ou par distillation en fonction du degré de pureté souhaité.

La production mondiale en 1984 était de 5814 t répartie selon le tableau ci-après.

Pays producteur	Production en tonnes
URSS	1600
Espagne	1520
Chine	800
USA	657
Mexique	384
Algérie	377
Production mondiale	5814

Tableau 7 : Production mondiale de mercure en 1984 [J. Cloud, 2000]

Par contre dix ans après, la production mondiale a chuté pour atteindre 4700 tonnes en 1994. Almaden est aujourd'hui le producteur principal, avec 50 % de la production, et détient le stock disponible le plus important. Il est donc l'opérateur principal du marché, les trois autres opérateurs sur le marché étant la Chine, le Kirghizstan et l'Algérie. Au niveau mondial la production maximale avait été atteinte en 1987 avec 7.250 t environ.

Les stocks de mercure des américains et des russes étaient estimés en 1997 à 5.600 tonnes environ. Les ventes de stock stratégique américain se sont arrêtées courant 1994, après avoir été de près de 600 tonnes en 1993. Les Américains comme les Russes ne sont plus aujourd'hui producteurs.

La production s'est aussi adaptée aujourd'hui à l'arrivée grandissante de mercure secondaire sur le marché; elle ne représentait déjà plus, en 1997, d'après B. Verhille (2000), que 60 % de la consommation. Les 1400 tonnes ne provenant pas en 1996 des mines de mercure venaient pour 500 t environ de l'exploitation minière d'autres métaux et pour 345 tonnes du recyclage des cellules d'électrolyse à cathode de mercure chlore/soude. La part du recyclage augmente aussi d'année en année.

Des contrôles environnementaux ont réduit la consommation dans certains domaines et encouragé la récupération et le recyclage du mercure ; par exemple, le lancement en 1988 des piles sans mercure a entraîné une diminution extrême de la consommation de mercure.

III.3 Espèces chimiques et propriétés :

Le mercure rencontré dans l'environnement peut être classé en quatre familles :

- le mercure élémentaire Hg°
- les composés inorganiques (HgX_2 , HgO , etc...)
- les composés organiques ($RHgR'$)

où X symbolise un halogène (le plus souvent un atome de chlore), R et R' des chaînes hydrocarbonées saturées ou insaturées.

III.3.1 le mercure élémentaire Hg°

Le mercure possède huit isotopes naturels de nombre de masse 196, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204. A l'état solide sa structure est rhomboédrique.

C'est le plus volatil de tous les métaux, ce qui se traduit par une valeur de pression de vapeur saturante (P_{vs}) égale à 0,16 Pa à 20 °C particulièrement élevée pour un métal. C'est le seul élément en dehors des gaz rares, qui donne une vapeur monoatomique à des températures relativement basses. La vapeur de mercure élémentaire Hg° est incolore et inodore. A saturation, la concentration en mercure de la phase vapeur est de 13,4 mg/Nm³ à 20 °C.

Le spectre d'absorption atomique du mercure présente une raie intense de résonance à 253,7 nm utilisée en spectrophotométrie atomique dans le domaine de l'ultraviolet.

Le mercure Hg° est pratiquement insoluble dans l'eau comme dans les solvants organiques mais son hydrosolubilité augmente avec la température.

A la température ambiante et en présence d'air sec, le mercure est un élément stable. Il n'est pas oxydé par l'air ou l'oxygène. En présence de traces de vapeur d'eau, le métal s'oxyde lentement. Cette oxydation est accélérée par des impuretés métalliques ou des radiations.

Le soufre et les halogènes se combinent facilement avec le mercure à température ambiante.

De nombreux métaux dont les métaux nobles sont solubles dans le mercure à température ambiante pour former un amalgame. Ainsi l'or et l'argent sont

couramment utilisés pour la fixation du mercure par formation d'amalgames (pratique dentaire).

En présence d'acide nitrique et d'éthanol, le mercure donne naissance à un produit instable, le fulminate, qui détone à partir de 85 °C ou sous l'action d'un faible choc.

III.3.2 Les composés minéraux du mercure :

- l'oxyde mercurique :

L'oxyde mercurique existe sous deux variétés (jaune et rouge) d'une même espèce cristalline. Il est très peu soluble dans l'eau et se décompose sous l'effet de la lumière ou les hautes températures en mercure et oxygène. Il a un caractère d'oxyde basique, mais il se comporte surtout comme un oxydant. Il est attaqué à froid par les halogènes et est facilement réduit par l'hydrogène.

- Le Chlorure mercurique :

Le chlorure mercurique qui se présente sous forme de cristaux nacrés à saveur métallique désagréable, est facilement soluble dans l'eau. Il est très soluble dans les alcools et l'acétone. Les cristaux émettent des vapeurs dès la température ambiante. Les solutions aqueuses sont légèrement acides par suite de l'hydrolyse du sel. Le chlorure mercurique peut être réduit en sel mercurieux ou en mercure par des réducteurs tels que l'aluminium ou des sulfites. Avec les solutions alcalines, on peut avoir formation d'oxychlorure ou précipitation d'oxyde mercurique.

- Le sulfure mercurique :

Le sulfure mercurique existe sous deux formes cristallines allotropes (rouge et noir) est pratiquement insoluble dans l'eau. A chaud le sulfure mercurique peut être oxydé par l'oxygène ou réduit par l'hydrogène. En présence d'eau certains métaux peuvent libérer du mercure ; cette réaction se produit dès la température ambiante avec le zinc et le cuivre.

- Le sulfate mercurique :

Le sulfate mercurique est une poudre cristalline blanche noircissant à la lumière. Il s'hydrolyse dès son contact avec de l'eau pour donner de l'acide sulfurique et un sulfate basique jaune insoluble.

Le tableau 8 ci-dessous résume les caractéristiques physiques du mercure et de ses principaux composés minéraux :

	Mercure	Oxyde mercurique	Chlorure mercurique	Sulfate mercurique	Sulfure mercurique
Formule	Hg	HgO	HgCl ₂	HgSO ₄	HgS
Masse molaire	200,59	216,61	271,52	296,68	232,65
Densité	13,55	11,14	5,4	6,47	8,1
Tension de vapeur en Pa	0,16 à 20°C 1,69 à 50°C	12 000 à 360 °C	13 à 100 °C		
Hydrosolubilité A 20 °C	0,02 mg/l	52 mg/l	66 g/l		0,01 mg/l

Tableau 8 : caractéristiques physiques du mercure et de ses principaux composés minéraux

III.3.3 Les composés organo-métalliques :

Les composés organo-métalliques du mercure sont en général plus toxiques que les composés minéraux. Les dérivés alkylés sont les plus toxiques car leur stabilité dans les milieux biologiques est plus grande que celle des molécules arylées ou alkoxyalkylées. Ils présentent aussi une volatilité plus importante.

Les composés organo-métalliques peuvent être classés en trois catégories :

- Les composés arylés comme par exemple l'hydroxyde de phénylmercure (C₆H₅HgOH) et l'acétate de phénylmercure (C₆H₅HgOCOCH₃)
- Les composés alkoxyalkylés comme le chlorure de méthoxyéthylmercure (CH₃OC₂H₄HgCl)
- Les composés alkylés comme le diméthylmercure ((CH₃)₂Hg ou DMHg) et le diéthylmercure ((C₂H₅)₂Hg)

III.4 Utilisation du mercure et déchets mercuriels

Les applications industrielles du mercure métal sont l'industrie électrique comme constituants de piles, de lampes, de tubes fluorescents..., l'industrie chimique comme cathode dans les cellules d'électrolyse de chlorure de sodium et la fabrication d'instruments de mesure dans les laboratoires (thermomètres, baromètres, densimètres...). Il sert également à la préparation d'amalgames dentaires. Ses dérivés minéraux sont utilisés dans les composants de piles sèches ou électrolyte pour accumulateur et comme catalyseurs en synthèse organique. Le

cinabre, pigment connu depuis l'antiquité, est encore employé comme tel pour certaines matières premières plastiques, le papier et la cire [FT 55 INRS, 1997].

III.4.1 Industrie du chlore

Le chlore est obtenu industriellement sous forme gazeuse (Cl_2) essentiellement par électrolyse de saumures du chlorure de sodium. Parmi les procédés d'électrolyse, c'est le procédé à cathode de mercure qui nous concerne. Sans vouloir rentrer dans les détails de ce procédé, on peut brièvement rappeler son principe.

Le sodium du NaCl s'amalgame avec le mercure de l'électrode. Cet amalgame est ensuite mis en contact avec de l'eau pour donner de la lessive de soude et de l'hydrogène gazeux. Plus de la moitié des 1,4 millions de tonnes de chlore par an produits en France utilise le procédé à cathode de mercure (7 sites en France), ce qui se traduit par plusieurs milliers de tonnes de mercure mis en œuvre.

Dans ces installations le mercure métallique gazeux ou liquide de même que des solutions chlorurées de mercure mercurique se trouvent en contact avec divers médias comme les résines échangeuses d'ions, les supports de filtration etc... et différentes pièces métalliques ou matières plastiques... Ce qui entraîne des déchets mercuriels solides, d'air mercuriel et de solutions mercurielles. La quantité de mercure dans les déchets des sept sites français a été estimée en 1996 [AGHTM 2000] à 20 tonnes de mercure dans les déchets traités en interne et 5 tonnes dans les déchets sortant des usines. Sur ces 5 tonnes; 3,4 tonnes sont traités et 1,6 tonnes sont conditionnés et mis en centre de stockage.

III.4.2 Métallurgie du Zinc et du Plomb

Lors de la formation des minerais, le mercure qui est présent partout à la surface de la terre se trouvera pris dans les filons, mais plus particulièrement dans les minerais formés de sulfure. Ce n'est pas le cas du minerai de fer, mais c'est le cas de beaucoup de minerais non ferreux comme le plomb, zinc, or, nickel, cadmium, ...

En France métropolitaine sont concernés particulièrement les grillages des minerais de plomb (galène) ou de zinc (blende). Ces deux minerais sont souvent liés. Mais en France la matière première est achetée séparée sous forme de concentrés de Zn ou de Pb. Deux entreprises ont des sites de grillage de ces concentrés dans le Nord de la France, où le mercure va s'échapper en même temps que le SO_2 gazeux.

Le zinc et le plomb sont obtenus à partir de la première fusion du blende et de la galène respectivement. Lors de ce grillage, le mercure est évaporé en même temps que le dioxyde de soufre. Le traitement de ces gaz de grillage est effectué dans une unité de dépoussiérage suivi d'une unité de purification du SO_2 qui servira à la production d'acide sulfurique. Lors de cette étape de traitement la majorité des vapeurs de mercure est piégée au sélénium sous forme de séléniure de mercure le reste est piégé sous forme de calomel (Chlorure de mercure).

En France la production de mercure total issu de la métallurgie du zinc et du plomb, a été estimée, en 1993, entre 2 et 3 tonnes pour le mercure métallique, de 11 à 12 tonnes pour le calomel et entre 10 et 12 tonnes pour le séléniure de mercure [AGHTM 2000]. Ce dernier est pour l'instant stocké car il ne peut être mis en décharge de classe 1 à cause de sa teneur élevée en mercure.

D'après l'industrie aujourd'hui la quantité de mercure rejetée par la métallurgie du Zinc est de 6 mgHg/tZn. Les résultats de la métallurgie du Pb doivent être comparables car les technologies utilisées sont les mêmes.

III.4.3 Piles et accumulateurs

Une pile ou un accumulateur est constitué d'un ou de plusieurs cellules électrochimiques. Ces dernières se composent de deux électrodes : l'une négative (l'anode) est constituée par un métal comme le zinc, l'autre positive (la cathode) est constituée d'un oxyde comme le dioxyde de manganèse, l'oxyde de mercure, et l'oxyde d'argent. L'électrolyte est en général une solution concentrée d'acide ou de base comme l'acide sulfurique, l'hydroxyde de sodium, le chlorure de zinc...

Les piles à oxyde de mercure-zinc (HgO-Zn), à oxyde de manganèse-zinc ($\text{MnO}_2\text{-Zn}$) ou à oxyde d'argent-zinc ($\text{Ag}_2\text{O-Zn}$) sont appelées les piles alcalines. La pile la plus importante à évoquer est bien entendu la pile à oxyde de mercure où, contrairement aux autres piles où le mercure n'est qu'un additif, il est pour cette pile un constituant de base et représente 30 % de la cellule électrochimique.

Le mercure joue un rôle important dans l'efficacité des piles en améliorant leurs propriétés. Il ralentit les réactions entre les ions du milieu aqueux et les électrons cédés par l'anode évitant ainsi une baisse d'activité de la pile. Le mercure liquide

étant très conducteur, il améliore la conductivité électrique interne de la pile et enfin, il protège l'électrode de la corrosion.

En France, 22 000 tonnes de piles usagées ont été recensées en 1996, ce qui représente 17,79 tonnes de mercure [AGHTM 2000].

III.4.4 Les amalgames dentaires

Les amalgames dentaires sont composés de 50% de mercure et 50 % d'alliage constitué d'argent (agent d'expansion), d'étain (agent de contraction) et de cuivre (agent purificateur). Contrairement au passé où les praticiens fabriquaient eux-même le mélange poudre-mercure, ils disposent aujourd'hui de capsules prêtes à l'usage renfermant environ 1 g d'amalgame.

L'accroissement de certaines teneurs en d'autres métaux et notamment le cuivre a fait baisser la teneur en mercure dans les amalgames dentaires actuellement à 30 %.

La quantité totale de déchets d'amalgames produits, par année, par la dentisterie en France a été estimée entre 14,5 et 19,75 tonnes de mercure [AGHTM 2000].

Il est important de noter que les données scientifiques actuelles ne permettent pas d'établir que l'usage de l'amalgame dentaire au mercure représente un risque significatif pour la santé de la population.

III.4.5 Thermomètres

Du fait de son coefficient de dilatation élevé, le mercure est utilisé dans les thermomètres. La quantité présente dans les thermomètres modernes est de 2 g par thermomètre. La consommation est relativement faible au niveau familiale par contre elle est très élevée en milieu hospitalier. La consommation en France a été estimée à 5 millions de thermomètres par an, soit 10 tonnes de mercure par an. Comme la durée de vie d'un thermomètre en milieu hospitalier est de 1 à 2 mois on peut considérer que la consommation est due plutôt à la casse. Et si le mercure est mal ou pas récupéré, on peut imaginer la quantité de mercure se trouvant dans la nature à cause de la casse des thermomètres.

III.4.6 Tubes fluorescents

Dans les tubes fluorescents, la lumière est produite par une décharge électrique dans un gaz, une vapeur métallique ou un mélange de gaz et de vapeur. La majeure partie de la lumière est émise par une couche de substances fluorescentes excitées par le rayonnement ultraviolet de la décharge. Ces sources de lumière font appel à une petite dose de mercure métallique enfermée dans l'enveloppe en verre de la lampe.

La vente annuelle en France, en 1998, est estimée à 47 millions de tubes fluorescents, 12 millions de lampes fluocompactes et 4,8 millions de lampes à décharge [AGHTM 2000]. Ces trois types de lampes si elles sont brisées en fin de vie génèreraient environ 800 kg de mercure métallique.

III.5 Le mercure dans l'environnement

III.5.1 Les formes chimiques du mercure dans l'atmosphère

L'émission globale du mercure dans l'atmosphère est de l'ordre de 5000 t/an. Le mercure en phase gazeuse est estimé entre 95 et 99% du mercure total rejeté. Dans l'atmosphère, le mercure gazeux existe sous quatre formes :

- le mercure élémentaire Hg°
- le mercure inorganique HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$
- Le monométhylmercure CH_3Hg^+
- Le diméthylmercure $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$

La forme prédominante dans l'atmosphère est Hg° , il représente 95 % du mercure gazeux total [Stein E et al., 1996].

III.5.2 Les sources d'émission du mercure atmosphérique

Les estimations des sources naturelles et anthropiques du mercure dans l'atmosphère sont difficiles à appréhender du fait de l'incertitude liée à la détermination des facteurs d'émissions et au caractère sporadique des émissions naturelles. Néanmoins les émissions du mercure décroissent d'une manière

importante au cours des dernières années (voir tableau ci-dessous) avec l'amélioration des performances de l'incinération des déchets mais aussi sans doute des actions préventives en amont telles que la limitation ou l'interdiction d'emploi de ce métal dans les piles, les thermomètres médicaux, le tri sélectif etc. Les autres émetteurs identifiés sont les installations de combustion et certains procédés de la métallurgie des non-ferreux. Les émissions provenant de l'industrie du chlore ont été réduites de 40% entre 1990 et 1997. Les émissions devraient se maintenir à peu près au même niveau qu'actuellement au cours des prochaines années.

Année	Transformation énergie	Industrie manufacturière	Résidentiel/ tertiaire	Autres	Total
1990	4.2	37.0	2.1	0.0	43.4
1991	5.2	38.1	2.5	0.0	35.8
1992	4.7	39.4	2.2	0.0	46.3
1993	3.4	38.2	2.2	0.0	43.9
1994	3.0	36.9	1.9	0.0	41.8
1995	3.3	32.2	2.0	0.0	37.5
1996	3.7	30.0	2.2	0.0	35.9
1997	3.1	29.2	1.9	0.0	34.3
1998(p)	4.9	29.4	1.9	0.0	36.2
2002(t)	3.0	29.0	1.8	0.0	33.8

Tableau 9 : Emissions dans l'air en France métropolitaine (en tonnes) [CITEPA, 1999]
(p) estimation préliminaire (t) tendance sur 5 ans

III.5.2.1 Les sources anthropiques

Les sources anthropiques représentent près de 2200 tonnes de mercure émis chaque année [Pirrone N. et al. 1996]. 80 % de ces rejets se trouvent dans l'atmosphère, 15 % s'accumulent dans les sols et 5 % se déposent à la surface de l'eau.

Les sources anthropogéniques de rejets du mercure dans l'atmosphère dans le monde peuvent être résumés comme suit :

- Rejets d'unités d'incinération (principale source actuelle)
- Rejets des centrales thermiques (charbon)
- Rejets de l'industrie métallurgique (fonderies)
- Lampes fluorescentes

- Thermomètres
- Amalgames dentaires (préparation)
- Fabrication de substance fongicides
- Industrie pharmaceutique
- Industrie du chlore (cathode de mercure)
- Industrie des peintures (pigment)
- Industrie chimique (catalyseur)

III.5.2.2 Les sources naturelles

Le mercure émis par les sources naturelles est principalement sous forme Hg°. Elles sont nombreuses et peuvent être regroupées en quatre catégories [Nriagu JO.,1989] :

- Emissions biogéniques continentale et marine (56 %)
- Eruptions volcaniques et autres activités géothermales (40 %)
- Erosion des sols et océans par le vent (3 %)
- Feux de forêt (1 %)

A l'échelle globale, le cycle du mercure atmosphérique est dominé par le mercure gazeux élémentaire; cependant, l'émission du mercure est dominée par des sources caractéristiques et peut, par conséquent, montrer de larges variations géographiques [Ebinghaus R. et al, 1999].

III.6 Cycle du mercure

Le temps de séjour des composés de mercure sous forme gazeuse dans l'atmosphère varie de quelques semaines à 2 ans, selon leurs formes chimiques et les conditions météorologiques. Ce temps est suffisamment long pour permettre le transport du mercure à l'échelle du globe. La phase particulaire, plus sensible aux retombées sèches et humides, ne demeure dans l'atmosphère que quelques jours à quelques semaines.

Le cycle biogéochimique du mercure englobe trois compartiments correspondant aux processus terrestres, océaniques et atmosphériques. Les processus de transport et de transformation du mercure dans l'environnement sont complexes et fortement dépendants des formes chimiques présentes, selon la diversité de leurs propriétés physico-chimiques

la distribution des espèces du mercure dans les systèmes environnementaux est contrôlée par certains mécanismes dont les principaux sont les processus de méthylation- déméthylation, d'oxydo-réduction, de précipitation-dissolution et d'adsorption-désorption.

Le transfert du mercure d'un compartiment à l'autre dans l'environnement est régie par les processus d'évaporation-déposition, de fixation-décomposition biologique et de sédimentation-resuspension. Tous ces processus compliquent le cycle biogéochimique du mercure dans l'environnement, et sa compréhension demande des informations fiables sur les espèces du mercure présentes et sur leurs distributions dans les différents compartiments environnementaux.

La chimie atmosphérique du mercure est complexe car elle met en jeu des réactions dans les phases gazeuse et liquide. C'est l'oxydation du mercure métallique par l'ozone, le chlore, l'eau oxygénée, en présence du rayonnement solaire qui gouverne la chimie dans l'air atmosphérique. Dans la phase aqueuse, la réaction d'oxydation avec l'ozone est plus rapide.

Ces réactions conduisent à la formation de Hg^{2+} qui est rapidement intégré au processus de précipitation. Inversement, les réactions de réduction des sulfites tendent à prolonger le temps de résidence du mercure dans l'atmosphère.

La figure suivante présente d'une manière très simplifiée les transferts du mercure vers les différents compartiments dans l'environnement.

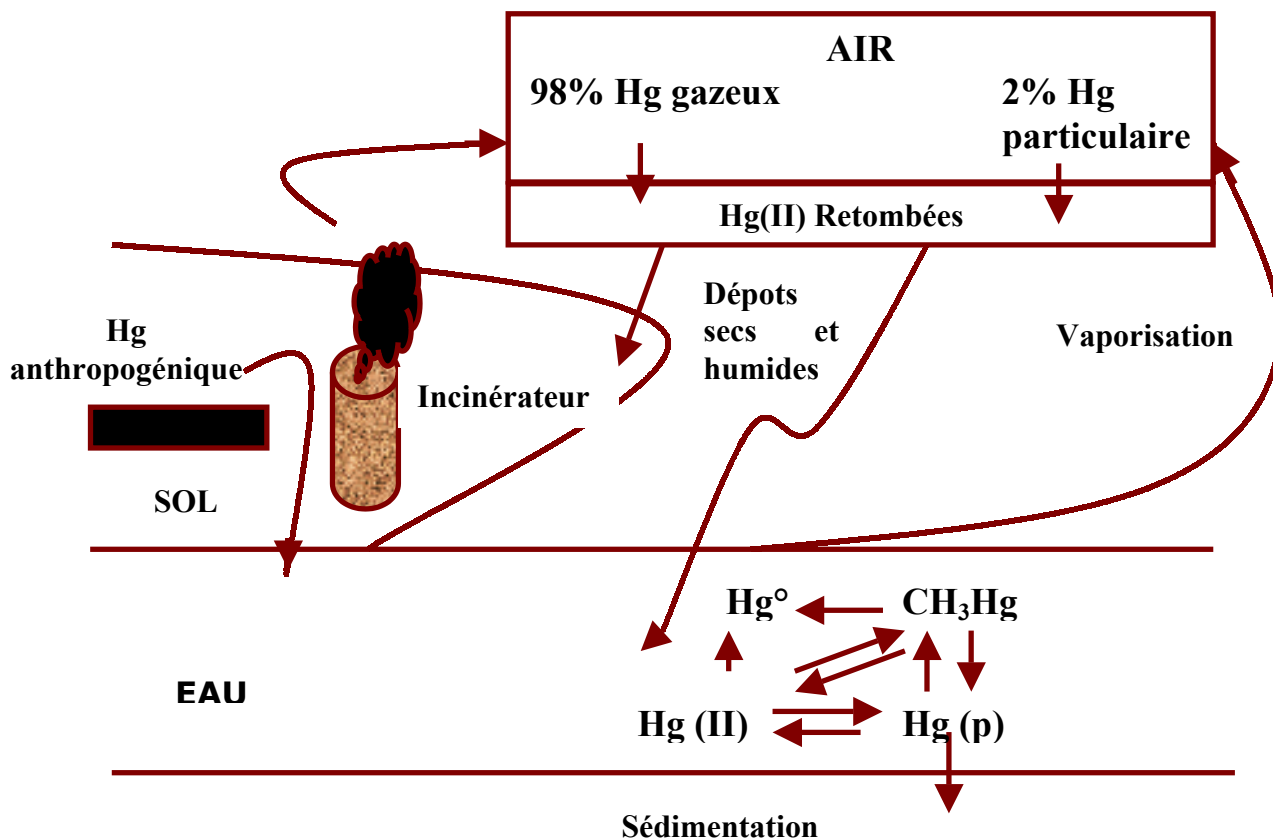
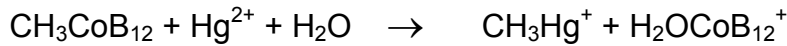


Fig.5 Cycle global du mercure

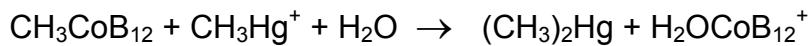
Le mercure oxydé se redépose par précipitation à la surface des sols (30 %) et des eaux (70 %) pour y subir des réactions de réduction et de méthylation. Ces réactions sont réalisées par voies enzymatiques. C'est donc l'activité bactérienne qui va jouer un rôle déterminant en réduisant le mercure Hg(II) en Hg° élémentaire plus mobile et/ou en réalisant sa méthylation en méthylmercure (MeHg) ou déméthylmercure (DMeHg). Le MeHg, va s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire via les espèces aquatiques. Quant au DMeHg, il se volatilise dans l'atmosphère où il peut être photolysé en méthane et mercure élémentaire, qui peut s'échapper dans l'atmosphère, ou oxydé par un radical hydroxyle. Les mécanismes de méthylation sont présentés ci-après.

Il est admis que dans les systèmes aquatiques la méthylation du mercure est avant tout un processus d'origine bactérienne [Bloom N.S., 1986 ; Fitzgerald W.F. et al. 1991] même si il existe des mécanismes de méthylation purement chimique. La principale voie est donc biologique et c'est la méthylcobalamine (CH₃CoB₁₂) produite

par les bactéries qui est l'agent méthylant du mercure [Donard, O.F.X. et Ritsema R, 1993] :



Cette réaction se passe en milieux acides ou neutres mais peut se poursuivre jusqu'au DMeHg surtout en milieu basique. Cependant la réaction est beaucoup plus lente :



Pour conclure sur le cycle du mercure, il est important de noter les deux points suivants :

- La spéciation du mercure ainsi que les conditions de concentration, de pH et de température de l'eau, d'humidité de l'air, sont des facteurs qui influent sur l'évaporation du mercure vers l'atmosphère.
- C'est la réduction ou la méthylation du Hg(II) dans les systèmes aquatiques qui vont modifier son comportement et déterminer sa mobilité, sa biodisponibilité et sa toxicité.

III.7 Toxicité du mercure

Le mercure et ses composés peuvent pénétrer dans le corps humain par plusieurs voies (orale, respiratoire cutanée et la muqueuse nasale). Ils passent ensuite dans le sang où ils peuvent être transformés et sont disséminés dans l'organisme par la circulation sanguine. Quand ils sont liposolubles comme le mercure élémentaire ou le méthylmercure, le passage dans la voie sanguine va pouvoir être rapide car les membranes des cellules biologiques sont constituées de lipides. L'absorption, la répartition et le stockage du mercure dans l'organisme dépendent de l'espèce chimique en cause (spéciation) et des propriétés physico-chimiques des composés. Ainsi l'effet toxique des composés minéraux du mercure est loin d'être le même que celui des composés organomercurels.

III.7.1 L'absorption du mercure et ses composés

III.7.1.1 Le mercure métallique

L'inhalation de vapeur de mercure représente la principale voie d'absorption du mercure métallique. Très liposoluble, il franchit rapidement la barrière hématoméningée et le placenta. Les principaux organes de fixation sont le cerveau et le rein. Il est rapidement oxydé dans sa forme mercurique, mercure bivalent Hg^{2+} , qui se combine aux groupements sulfhydryles des protéines sanguines et tissulaires. L'excrétion se fait par les urines et par les selles. De faibles quantités de vapeur de mercure sont excrétées par les poumons. La demie-vie du mercure élément est de 63 jours [V. Schach-Boos 2000]. Les vapeurs de mercure diffusent très rapidement à travers la paroi alvéolaire. Environ 80% du mercure inhalé se retrouve dans l'organisme. Il existe des échanges entre le sang et les poumons comme pour les gaz. L'équilibre est atteint rapidement après le début de l'exposition. 20 heures après l'arrêt de l'exposition, les poumons ne contiennent pratiquement plus de mercure. Le mercure métallique est très peu absorbé par voie gastro-intestinale (0.01%). Il passe par contre facilement la barrière cutanée surtout en cas de plaie. Des études suggèrent que le mercure pourrait également être directement absorbé par la muqueuse nasale lors de son inhalation.

Les effets toxiques du mercure inorganique sont liés à la formation de mercure ionisé. En effet, dans les cellules, le mercure élémentaire est oxydé par les catalases en ion mercurique. Cette oxydation se produit dans les hématies et les cellules des divers organes. Elle a pour effet d'emprisonner le mercure dans les cellules, car l'ion mercurique possède une forte affinité pour les protéines intracellulaires. Cependant la réduction de Hg^{2+} en mercure élémentaire se produirait sous l'influence de micro-organismes et permet l'élimination partielle du mercure par volatilisation.

Ce qui caractérise le mercure élémentaire est son accumulation dans certaines organes. De nombreux auteurs ont montré que 20% du mercure était resté dans le cerveau six mois après la fin de l'exposition, contre 1.5% dans les reins.

L'absorption du mercure par voie digestive est négligeable. L'administration de mercure par voie orale (200g, soit environ 15 ml, et même jusqu'à 1 kg) pour traiter les occlusions intestinales était pratiqué par le passé, apparemment sans effet néfaste [F. Livardjani 1996].

III.7.1.2 Les dérivés minéraux du mercure

Les sels de mercure inorganiques sont absorbés par voie digestive (15%) et à travers la peau. Le taux de pénétration transcutané varie avec le type de composé. L'ingestion de doses importantes de sels mercuriques a un effet caustique sur le tractus digestif, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'absorption du mercure. Les sels de mercure sont peu diffusibles. Leur distribution tissulaire prédomine dans les reins à 90%. Ils se distribuent aussi dans le foie, la moelle osseuse, la rate, les poumons, l'intestin et les muscles. Ils passent très peu la barrière placentaire.

III.7.1.3 Les dérivés organiques du mercure :

Tous les dérivés mercuriels peuvent être transformés en méthylmercure par les microorganismes aquatiques. N'importe quelle bactérie capable de synthétiser la méthylcobalamine peut méthyler l'ion mercurique Hg^{2+} dans des conditions aérobies et le mercure élémentaire dans des conditions anaérobies.

Le mercure organique, volatil et liposoluble, est rapidement absorbé par voie digestive (80 – 90 %), pulmonaire (diméthylmercure) et à travers la peau. La demi-vie du mercure organique chez l'homme est d'environ 70 jours, mais il existe de larges variations inter-individuelles (35 à 189 jours). L'excrétion est complexe. L'élimination est essentiellement biliaire (90%). A peine 1 % du mercure organique est excrété directement par les urines.

Les dérivés alkylés à chaîne courte, comme le méthylmercure sont particulièrement volatils, stables et liposolubles. Ils passent facilement le placenta, la barrière hématoencéphalique et dans le lait maternel et s'accumulent dans les tissus riches en graisse (système nerveux central, reins, foie et hématies).

III.7.2 Intoxication par le mercure et ses composés

III.7.2.1 Intoxication par le mercure élément

L'intoxication aiguë professionnelle est devenue rare. Elle se produit lors d'une exposition accidentelle à des quantités importantes de vapeurs, dans un local mal ventilé. Les vapeurs concentrées de mercure sont caustiques pour la peau et les

muqueuses. La symptomatologie initiale peut être un syndrome pseudo-grippal avec frissons, fièvre, céphalées puis apparaissent des signes respiratoires. L'inhalation de fortes vapeurs de mercure peut provoquer un œdème aigu pulmonaire. La pénétration rapide des vapeurs de mercure dans le système nerveux central est à l'origine d'une encéphalopathie avec céphalées, tremblements, baisse de vision et parfois coma convulsif.

Le mercure métallique liquide est très peu toxique par ingestion ou par contact, pratiquement dénué de toute toxicité même en fortes quantités, car son absorption gastrique intestinale et cutanée est très faible.

L'intoxication chronique implique une atteinte de l'état général avec, essentiellement, des troubles neurologiques et digestifs. L'inhalation prolongée de vapeurs de mercure provoque une encéphalopathie. Chez les personnes longtemps exposées à des concentrations faibles de mercure (10 à 50 mg/m³), peut apparaître un syndrome psycho-organique, provenant des perturbations des centres corticaux du système nerveux central et se manifestant par des modifications fonctionnelles des appareils cardio-vasculaires, urogénital, ou des systèmes endocriniens; c'est l'hydrargyrisme. L'hydrargyrisme est dû essentiellement aux deux propriétés du mercure et de ses sels ainsi que ses dérivés organiques, d'être volatil et cumulatif. Il est peut donc être provoqué par le mercure sous toutes ses formes, c'est pourquoi il fera l'objet d'un paragraphe à part.

Les effets cérébraux d'une exposition chronique à de faibles taux de vapeur de mercure ont été étudiées dans l'industrie de la fabrication des lampes à vapeur de mercure [V. Schach-Boos 2000]. Les ouvriers ont été soumis à des tests d'évaluation de leurs performances psychologiques. Cette étude a montré que les sujets exposés sont plus déprimés, leur mémoire à court terme est défailante, leur personnalité est modifiée par rapport aux témoins non exposés.

Les expositions à fortes doses se traduisent par un syndrome de type cérébelleux appelé : tremblement mercuriel.

Le tremblement mercuriel :

Le tremblement mercuriel survient généralement après d'autres symptômes tels que l'insomnie et l'irritabilité. C'est un signe caractéristique de l'intoxication. D'abord méconnu du fait de son apparition très progressive, il se manifeste ensuite comme un tremblement cérébelleux de type intentionnel. Il touche la langue, les paupières,

la face, les membres supérieurs et, finalement les membres inférieurs et il est bilatéral.

III.7.2.2 Intoxication par les sels de mercure

En médecine du travail, les risques d'exposition excessive à ces dérivés sont faibles sauf s'ils sont aérosolisés, car leur absorption est essentiellement digestive.

L'intoxication aiguë par le mercure inorganique se caractérise par les effets caustiques des sels de mercure sur le tube digestif. Quant à l'intoxication chronique aux sels inorganiques de mercure, elle est à l'origine d'un syndrome néphrotique et entraîne les troubles neurologiques précédemment décrits. Les composés inorganiques du mercure ne sont pas classés cancérogènes.

III.7.2.3 Intoxication par le mercure organique

Dans l'industrie, l'intoxication se fait par voie respiratoire, surtout avec les dérivés alkylés qui présentent une plus grande volatilité que les dérivés arylés et alkoxyalkylés. L'absorption cutanée, en cas de contact répété avec la peau, n'est pas négligeable puisque ces composés sont très liposolubles. Pour la population en général, l'exposition est surtout alimentaire. Les dérivés alkylés possèdent une toxicité plus importante et différente par rapport aux autres organo-mercuriels. L'action toxique de ces derniers se rapproche plus de celle des sels de mercure, car étant moins stables ; ils sont rapidement métabolisés dans l'organisme et libèrent du mercure inorganique. Les intoxications aiguës sont assez rares et souvent d'origine professionnelle. La symptomatologie est essentiellement neurologique et néphrologique.

Pour les intoxications chroniques et qui sont les plus fréquentes sont celles provoquées par les dérivées du méthylmercure et qui sont dénommées « maladie de Minamata ». Le tableau clinique est surtout neurologique comme pour l'intoxication chronique au mercure métallique. Il comporte de manifestations neurologiques, une hypercrinie (salivation et transpirations intenses), des troubles cutanés et des troubles rénaux identiques à ceux observés dans le cas des dérivés minéraux.

III.7.3 L'hydrargyrisme

L'hydrargyrisme est une intoxication chronique par les dérivés du mercure ou par les vapeurs de mercure. Elle évolue souvent d'une manière très insidieuse et peut se révéler qu'après 20 ans d'exposition. Elle a le plus souvent une origine professionnelle. L'hydrargyrisme est, avant le saturnisme, la plus classique et la plus anciennement connue des maladies professionnelles.

Au point de vue législatif, l'hydrargyrisme a été avec le saturnisme, la première intoxication professionnelle reconnue en France, et visée par la convention internationale de 1925 [F. Livardjani, 1996]. Le mercure fit l'objet, avant le plomb, de l'attention du législateur par le décret du 1^{er} octobre 1913 sur la prévention des travaux dangereux. L'hydrargyrisme est, depuis la loi du 30 octobre 1946 sur la prévention et la réparation des accidents de travail et des maladies professionnelles, la Maladie Professionnelle n°2 du régime de sécurité sociale.

On estime qu'une inhalation quotidienne de 1 mg de mercure engendre un hydrargyrisme en 2 ou 3 mois.

Les symptômes de l'hydrargyrisme débutent généralement par les troubles digestifs ; un peu plus tard surviennent des troubles nerveux où dominent les tremblements mercuriels, manifestation la plus fréquente et la plus typique de l'intoxication.

Il s'agit d'un syndrome psycho-organique avec des troubles neuro-digestifs aspécifiques comme une fatigue accrue, instabilité émotionnelle, irritabilité, anxiété, angoisses, troubles de la mémoire, anorexie.

IV CADMIUM

IV.1 Généralités

Le cadmium est un métal qui partage de nombreuses propriétés avec le zinc. Il ne se trouve pas à l'état pur dans la nature et, bien que présent un peu partout dans l'environnement, dans le sol, dans l'eau et dans l'atmosphère, il est relativement rare. Ce métal se trouve dans le minerai de zinc, les phosphates naturels et les minerais de cuivre et de plomb

Le métal a été découvert en 1817 par Stromeyer. Au cours d'une inspection de pharmacies du Hanovre, il constata que certains échantillons d'oxyde de zinc, dissous dans un acide, donnaient un précipité jaune avec l'hydrogène sulfuré. Il isola ce métal du sulfure et lui donna le nom de cadmium. On attribua ensuite ce précipité à de l'arsenic, et cette opinion se généralisa au point de provoquer l'interdiction de la vente de l'oxyde de zinc qui contenait une telle impureté. Un fabricant, Hermann, atteint par cette interdiction, reprit l'étude dudit précipité jaune et montra qu'il était formé par du sulfure d'un nouveau métal, qu'il isola et identifia avec le cadmium de Stromeyer.

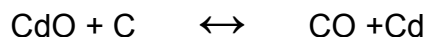
Le cadmium a été découvert en 1817 et la production a débuté en 1852, mais les applications industrielles ont été développées au début du 20^{ème} siècle, sa production actuelle est de l'ordre de 18 mille tonnes par an [sfc 1997]. Les principaux pays producteurs sont :

Pays	Production (tonne)	Pays	Production (tonne)
Japon	2357	Etats-Unis	1238
Canada	2129	Chine	1300
Belgique	1557	Mexique	1255
Ex URSS	1407	Allemagne	1145

Tableau 10 : Production mondiale de cadmium.

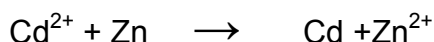
Ce métal lourd est principalement extrait du minerai de zinc (teneur en Cd 0.01% à 0.05%) et donc sous-produit de la métallurgie du zinc qui donne en moyenne 3 kg de Cd par tonne Zn élaboré. Actuellement, il existe deux techniques permettant la récupération du cadmium, les procédés d'extraction par voie sèche et les procédés d'extraction par voie humide [Pascal, 1962] :

Dans les procédés par voie sèche, l'élaboration du métal repose sur une réaction réversible qui lui est commune avec le zinc :



Le mélange d'oxydes contenant jusqu'à 10% de cadmium est réduit par le charbon dans des appareils analogues à ceux employés dans l'extraction du zinc. Pour récupérer le cadmium pur, on le dissout dans l'acide sulfurique et on le traite par de l'hydrogène sulfuré. Le cadmium précipite en même temps que le zinc et le cuivre. Ce mélange de sulfure est dissout dans l'acide chlorhydrique puis repris dans du carbonate d'ammonium en excès. Le cadmium seul est séparé à l'état de carbonate, tandis que restent dissous les carbonates de cuivre et de zinc. Le précipité CdCO_3 , est lavé, séché, calciné et finalement, l'oxyde est réduit par le charbon dans une cornue de porcelaine. Le métal recueilli est fondu. Livré jadis en petits cylindres de la grosseur d'un crayon, on en coule actuellement des lingots volumineux.

En ce qui concerne les procédés par voie humide, La récupération du métal passe par une mise en solution à l'état de sel. Il est alors possible de récupérer le cadmium par précipitation à l'aide de poudre de zinc :



Puis on fait subir au métal une distillation pour le purifier. Dans ce cas la pureté du métal dépasse couramment les 99% en cadmium avec moins de 0.05% de zinc.

IV.2 Propriétés physiques

Le cadmium est un métal blanc argenté lourd, très malléable, très ductile, flexible et brillant. Sa densité est de 8,64, sa température d'ébullition à pression atmosphérique est de 765 °C et son point de fusion est estimé à 321 °C. Malgré une tension de vapeur faible (0,013 Pa à 180 °C), il émet des vapeurs bien en dessous de son point d'ébullition et même à l'état solide, dans l'air cette vapeur se transforme rapidement en oxyde (CdO). Cet oxyde de cadmium, qui se présente sous deux formes distinctes soit une poudre amorphe incolore ou des cristaux rouges bruns, est

presque insoluble dans l'eau, la soude et la potasse, mais soluble dans les acides et dans l'ammoniaque ainsi que dans l'éthanol et l'acétone.

Le chlorure (CdCl_2), le nitrate ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et le sulfate ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), qui se présentent sous forme de cristaux incolores, sont très solubles dans l'eau, les acides et l'ammoniaque.

Le sulfure (CdS) existe sous forme cristalline est soluble dans l'eau et est décomposé par les acides concentrés avec libération de sulfure d'hydrogène, mais est insoluble dans l'ammoniaque.

IV.3 Propriétés chimiques

Le cadmium est un métal lourd désigné en chimie par le symbole Cd. Il fait partie, avec le zinc et le mercure du sous-groupe II B de la classification périodique, sa masse atomique est estimée à 112,41g et son nombre atomique est de 48.

A température ordinaire et à sec, le cadmium n'est pas attaqué par l'oxygène ; il s'oxyde lentement en présence d'humidité. Chauffé à des températures élevées, il brûle en émettant des vapeurs jaune-rougeâtres d'oxyde de cadmium.

Le cadmium est facilement attaqué par les acides même les plus faibles, comme par exemple les acides organiques présents dans les substances alimentaires. Il se dissout lentement dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués, avec dégagement d'hydrogène. Avec l'acide nitrique dilué, il se forme des oxydes d'azote. Sous forme finement divisée, le cadmium peut réagir vivement avec divers produits : oxydants puissants, soufre, cérium, sélénium, tellure, sulfate de sodium.....

Le cadmium et ses composés catalysent un grand nombre de réactions en chimie organique, en particulier des réactions de polymérisation.

Le nitrate de cadmium est un oxydant puissant qui peut réagir violemment avec les substances organiques facilement combustibles et les produits réducteurs.

IV.4 Utilisations du cadmium

Comme il n'y a pas de gisements de cadmium dans le monde, le métal que nous utilisons est un sous produit de la métallurgie du zinc et la production de cadmium dépend de la production du zinc. Les principales utilisations de ce métal sont dues à ses caractéristiques remarquables à savoir sa résistance à la corrosion alcaline, son bas point de fusion et sa haute conductivité électrique. Cependant, le cadmium revenant relativement cher comme matière première, il n'est utilisé que s'il est indispensable et cette tendance a été renforcée par la poussée écologique des dernières années. Ainsi, presque 60 % du cadmium utilisé dans les accumulateurs sont recyclés, tandis que le zinc l'a remplacé dans certains secteurs tels que les revêtements.

Les principales utilisations du cadmium sont :

Accumulateurs nickel-cadmium

L'hydroxyde de cadmium est l'un des éléments principaux constituant la cathode d'un accumulateur Ni-Cd dont le principe de fonctionnement est basé sur des réactions électrochimiques réversibles entre le cadmium et le nickel dans une solution d'hydroxyde de potassium, comme suit :



Ces accumulateurs sont fiables, résistants et caractérisés par leur longue durée de vie, ils existent sous différentes formes, leur capacité et leur taille varient également en fonction de leur application.

Ces accumulateurs de Ni-Cd ont des applications dans plusieurs domaines, ils sont employés dans le transport ferroviaire pour le démarrage des locomotives, les arrêts d'urgence, la climatisation, l'éclairage et la signalisation et dans le transport aérien pour alimenter les moteurs d'avions. On les retrouve également dans les systèmes d'alarme, les équipements de navigation et les équipements militaires. Des batteries Ni-Cd pour véhicules électriques commencent à être produites en série à Bordeaux (3000 en 1996) [sfc 1997].

Leur utilisation dans les outils portables ou électroniques, rasoirs, aspirateurs sans fils, jouets, calculatrices, ordinateurs et téléphones portables, est en plein développement.

A la différence de certains usages industriels du cadmium où le métal n'est présent qu'en petite quantité, les accumulateurs au nickel/cadmium nécessitent des quantités importantes de métal. Par exemple, un accumulateur rechargeable de poche exige environ 5 g de cadmium.

Les pigments à base de Cadmium

Ces pigments sont à base de sulfure de cadmium de couleur jaune doré, une substitution partielle du cadmium dans la structure cristalline par le zinc ou le mercure et du sulfure par le sélénium forme une série de composés de couleurs intermédiaire allant du jaune citron au marron. Ces pigments sont des poudres colorées qui ont une longue durée de vie et une excellente résistance aux agressions chimiques et aux températures élevées.

Ces composés inorganiques stables sont utilisés comme agent de coloration, pour donner des couleurs allant du jaune, orange, rouge jusqu'au marron, à grande échelle dans les matières plastiques (gilets de sauvetage, casques de chantier, téléphones, tuyaux de gaz, câbles électriques,), dans les verres et les céramiques, dans le papier, l'encre et dans les peintures. Le jaune des tournesols de Van Gogh est donné par le CdS.

Stabilisants à base de cadmium

Les stabilisants à base de cadmium sont utilisés pour ralentir les processus de dégradation pouvant survenir dans les plastiques et particulièrement le polychlorure de vinyle (PVC) exposés à l'air, à la chaleur ou à la lumière pendant un certain temps.

Ces stabilisants sont des mélanges de baryum, de mercure et des sels organiques de cadmium, incorporés aux PVC pendant l'étape de fabrication ce qui permet de travailler à des températures élevées et d'augmenter la durée de vie du polymère.

Les stabilisants baryum/cadmium contiennent environ 1 à 15 % de cadmium et constituent 0,5 à 2,5 % du composé en PVC. On les retrouve dans les cadres rigides pour fenêtres et portes, les canalisations d'eau et les isolations électriques.

Revêtements anti-corrosion à base de cadmium

Les revêtements à base de cadmium pour l'acier, la fonte, les alliages de cuivre et d'aluminium sont excellents pour résister à la corrosion des environnements alcalins et les milieux marins.

Le cadmiage est généralement réalisé par électrolyse mais la pulvérisation est possible.

Ces revêtements au cadmium ont une large application dans les garnitures de freins, dans le matériel de mines, l'électronique, la construction navale et les appareils électroménagers (machines à laver) ainsi que dans l'industrie automobile.

Alliages à base de cadmium

Le cadmium est additionné à de nombreux métaux comme le zinc, le cuivre, le plomb, l'étain, l'argent et l'or afin de former des alliages ayant des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications commerciales.

En effet, le cadmium est un constituant de nombreux alliages : à bas point de fusion (fusibles électriques, bouchons de sécurité, extincteurs automatiques) ; antifriction (roulements à billes spéciaux), à haute conductibilité (câbles électriques) ; pour le soudage ou le brasage ; modérateurs de neutrons (barres pour réacteurs nucléaires); bijoux.

Autres utilisations du cadmium

Il existe d'autres applications où le cadmium est utilisé mais dans des proportions minimales comparées aux utilisations précédemment citées. Cependant, ces domaines nécessitent une technologie considérable et présentent une importance sociale évidente. A titre d'exemple, on retrouve le cadmium dans les substances luminescentes pour téléviseurs, dans les cellules photoconductives des appareils photos et les systèmes photo-électrographiques des photocopieurs, dans les instruments à rayons X et l'imagerie infrarouge.

Enfin, le cadmium est utilisé comme catalyseur pour la synthèse organique d'une large variété de produits de l'industrie pharmaceutique, cosmétique et alimentaire....etc.

Les usages du cadmium et de ces composés sont sévèrement réglementés vu leurs effets nocifs sur l'homme et sur l'environnement. Le décret du 27 juillet 1994 restreint notamment l'emploi du cadmium et de ses composés pour colorer les matières plastiques et les peintures, stabiliser les polymères et copolymères du chlorure de vinyle et pour le cadmiage des métaux.

Les principaux pays consommateurs de cadmium sont le Japon (6527 t), la Belgique (2944 t), La France (1860 t) et les Etats-Unis (1700 t). Cette consommation de

cadmium correspond à près de 70 % du métal consommé cette dernière décennie qui se répartie de la façon suivante :

Secteur	Taux
Accumulateurs Ni-Cd	70 %
Pigments	13 %
Revêtements	8 %
Stabilisants	7 %
Alliages et autres	2 %

Tableau 11 : Les principaux usages du cadmium [Cadmium Organization 2001].

IV.5 Les sources de Cadmium dans l'environnement

IV.5.1 Les sources naturelles de cadmium

Le cadmium est un élément naturellement présent dans la croûte terrestre mais en faible quantité, les sols présentent des taux élevés, contrairement à l'air et l'eau de mer dans lesquels il n'est présent qu'à l'état de traces [Véron 1990] comme l'indique le tableau suivant :

Compartiment	Concentration
Atmosphère	0,1 à 5 ng/m ³
Croûte terrestre	0,1 à 0,5 µg/g
Sédiment marin	~ 1µg/g
Eau de mer	~ 0,1µg/g

Tableau 12 : Taux naturels de cadmium dans l'environnement [Cadmium Organization 2001].

Le taux moyen de cadmium dans la croûte terrestre est estimé entre 0,1 à 0,5 µg/g mais des taux plus élevés de l'ordre de 500 µg/g peuvent s'accumuler dans les roches sédimentaires et dans les phosphates marins [Cook 1995, WHO 1992]. Des phénomènes comme l'érosion des roches participent au transport d'une grande quantité de cadmium des rivières vers les océans. Cette quantité de cadmium a été récemment estimée à 15 10³ tonnes [OCDE 1994,WHO 1992]. L'activité volcanique est également considérée comme une source naturelle majeure de cadmium libéré dans l'atmosphère à raison de 820 tonnes par an [OCDE 1994,WHO 1992, Nriagu 1989]. Autre source possible pour ce métal lourd, les feux de forêt qui génèrent une pollution naturelle de l'ordre de 1 à 70 tonnes de cadmium par an [Nriagu 1980].

IV.5.2 Les sources anthropiques de cadmium

L'essentiel des émissions atmosphériques de cadmium résulte de l'activité humaine. Elles concernent la production, la transformation et l'utilisation du cadmium mais aussi les déchets, les rebuts de fabrication, décharge contrôlée ou non et l'incinération des produits contenant le cadmium.

IV.5.2 .1 L'industrie du zinc et extraction du cadmium

Le cadmium est présent dans les résidus de zinc à des taux variant de 0,14 à 1,5 %, or le cadmium est relativement volatil. Ainsi les valeurs rencontrées autour d'un centre d'extraction ou de production du zinc et du cadmium peuvent être vingt fois supérieures à une distance d'un kilomètre et trois fois à quatre kilomètres.

La quantité de cadmium rejetée dans l'atmosphère par l'industrie du zinc est de l'ordre de $4,6 \cdot 10^3$ tonnes par an [Nriagu 1989].

IV.5.2 .2 Les industries de transformation utilisatrices de cadmium

Les industries de transformation et d'utilisation du cadmium sont nombreuses, le tableau rassemble ces différents secteurs tout en indiquant leur consommation et les rejets qu'entraîne chaque unité.

Unité	Consommation (tonne/an)	Rejets (tonne/an)
Revêtement et traitement de surface des métaux	200	3
Fabrication des accumulateurs Ni-Cd	400	3
Pigments pour céramique, matières plastiques et peintures	300	0,2
Stabilisants et pigments pour matières plastiques	100	0,2
Alliages pour soudure ou amalgame	90	

Tableau 13 : Les industries de transformation et utilisatrices de cadmium, leur consommation et rejets [ALMERAS 1994].

IV.5.2 .3 Autres sources de dispersion indirecte du cadmium

La combustion du charbon et du fuel

Du fait de la présence de cadmium dans les combustibles fossiles, il est libéré dans l'atmosphère au moment de la combustion. Ainsi le gas-oil émet 0.35 g pour 100

litres brûlés. La quantité totale de cadmium émise par ces combustibles est de l'ordre de 12 tonnes par an.

L'incinération des déchets

Comme le cadmium est largement utilisé dans l'industrie comme pigment, stabilisant ou revêtement, il existe plusieurs sources de cadmium dans les déchets. A titre d'exemple le cadmium présent dans les matières plastiques se trouve rejeté dans l'atmosphère lors de l'incinération de ces produits.

Mais il existe une multitude de produits comme l'acier, le fer, le gypse, le ciment, les métaux non ferreux (Zn, Pb, Cu) et leurs alliages ainsi que la biomasse qui peuvent contenir naturellement du cadmium et qui constitue de ce fait une source supplémentaire de cadmium dans l'atmosphère.

Les rejets de cadmium issus de l'incinération des déchets à travers le monde sont en moyenne de 730 tonnes par an [Nriagu 1988].

D'après les résultats de la campagne française de caractérisation des ordures ménagères menée par l'ADEME en 1993, la teneur en cadmium des ordures ménagères a pu être estimée à environ 16 mg/kg de déchet sec, dont 73 % proviendraient des accumulateurs Ni/Cd le reste se répartit entre des plastiques (10 %) et des métaux (3 %) [ADEME 1996].

L'épandage des boues de station d'épuration

La teneur en cadmium de ces boues est liée aux rejets dans les eaux usées de certaines activités utilisatrices de cadmium. Elles représentent près de 36 tonnes de cadmium par an rejeté au niveau des terres agricoles.

L'utilisation de phosphates naturels en agriculture

Le taux de cadmium dans les phosphates naturels varie suivant leur pays d'origine. Actuellement, Les Etats Unis et le Maroc couvrent près de 70 % des importations de phosphates naturels de la CE, dont la plus grande partie est pour la fabrication d'engrais, avec des phosphates contenant près de 120 mg de cadmium par kg de phosphates. Le Sénégal et le Togo couvrent environ 10 % de ces importations et leurs phosphates ont la teneur en cadmium la plus élevée 172 à 234 mg par kg de phosphates naturels. Il existe d'autres gisements exploités en ex URSS et l'Afrique du sud qui ont des phosphates à faible teneur en cadmium (3 mg par kg).

Pour le moment aucune limite n'a encore été imposée, en France, pour la teneur de cadmium dans les engrais, mais cela n'est pas exclu, puisque des limites ont été fixées pour les boues d'épuration et les rejets industriels dans l'atmosphère.

Ces produits phosphatés utilisés dans l'agriculture contribuent à la pollution atmosphérique à raison de 280 tonnes de cadmium par an [Nriagu 1989].

IV. 6 Comportement du cadmium dans l'environnement

Les sources de contamination par le cadmium d'origine humaine sont nombreuses, à celles-ci il convient d'ajouter les contaminations provenant de l'érosion, du volcanisme et de la sédimentation à la faveur des précipitations de particules émises par les foyers de contamination. Ces émissions de cadmium vont atteindre les trois principaux compartiments de l'environnement : l'air, l'eau et le sol. De plus, il peut y avoir des transferts considérables entre ces compartiments, les émissions dans l'air sont considérées comme très mobiles par rapport à celles dans l'eau qui à leur tour sont plus mobiles que le cadmium dans le sol.

Des études récentes admettent que la majorité (80 % à 90 %) du cadmium émis se retrouve dans les sols et seuls 10 % à 20 % des émissions anthropiques se répartissent entre l'eau et l'air.

IV.6.1 Le cadmium dans le sol

La contamination des sols provient le plus souvent de produits naturels utilisés comme engrais, tels que les boues d'épuration, les composts à base de déchets ménagers ou agro-industriels, ou encore les engrais d'origine animale.

Selon diverses études, ces sources représentent près de 50 à 70 % du cadmium pénétrant dans le sol. Une certaine quantité, beaucoup plus difficile à évaluer, pénètre dans le sol par l'eau contaminée ou les précipitations atmosphériques (pluies ou poussières souillées), les apports dus aux engrais artificiels contenant du cadmium étant, selon des estimations, de l'ordre de 10 à 25 %.

La capacité de rétention des sols face au cadmium dépend de son pH, de sa fraction organique, des autres métaux présents dans le sol comme le zinc et le calcium ainsi que les conditions environnementales telles que la température, l'humidité du sol et d'autres facteurs qui affectent l'activité microbienne.

Le tableau présente les taux naturels de cadmium que l'on retrouve dans les sols [Cook et Morrow 1995] :

Source	Concentration (µg/g)
<i>Croûte terrestre</i>	0,1 à 0,5
Roches sédimentaires	0,1 à 25
<i>Minerais de zinc</i>	200 à 14000
<i>Minerais de plomb et de cuivre</i>	500
Matière première du ciment	0,1 à 5
<i>Matières premières du fer et de l'acier</i>	2
Combustible fossile	0,5 à 1,5
<i>Engrais phosphatés</i>	10 à 200

Tableau 14 : Taux naturels de cadmium dans les sols.

Les principaux composés à base de cadmium retrouvés dans le sol sont $Cd_3(PO)_4$, $CdCO_3$ et $Cd(OH)_2$ [Crisanto et Lorenzo 1993]. Dans la mesure où ces composés sont adsorbés sur les particules organiques du sol, le transport du cadmium par lessivage est pratiquement nul.

Lorsque le pH du sol est égal à 6,5, la disponibilité du cadmium est au plus bas, mais sa fixation par les plantes augmente à mesure que le pH du sol diminue. Depuis quelques années, les pluies acides augmentent la mobilité et donc la disponibilité du cadmium dans le sol et causent ainsi une augmentation de la concentration du cadmium dans les produits agricoles [Schumacher 1990].

Les sols non contaminés ont une concentration en cadmium comprise entre 0 et 1 mg/kg de poids sec, alors que les sols dits très fortement contaminés ont une concentration supérieure à 50 mg/kg de poids sec.

Selon des études récentes effectuées dans les pays de la communauté européenne, il a été constaté que les sols les plus contaminés sont les sols agricoles du fait de l'utilisation des moyens de fertilisation (tableau 15).

Origine	Pollution (tonne/an)
Engrais phosphatés	263
Redéposition des poussières	168
Eau	62
Boues d'épandage	52
Total	545

Tableau 15 : Pollution des sols agricoles par le cadmium dans les pays de l'Union Européenne [ALMERAS 1994].

La zone la plus étudiée en Europe est celle de Shipham au Royaume Uni où de fortes concentrations de cadmium ont été retrouvées dans le sol, ces concentrations sont cent fois supérieure à celle des villages environnants. Shipham a été le centre d'une mine de zinc entre le milieu du 17^{ème} siècle et le milieu du 19^{ème} siècle, date à laquelle la mine a cessé d'être exploitée [Jensen et Bro-Rasmussen 1992].

Mais le cas le plus célèbre de la contamination des sols par le cadmium s'est produit dans la région de Fuchu dans le bassin de la rivière Zintzu au Japon. Une mine produisant du zinc avait déversé ses déchets dans le réseau fluvial qui irriguait des champs de riz provoquant chez la population une maladie osseuse appelée itaï-itaï (aïe-aïe !) [Kasuya 1992].

IV.6.2 Le cadmium dans l'eau

Le cadmium est un métal lourd faisant partie des constituants naturels des eaux de surface et des eaux souterraines mais qui existe en très faibles quantités associé à des hydroxydes, des chlorures, des sulfates ou des acides organiques.

La contamination de l'eau concerne d'une part l'eau de mer et des rivières dans laquelle les poissons et les fruits de mer absorbent le cadmium et d'autre part l'eau potable consommée par la population.

Les principales sources de contamination de l'eau par le cadmium sont les opérations industrielles comme la sidérurgie, la métallurgie, le cadmiage et le raffinage du zinc, ainsi que les engrais phosphatés employés dans l'agriculture, comme l'indique le tableau 16.

Origine	Pollution (tonne/an)
Sidérurgie et métallurgie	42
Fabrication des engrais phosphatés	30
Fabrication des pigments	21
Cadmiage	20
Raffinage de zinc	17
Total.	124

Tableau 16 : Pollution de l'eau par le cadmium dans les pays de l'Union Européenne.

En milieu aquatique, deux tiers à trois quarts du cadmium sont absorbés sur les matières en suspension mais sous l'action d'agents complexants, il peut être remobilisé à partir des sédiments [DVGW 1988]. Dans ce milieu aquatique, le cadmium existe sous différentes formes :

- le cadmium dissous : à un pH égal à 8 la forme ionisée Cd^{2+} est dominante, à un pH élevé il est précipité sous forme de carbonate. Lorsque la salinité augmente les formes prédominantes sont des complexes chlorés ($CdCl^+$, $CdCl_2$). Il peut être aussi complexé par l'acide nitriloacétique.
- le cadmium lié à des colloïdes : la précipitation de $CdCO_3$ ou de complexes organiques peut créer des composés colloïdaux, spécialement dans une eau calcaire.
- le cadmium lié à des particules : le cadmium peut être adsorbé sur des particules en suspension telles que limon, hydroxyde de fer ou de manganèse. Il peut aussi être incorporé dans des phytoplanctons [Jensen 1992].

La majorité des particules en suspension va sédimenter, le cadmium peut alors être relargué, particulièrement lorsque les matières organiques sont dégradées en aérobie [Jensen 1992]. Les organismes aquatiques accumulent le cadmium seulement sous la forme libre ionisée Cd^{2+} il n'existe aucune bioaccumulation de cadmium sous forme de complexes chlorés par les organismes d'eau de mer.

De ce fait, le cadmium est considéré être plus toxique dans l'eau douce que dans l'eau de mer, incluant une bioaccumulation importante dans les micro-organismes d'eau douce [Jensen 1992], et la toxicité du cadmium semble apparaître à des concentrations de 5 µg/L d'eau douce chez les espèces les plus sensibles [Veron 1990].

Les concentrations trouvées dans les rivières sont relativement faibles car la majeure partie du cadmium est liée à des particules et se trouve dans les sédiments. Les estuaires présentant des concentrations de cadmium plus importantes que les rivières correspondantes, ceci est dû au fait qu'il existe une relation entre la quantité de cadmium dissous et la salinité du milieu. De plus dans la rivière, de 10 à 40 % du cadmium est sous forme dissoute alors que l'estuaire 40 à 70 % du cadmium est sous forme dissoute, ce pourcentage varie avec le contenu particulaire du milieu.

Selon des études récentes, les eaux de rivière transportent le cadmium sur des distances considérables allant jusqu'à 50 km de la source de pollution et ces eaux polluées participent à leur tour à la contamination des sols lors des crues ou lors de l'irrigation des terres agricoles.

Dans les eaux océaniques comme l'Atlantique Nord, les concentrations en cadmium sont basses, avec des concentrations plus élevées dans les zones côtières adjacentes d'un estuaire pollué où les concentrations en cadmium peuvent être de plusieurs centaines de ng/L représentant un apport important en cadmium pour ces zones.

La concentration de cadmium dans les eaux de surface varie selon la nature des eaux. Ainsi dans les océans, la concentration moyenne en cadmium est de l'ordre de 10 à 100 ng/L [Elinder 1988], par contre les eaux de pluies, les eaux de rivières et les eaux en sites urbains et industriels peuvent contenir entre 10 et 4000 ng/L.

Dans l'eau potable, le cadmium provient des décharges et rejets industriels et de la corrosion des conduites galvanisées. Cette contamination de l'eau potable peut paraître négligeable envisagée ponctuellement, elle peut devenir appréciable si on la rapporte au bilan annuel de la consommation moyenne par habitant [Veron 1990].

IV.6.3 Le cadmium dans l'air

Les émissions atmosphériques de cadmium ont été estimées par l'IARC en 1993 à près de 8 mille tonnes, seulement 5 % de cette pollution sont d'origine naturelle dont la principale source est l'activité volcanique et les 95 % sont de source anthropique issus de l'activité industrielle.

La production des métaux non ferreux contribue avec 73% des émissions anthropogéniques correspondant à la production du zinc (40%), la production du cuivre (20%), la production du plomb (5%) et la production secondaire de métaux non ferreux (8%). L'incinération des déchets génère 20% des émissions anthropogéniques. Les 7% restants sont dû à la production du fer et de l'acier, les applications industrielles du cadmium (revêtements, pigments, alliages et batteries), la combustion du bois et du charbon, les fertilisants phosphatés, et en fin le transport routier.

Le tableau (16) donne une estimation des émissions atmosphériques de cadmium dans les pays de l'union européenne et dans le monde [IARC 1993].

Origine	Pollution (tonne/an)	Pollution (tonne/an)
	Union Européenne	Monde
Source naturelle	20	800
Production Minière		0,6-3
Production du zinc et cadmium	120	920-4600
Production du cuivre	6	1700-3400
Production du plomb	7	39-195
Production secondaire		2,3-3,6
Production de fer et d'acier	34	28-284
Combustion du Charbon	6	176-882
Combustion du pétrole	0,5	41-246
Incinération des ordures	31	56-1400
Incinération des boues	2	3-36
Production des fertilisants phosphatés		68-274
Production des ciments		8,9-534
Combustion du bois		60-180
Total	226,5	3900-12800

Tableau 17 : Pollution de l'air par le cadmium dans les pays de l'Union Européenne et le monde.

Les industries des métaux non ferreux sont responsables de la fraction la plus importante de cadmium émis mais les incinérateurs apportent une contribution significative dans la concentration en cadmium de l'air ambiant. Ainsi les taux d'émission de cadmium des incinérateurs en Europe, au Canada et aux Etats Unis sont compris entre 20 et 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les incinérateurs traditionnels et entre 10 et 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les incinérateurs modernes [IARC 1993].

Selon une récente étude du CITEPA, les émissions de cadmium en France proviennent du traitement des déchets par incinération, et des procédés industriels tels que la métallurgie des métaux ferreux et non-ferreux. La combustion à partir des combustibles minéraux solides, du fioul lourd et surtout de la biomasse engendre une part significative des rejets.

Les émissions totales de cadmium dans l'air ont été estimées à près de 13,8 tonnes en 1997, ces émissions sont relativement stables au cours des années et ne devraient pas connaître de fortes évolutions à court terme [CITEPA 1999].

Selon cette même étude, les secteurs prépondérants sont les suivants :

Industrie manufacturière (y compris traitement des déchets)	86 %
Résidentiel/ tertiaire	12 %
Transformation d'énergie	1 %

Les concentrations de cadmium dans l'air sont variables et fonction du lieu de prélèvement. En général, nous pouvons distinguer les trois catégories suivantes :

IV.6.3.1 Cadmium dans l'air ambiant

Les concentrations de cadmium les plus basses sont mesurées là où l'activité humaine est peu polluante et là où la circulation automobile est peu importante.

Les teneurs moyennes annuelles en cadmium, mesurées en Europe, sont comprises entre [PERDRIX 2000] :

- 0,1 – 0,4 ng/m³ pour les stations de mesure rurales ;
- 0,2 – 2 ng/m³ pour les stations urbaines (de fond et de trafic) ;
- 2 – 20 ng/m³ pour les stations influencées par des émissions industrielles.

En France, une étude récente montre que les teneurs moyennes en cadmium dans l'air ambiant de quelques "sites-pilotes" urbains, sont de l'ordre de 0,1 – 2 ng/m³. Ces valeurs sont cohérentes avec les moyennes annuelles [Mathé 1999].

Le cadmium dans l'air ambiant est présent essentiellement sous forme particulaire, de taille submicronique (<1 µm). Il est, en effet, très volatil lorsqu'il est chauffé au-dessus de 400 °C (cas en métallurgie, combustion, incinération de déchets). Il existe sous plusieurs formes, dont les plus courantes sont le cadmium élémentaire, les sulfures et sulfates, les oxydes, les hydroxydes et les chlorures [Perdrix 2000].

Par application d'un schéma d'extraction chimiques séquentielles sur un échantillon certifié de particules atmosphériques fournies par le National Institute of Standards and Technology, il a été montré que les particules urbaines contiennent une majorité (64%) d'oxydes de cadmium.

IV.6.3.2 Cadmium dans l'air des ateliers de travail

Des concentrations élevées de cadmium peuvent être rencontrées dans les ateliers de travail où le cadmium est manipulé, cependant ces concentrations sont contrôlées régulièrement depuis les quatre dernières décennies. Les concentrations dans l'air initialement comprises entre 100 et 200 ng/m³ sont actuellement réduites entre 2 et 50 ng/m³ de façon à limiter les effets nocifs du cadmium sur la santé des travailleurs [ACGIH 1996].

IV.6.3.3 Cadmium dans les locaux de travail et les habitations

Les concentrations en cadmium trouvées dans les lieux d'habitation et de travail sont donc basses à condition que ces lieux ne soient pas exposés à une pollution industrielle ou aux fumées de tabac, auquel cas les concentrations peuvent être très élevées.

Dans l'air des maisons, les concentrations en cadmium sont souvent comprises entre 0,9 et 2,5 ng/m³ [Vahter 1991].

Dans les locaux scolaires à Marseille, des teneurs moyennes ont été trouvées de l'ordre de 4,5 ng/m³ contre 6,7 ng/m³ à l'extérieur. Ces concentrations sont dues très vraisemblablement à une usine voisine de l'école où du cadmium est ponctuellement utilisé [Grimaldi 1992].

Dans un amphi théâtre, les teneurs en cadmium à l'intérieur ont été, certains jours, jusqu'à vingt fois plus forte qu'à l'extérieur : cette pollution serait due à la fumée de cigarettes des étudiants. En effet les feuilles de tabac ont la propriété d'accumuler le cadmium et le seul fait de fumer une cigarette peut apporter entre 500 et 2000 ng de cadmium dans l'atmosphère et presque 10 % de cette quantité est inhalée par la personne qui fume cette cigarette [WHO 1992].

Ces trois modes de pollution atmosphérique contribuent à l'exposition des humains au cadmium ce qui peut nuire à leur santé mais les niveaux d'exposition et les mécanismes de transfert du cadmium varie selon la catégorie de pollution. Dans les ateliers de travail et les locaux, le cadmium est transféré directement vers les personnes alors que le cadmium qui se trouve dans l'air ambiant va d'abord contaminer l'eau et les sols et pourra être transféré vers les plantes et les animaux puis vers les humains via la chaîne alimentaire.

IV.6.4. Le cadmium dans la chaîne alimentaire

Environ les deux tiers du cadmium absorbé par l'organisme proviennent des denrées d'origine végétale et un tiers d'aliments d'origine animale.

En effet les végétaux absorbent le cadmium du sol par le biais des racines et des dépôts résultant de la pollution atmosphérique par l'intermédiaire des feuilles. Il a été démontré que 20 à 60 % du cadmium total contenu dans la plante proviennent des dépôts atmosphériques.

Le cadmium se trouve en majorité associé aux tissus des racines et des feuilles et de la tige, le passage au niveau des fruits et des graines reste modéré.

Les légumes comme la salade, le chou, les épinards, la pomme de terre et les graminées (Avoine, blé, maïs) présentent des taux élevés de cadmium compris entre 30 et 150 ng/kg. Les champignons peuvent également accumuler des quantités importantes de cadmium lorsqu'ils sont cultivés sur des substrats contaminés comme le compost urbain. Par contre, les fruits et les jus de fruit contiennent des concentrations basses en cadmium.

En général, les viandes et les poissons présentent des taux faibles de cadmium de l'ordre de 5 à 40 ng/kg, mais ces animaux peuvent se contaminer par la nourriture. C'est le cas des animaux qui broutent sur des champs contaminés par le cadmium ou qui consomment des fourrages issus de zones contaminées qui donnent des viandes contenant des concentrations en cadmium élevées. Ce cadmium va s'accumuler dans les abats comme le foie et les reins où des taux élevés de l'ordre de 1000 ng/kg peuvent être relevés.

En ce qui concerne le lait, le fromage et le beurre, ces produits contiennent uniformément de faibles concentrations de cadmium. En effet, les concentrations moyennes en cadmium dans le lait de vache sont généralement inférieures à 5 µg/L [Sherlock 1986]. De même pour les œufs de poule où la teneur en cadmium est de 10 µg/kg et dépasse rarement les 50 µg/kg même si l'alimentation de ces animaux contient des taux élevés en cadmium.

La majorité des animaux aquatiques accumulent le cadmium dans le foie, les glandes digestives et les reins. Les plus grandes concentrations en cadmium sont retrouvées dans les mollusques et les crustacés provenant des zones contaminées. Ces organismes aquatiques peuvent être classés dans l'ordre dégressif suivant concernant l'accumulation du cadmium : algue, mollusque, crustacé, poisson. Mais dans la plupart de ces organismes marins, les tissus musculaires contiennent des quantités négligeables de cadmium.

IV.7. Cycle géochimique du cadmium

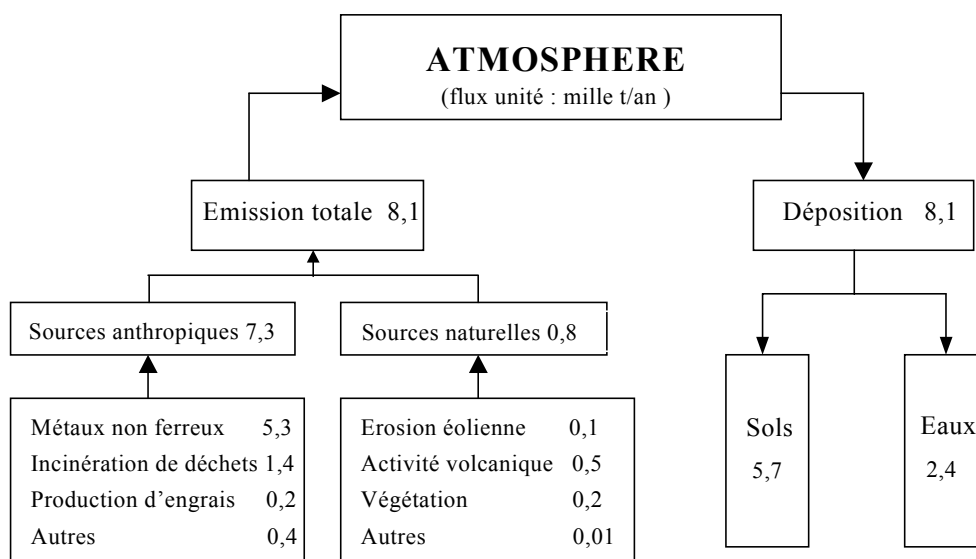


Figure 6 : Portion atmosphérique du cycle du cadmium.

IV. 8. Risques sanitaires liés au cadmium

Plomb, mercure, aluminium... Tous ces métaux sont souvent accusés de nombreux maux. Pourtant, il en est un dont on ne parle pas souvent : le cadmium. On n'a rien su de sa toxicité avant les années cinquante. En 1900, la métallurgie mondiale extrayait 14 tonnes de cadmium par an. Au début des années 80, la production était passée à 20 10³ tonnes. Ce métal a connu un essor foudroyant, grâce à ses propriétés technologiques intéressantes : même si le cadmium est attaqué par des acides, même faibles, c'est un métal anticorrosion. C'est ce qui a décidé les Américains à l'utiliser après la deuxième guerre mondiale pour protéger les récipients métalliques destinés notamment aux réfrigérateurs. Le problème, c'est que les acides organiques contenus dans les jus de fruits ont attaqué le cadmium, qui est passé dans ces boissons et a provoqué des intoxications. Il y a d'ailleurs eu, au même moment, des intoxications alimentaires spectaculaires dans des cantines à Alger (Algérie), à la suite du transfert de vin dans des brocs cadmiés. Tous ces problèmes ont révélé la nocivité potentielle de ce métal.

Mais le cas le plus célèbre reste l'intoxication au cadmium survenue au Japon après la deuxième guerre mondiale suite à la contamination de la rivière Zintzu, qui irriguait les champs de riz, par les rejets d'une mine. Dans le bassin de la rivière, apparaît une nouvelle maladie nommée "Itai-Itai" qui se traduit par des crises douloureuses extrêmement fortes dues à des fractures spontanées des os. Cette maladie toucha particulièrement les femmes de 40 ans, ayant donné naissance à beaucoup d'enfants, et souffrant d'une carence en calcium et en phosphore due à un régime alimentaire déficient pendant la guerre.

Par ailleurs, une étude effectuée au Royaume-Uni sur un village situé près d'une mine abandonnée "Shipham", où la concentration de cadmium dans le sol était cent fois supérieure à celles des villages environnants, n'apporta chez les habitants aucune preuve d'une incidence sur la santé pouvant être attribuée à une contamination du sol par le cadmium. Par conséquent, même s'il existe des cas où l'intoxication au cadmium est prouvée, ils se limitent dans une grande mesure à des situations très spécifiques ou aux travailleurs de l'industrie du cadmium, où une exposition prolongée et intensive est la norme.

IV. 8.1. Sources de contamination par le cadmium

Le cadmium étant, comme le plomb et le mercure, un métal lourd, son accumulation dans l'organisme suscite de vives inquiétudes. Le cadmium est présent en quantités minimales dans le sol, l'air et l'eau mais l'absorption humaine a augmenté depuis plusieurs décennies.

Le cadmium pénètre dans le corps par les poumons ou par les voies digestives. Dans le premier cas, l'organisme retient 50 % du cadmium, dans le deuxième cas, 5%. Autrement dit, la dose de cadmium absorbé par l'homme risque d'augmenter lorsqu'il respire, fume, mange ou boit.

Ainsi, il existe trois sources de contamination de la population par le cadmium : l'air ambiant, l'alimentation, le tabagisme.

Le cadmium dans l'air ambiant est surtout un problème pour les travailleurs de certaines industries. Mais le tabagisme et l'alimentation sont des sources importantes d'exposition pour la population générale [Arschibald 1991 et Vahter 1991].

Le cadmium ingéré par l'homme provient principalement des plantes cultivées sur terres agricoles contaminées par le cadmium soit directement par la consommation de ces plantes ou indirectement par les animaux qui ont consommé ces végétaux. Les quantités ingérées par la nourriture sont très variables, elles sont fonction du pays, de la concentration en cadmium dans les aliments et du régime alimentaire.

Gala et Gorchev rapportent les données recueillies lors du programme sur le suivi de la contamination de l'alimentation mis en place par l'Organisation Mondiale de la Santé et l'Organisation de l'Agriculture et de l'Alimentation en 1993 :

Produits	Concentration en cadmium (mg/kg)
Céréales	0,030
Racines et tubercules	0,020
Fruits	0,003
Végétaux	0,009
Viande	0,006
Lait	0,002
Poisson	0,020
Fruits de mer	0,200
Abats	0,300
Epices et herbes	0,006
Autres Aliments	0,002

Tableau 18 : taux moyens de cadmium présents dans l'alimentation.

Il est à noter que 98 % du cadmium d'origine alimentaire est apporté par la consommation des produits à base de céréales, des légumes frais, des boissons autres que l'eau, des beurres, des oeufs, des fromages et des viandes, et seulement 1 % du cadmium provient des poissons et fruits de mer et 1 % de l'eau de boisson [Van Assche 1998].

Le risque de contamination par le cadmium paraît négligeable au niveau des conserves en boîtes métalliques. Mais le cadmium peut être apporté par l'utilisation de poteries, céramiques ou de vaisselles décorées avec des pigments à base de sulfate ou de sulfoséléniure de cadmium incomplètement vitrifiées. En effet, les acides faibles des aliments tels la gelée de framboise, les glaces parfumées et les boissons tels le punch et la limonade sont susceptibles de dissoudre une partie et de représenter un apport important de cadmium.

L'utilisation d'articles galvanisés ou de matières plastiques contenant du cadmium dans les systèmes de distribution d'eau (impuretés du cuivre et du zinc dans les soudures) peut entraîner la solubilisation du cadmium lorsqu'une eau douce et légèrement acide a séjourné dans les canalisations [Véron 1990].

La World Health Organisation (WHO) a établi une concentration limite de cadmium à ne pas dépasser dans l'alimentation, ces concentrations sont de l'ordre de 7 µg/kg par semaine ce qui correspond à consommation quotidienne de l'ordre 70 µg de

cadmium pour une personne qui pèse environ 70 kg. Comme le taux d'absorption de cadmium par ingestion est de 5% cela signifie que chaque personne retient près de 0,5 à 1 μg de ce toxique par jour.

Le tabagisme correspond pour la population générale à une source d'exposition importante au cadmium et à une source additionnelle à celle de l'alimentation [Kalcher 1993]. Ainsi, les fumeurs ont des concentrations sanguine et urinaire en cadmium supérieures aux non-fumeurs pour deux raisons majeures : les cigarettes ont des concentrations importantes en cadmium bien supérieures à celle trouvées dans l'alimentation et l'absorption pulmonaire du cadmium inhalé, de l'ordre de 25 à 50 %, est bien supérieure à l'absorption digestive (5 %). Sachant qu'une cigarette contient 1 à 2 μg de cadmium, 7 à 10 % de cette quantité sont inhalés par le fumeur et 38 à 50 % sont rejetés dans l'atmosphère [Salvidar 1991]. De plus, une relation directe existe entre la concentration en cadmium dans le sang des fumeurs et le nombre de cigarettes fumées par jour :

	Concentration de cadmium dans le sang ($\mu\text{g/L}$)	Concentration de cadmium dans l'urine ($\mu\text{g/L}$)
Non fumeur	0,32	0,39
Fumeur		
< 10 cigarettes	0,69	0,85
10 – 20 cigarettes	1,25	1,21
> 20 cigarettes	1,73	1,97
Ex-Fumeur	0,78	0,95

Tableau 19 : Concentration de cadmium dans le sang et l'urine en fonction de la consommation de cigarettes [APOSTOLI 1992].

En moyenne un fumeur absorbe 1 à 3 μg de cadmium par jour, ainsi l'apport en cadmium par le tabac est équivalent à celui de l'alimentation [Veron 1990].

Fumer une cigarette peut apporter entre 200 et 2000 ng de cadmium dans l'atmosphère, sachant qu'au moins 70 % du cadmium présent dans cette ambiance enfumée sont absorbés sur des particules de diamètre inférieur à 1,8 μm , celles-ci pouvant pénétrer dans les parties les plus profondes des poumons. L'apport en cadmium pour une personne, qui ne fume pas, respirant dans une ambiance de fumeur n'est donc pas négligeable.

Dans les années 1960, les concentrations de cadmium dans l'air étaient très élevées de l'ordre de 1 mg/m^3 mais depuis ces concentrations ont largement diminué pour ne plus dépasser les $50 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ [ASTDR 1997].

Considérant les concentrations en cadmium relativement basses dans l'air ambiant, la quantité de cadmium respirée est très basse pour la population générale. En moyenne, cette quantité se situe autour de $0,02 \text{ }\mu\text{g}$ par jour. C'est une quantité faible comparée à la consommation quotidienne apportée par l'alimentation et l'eau, laquelle est de 10 à $25 \text{ }\mu\text{g}$ dans la plupart des pays [OBERDOSTER 1992].

Mais pour une personne vivant dans une zone industrielle les quantités journalières moyennes qui se déposent dans le poumon profond peuvent atteindre les $0,25 \text{ }\mu\text{g}$.

Une étude réalisée par Ikeda en 1992 a permis d'estimer la consommation totale de cadmium par la nourriture, la cigarette et l'air qui sont les trois sources majeures de contamination de la population par ce métal lourd.

Source	Consommation (μg de Cd par jour)	Absorption (μg de Cd par jour)
Alimentation	37 – 44	2–4
Cigarette *	18	1
Air	0,03 – 0,15	<0,1
Total	55,03 – 62,15	3 - 5

Tableau 20 : Consommation et absorption de cadmium [Ikeda 1992].

* Consommation de 15 cigarettes par jour

Du tableau, nous pouvons constater que la quantité de cadmium absorbée est essentiellement fonction de la teneur de cadmium dans le bol alimentaire et l'effet du cadmium dans l'air ambiant sur la quantité absorbée est très faible.

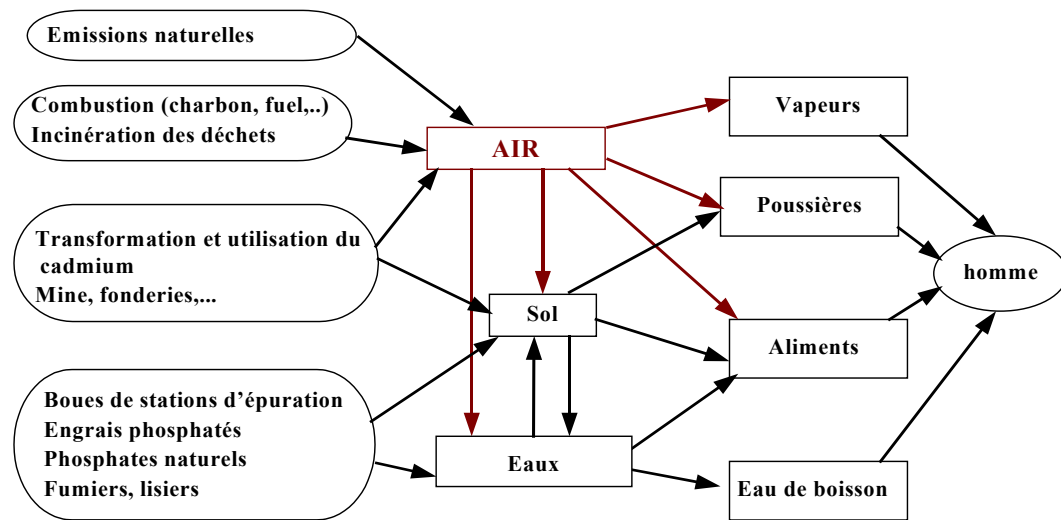


Figure 7 : les voies de contamination de l'homme par le cadmium.

IV.8.2 Toxicocinétique du cadmium

Le cadmium est un élément présent dans notre organisme dès la naissance : on trouve 1 µg de cadmium chez le fœtus. Cette quantité n'est heureusement pas fonction de ce que mange la mère, car le cadmium ne peut franchir la barrière placentaire. Mais à l'âge adulte, la quantité totale de cadmium contenue dans l'organisme passe à 30 ou 40 mg, ce qui correspond à une accumulation ou bio-concentration énorme, de l'ordre de 30 à 40 mille fois plus. En fait chaque fois que nous ingérons du cadmium, nous en stockons une partie : l'élimination ne compense pas les apports.

Comme pour le plomb et le mercure, il existe trois voies de contamination possibles : la voie digestive, la voie respiratoire et la voie cutanée.

L'absorption digestive du cadmium est faible, chez l'homme et chez l'animal, même dans le cas de composés solubles : 3 à 7 % d'après des essais sur volontaires [Elinder 1992].

Etant un élément non essentiel, le cadmium ionique est probablement absorbé passivement au niveau du duodénum du fait du pH acide du contenu gastrique. Néanmoins après une exposition par la nourriture, le cadmium absorbé peut être

complexé à la métallothionéine ou à d'autres constituants alimentaires mais sa bio-disponibilité pour l'absorption intestinale reste très inférieure à celle du cadmium ionique [Andersen 1992].

Divers facteurs (fer, calcium, protéine) peuvent influencer sur cette absorption. En effet, une faible réserve corporelle en fer augmente l'absorption du cadmium jusqu'à un facteur de quatre [Friberg 1988]. Les faibles quantités de calcium contenues dans les aliments stimulent la synthèse de la protéine liant le calcium, laquelle entraîne une augmentation du cadmium absorbé. De plus, un régime pauvre en protéine augmente la quantité de cadmium contenue dans l'organisme et la susceptibilité d'induire une intoxication au cadmium [Ragan 1990].

On ne dispose pas de données mesurées directement chez l'homme dans le cas de l'inhalation, mais d'après des calculs théoriques, on estime à 60 % l'absorption de l'oxyde de cadmium déposé dans les poumons des personnes exposées à ce polluant [Elinder 1988]. D'une façon générale, l'absorption pulmonaire dépend de la dimension des particules et de la solubilité du composé. Ainsi, les particules d'oxyde sont facilement solubles dans les poumons alors que les particules de sulfure de cadmium sont essentiellement évacuées par les macrophages alvéolaires [OBERDORSTER 1992]. Une partie du cadmium inhalé est éliminée dans les selles, cette quantité est évaluée entre 10 et 20 ng par jour dans la plupart des cas [Vahter 1992]. L'absorption cutanée est considérée comme négligeable [Nordberg 1988].

Le cadmium absorbé est transporté par le sang, il est surtout présent dans les erythrocytes (70 %) sous forme liée à l'hémoglobine et son taux y est normalement très faible : inférieur à 1 µg/100 ml chez les sujets non exposés. En cas d'exposition prolongée, ce taux sanguin monte lentement et régulièrement pour atteindre un maximum vers les 50–60 ans mais baisse en fin d'exposition [Apostoli 1992]. La demi-vie du cadmium dans le sang est estimée à 40–80 jours.

Le cadmium est distribué dans les organes où il s'accumule dans le foie, les poumons (surtout chez les fumeurs et les travailleurs exposés), le pancréas, les testicules, la thyroïde, les glandes salivaires, le cœur et les grosses artères [Viala 1988].

Néanmoins, les reins restent le lieu privilégié de l'accumulation du cadmium, puisqu'après une exposition à long terme à des taux relativement bas, environ un

tiers, du cadmium contenu dans l'organisme est retrouvé dans les reins [Friberg 1988]. La demi-vie biologique de ce métal lourd dans l'organisme est très longue de l'ordre de 10 à 30 ans [INRS 1997].

L'accumulation du cadmium dans les ongles et cheveux existe mais elle est minime au regard des autres organes [Nordberg 1992].

IV.8.3 Effets du cadmium

Le cadmium est un toxique cumulatif : l'élimination très lente du produit explique l'évolution progressive des manifestations pathologiques même après l'arrêt de l'exposition. Les principaux organes atteints sont les reins, les poumons et le tissu osseux.

IV.8.3.1 Les effets sur le rein

Le rein est l'organe cible de l'action toxique du cadmium pour une exposition chronique, il donne typiquement des lésions rénales suite à l'accumulation sélective de ce métal dans les tubules rénaux [Nordberg 1992].

La concentration de cadmium dans le cortex rénal est une source d'information sur l'accumulation du cadmium durant une vie et représente la source la plus importante pour l'évaluation de l'exposition à ce métal lourd. Cette concentration augmente avec l'âge, atteignant un maximum vers 50 ans [BEM 1993]. Selon différents auteurs, la concentration critique serait comprise entre 100 et 300 mg/kg dans le cortex rénal mais l'estimation la plus probable est d'environ 200 mg/kg [Nogawa 1992].

Le signe le plus précoce de l'intoxication cadmique est un dysfonctionnement des tubules proximaux, se traduisant par une élévation de l'excrétion urinaire des protéines de faible masse moléculaire telles que la β_2 -microglobuline. Cette protéinurie spécifique peut apparaître après plusieurs années d'exposition à des concentrations de fumées ou de poussières de 0,1 à 0,2 mg de Cd/m³ pendant 5 ans ou 0,05 mg de Cd/m³ pendant 10 ans ; la concentration critique de métal dans le cortex rénal pour ce phénomène est estimée à 0,2–0,4 g Cd/kg d'organe frais. L'évolution de la tubulopathie proximale peut être responsable d'une hyper calciurie (parfois compliquée de lithiase urinaire), d'une glycosurie et d'une aminoacidurie,

réalisant un syndrome de Fanconi. Le dysfonctionnement glomérulaire est rare et généralement discret.

IV.8.3.2 Les effets sur l'os

L'exposition chronique à des niveaux élevés de cadmium dans la nourriture peut causer des désordres osseux, incluant l'ostéoporosis et l'ostéomalacie.

Ces lésions d'ostéomalacie entraînées par les pertes rénales phosphocalciques sont rarement décrites en cas d'exposition professionnelle. Quand elles existent, le tableau est assez typique : douleurs du bassin et des membres inférieurs, avec parfois fractures spontanées au niveau des côtes et mise en évidence aux examens radiologiques d'une déminéralisation diffuse du squelette et surtout de stries localisées habituellement au bassin, col du fémur et omoplates. L'association tubulopathie et ostéomalacie sévère a été observée au Japon (maladie itaï-itaï) lors d'intoxications alimentaires provoquées par la pollution des eaux d'irrigation des cultures.

Les mécanismes d'action du cadmium proposés pour expliquer les effets sur l'os sont au nombre de six :

- l'exposition au cadmium par ingestion : alimentation et eau de boisson, entraîne une interférence directe avec les mécanismes d'absorption du calcium au niveau de l'intestin.
- une diminution des enzymes rénales activant la vitamine D.
- l'interférence avec la stimulation de la parathormone sur la production de la vitamine D dans les cellules rénales.
- L'interférence avec la production de collagène dans les cellules osseuses.
- L'excrétion augmentée de calcium dans l'urine comme le montrent plusieurs études en Belgique.
- L'interférence directe avec l'intégration du calcium dans les cellules osseuses.

Une relation dose-effet indique que les effets sur l'os semblent se développer en parallèle avec les effets du cadmium sur le rein. Mais ces effets sont aussi considérés être des manifestations tardives d'empoisonnement sévères au cadmium [Staessen 1992].

Les études épidémiologiques et cliniques faites au Japon depuis 1962 ont démontré que ces lésions osseuses ne se développent qu'à des taux d'exposition au cadmium très élevés et que les personnes ayant un taux d'absorption faible de calcium ou de vitamine D sont des sujets à risques [Kjellstrom 1992].

Les conditions d'apparition des effets du cadmium sur l'os consécutif à un empoisonnement sévère sont retrouvées essentiellement dans les pays en voie de développement à cause d'une exposition importante par la nourriture, une large population concentrée sur zone polluée, une alimentation de base pauvre en calcium et en vitamine D et de fréquentes grossesses pour les femmes exposées.

IV.8.3.3 Les effets sur l'appareil respiratoire

Les maladies respiratoires obstructives chroniques avec augmentation de la mortalité ont été observées chez des travailleurs exposés à plus de 100 μg de cadmium par m^3 durant plusieurs années. Les concentrations les plus basses dans un environnement de travail à être reliées à des effets sur le tractus respiratoire sont de 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les poussières de cadmium et de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les fumées de cadmium [Nordberg 1992].

Les effets respiratoires chroniques, qui peuvent apparaître après une exposition à long terme à des concentrations faibles, sont généralement une fibrose pulmonaire progressive massive, un emphysème clinique et radiologique et un changement symptomatique du volume pulmonaire. De tels effets apparaissent principalement en milieu industriel et peuvent apparaître dans la population, en particulier chez les fumeurs [Nordberg 1992].

La survenue de cas de rhinite, d'hyposmie et de bronchite chronique est également rapportée.

IV.8.3.4 La cancérogenèse

En 1976, les experts du CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) comme ceux du NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) signalaient que les enquêtes épidémiologiques disponibles suggéraient sans être

concluantes une tendance à l'augmentation de la mortalité par le cancer bronchique et prostatique chez les travailleurs exposés au cadmium.

Plus récemment, une étude de cohorte sur 3025 travailleurs employés d'usines de fabrication d'accumulateurs au nickel-cadmium montre un excès de mortalité par cancer bronchique chez les personnes employées dans les années 1923 à 1946.

Une seconde étude sur 6995 travailleurs d'usines de production du métal, d'alliages, de pigments ou de dérivés divers met en évidence une surmortalité par atteinte bronchique et par cancer pulmonaire. Une troisième étude sur des fondeurs de cadmium va dans le même sens.

Les poumons et la prostate sont les organes cibles les plus fréquemment signalés en ce qui concerne les risques de cancer chez le travailleur exposé et pour la population générale mais les études récentes ne confirment pas les premiers résultats concernant les cancers prostatiques. Un effet du cadmium sur le cancer de la prostate est donc suggéré et il semble dû principalement à la consommation alimentaire. Le fait que le cadmium soit faiblement absorbé par le tractus gastro-intestinal (6 % environ) et qu'il atteigne directement le foie peut expliquer son caractère non cancérigène après ingestion [Collins 1992].

Des études conduites sur des populations vivant près des fonderies ont révélé une augmentation des risques de cancer des poumons probablement due à l'exposition environnementale des métaux, et en particulier au cadmium [Boffeta 1992]. Pour les personnes vivant à proximité d'une usine d'incinération des ordures ménagères, où les concentrations sont de l'ordre de $7,7 \text{ ng/m}^3$, le risque de développer un cancer du poumon dû au cadmium dans l'air ambiant est si bas, de l'ordre de 1 pour 100 000, qu'il peut être classé comme négligeable.

Un autre groupe à risque est celui des fumeurs. Car la consommation d'un paquet de cigarettes par jour correspond à $1,6 \text{ } \mu\text{g}$ de cadmium inhalé. Cette quantité de cadmium est la même que celle déposée dans les poumons d'une personne vivant dans un environnement avec une concentration en cadmium continue dans l'air de 250 ng/m^3 [Oberdöster 1986].

Depuis 1993, l'IARC considère qu'il existe des évidences suffisantes de la cancérogenèse du cadmium et de ses composés chez l'homme. De ce fait, l'IARC a classé le cadmium et ses composés dans le groupe 1, c'est-à-dire dans la liste des composés reconnus cancérogènes chez l'homme.

IV.8.3.5 Les effets cardio-vasculaires et hypertension

Le fait que l'exposition au cadmium puisse être un facteur causal de l'hypertension artérielle chez l'homme est basé principalement sur des expérimentations animales [Stassen 1992]. L'hypothèse selon laquelle l'exposition environnementale au cadmium augmente à la fois la pression sanguine et la fréquence de l'hypertension et d'autres maladies cardio-vasculaires a été analysée lors de l'étude Cadmibel portant sur 2086 patients entre 1985 et 1989 [Lauwerys 1990]. La fréquence de l'hypertension et d'autres maladies cardio-vasculaires n'est pas significativement corrélée avec les concentrations en cadmium dans le sang et l'urine, dans quatre districts belges, deux ayant une exposition environnementale au cadmium basse et deux ayant une exposition importante. De plus, les données disponibles portant sur le système cardio-vasculaire de travailleurs exposés au cadmium, ne fournissent pas de preuve significative de l'effet hypertensif du cadmium [Stassen 1992].

Au contraire, il y a eu un faible excès de mortalité due à des maladies cardio-vasculaires et une élévation significative de la mortalité due à des maladies cérébrovasculaires chez les résidents du village de Shipham (Royaume Uni), pollué par le cadmium mais il est possible que le cadmium puisse entraîner de l'hypertension chez des individus prédisposés [Stassen 1992].

Salvidar et al. (1991) rapportent comme conséquence de l'exposition au cadmium, une forte pression sanguine et une atteinte de la paroi artérielle. Le cadmium serait aussi responsable de cardiomyopathie.

IV.8.3.6 Les effets gastro-intestinaux

L'absorption par l'homme de nourriture ou de boisson contenant des concentrations excédant 15 mg/L entraîne des symptômes gastro-intestinaux aigus avec vomissement, crampes abdominales et diarrhées [Nordberg 1992]. Même si les empoisonnements aigus au cadmium sont graves, leur fréquence est très rare.

IV.8.3.7 Les effets sur la reproduction

Les études dans ce domaine sont très fragmentaires et ne permettent pas une évaluation correcte de l'activité du produit. Des modifications des spermatoocytes ont été signalées chez des travailleurs exposés à de fortes concentrations de fumées d'oxyde. Une étude portant sur 106 femmes exposées professionnellement au cadmium au cours de leur grossesse a mis en évidence une hypertension maternelle, une réduction du poids des enfants à la naissance, des signes de rachitisme et un retard du développement dentaire [Lagerkvist 1992 et Ferry 1993].

IV.8.4. Formes cliniques de l'intoxication au cadmium

IV.8.4.1 Toxicité aiguë

L'ingestion accidentelle de sels minéraux de cadmium est rapidement suivie de troubles digestifs intenses : nausées, vomissements importants, douleurs abdominales, diarrhées ; l'effet puissant peut être observé après une dose unique de 10 mg de cadmium. Ces premiers symptômes sont souvent accompagnés de crampes musculaires et d'une hyper-salivation. A doses élevées, les pertes digestives sont responsables d'une hypo-volémie, de troubles hydroélectriques et de troubles hydrodynamiques qui, associés à un effet toxique direct du cadmium sur les tubules rénaux. Aux doses massives, la mort peut survenir en 24 h dans un tableau de collapsus cardio-vasculaire avec acidose métabolique intense et coagulopathie de consommation.

Par voie respiratoire, une intoxication peut être provoquée par une brève exposition à une forte concentration de vapeurs passée inaperçue des travailleurs (pas d'odeur marquée ni d'effet irritant immédiat), par exemple lors du soudage ou du découpage d'un métal cadmié. Après une période asymptomatique de 4 à 10 h, apparaissent des signes d'irritation des voies respiratoires (toux, douleurs thoraciques, dyspnée), des signes digestifs (nausées, vomissements), accompagnés de frissons, de fièvre, de céphalées et de courbatures. Le tableau peut s'aggraver rapidement vers un œdème aigu pulmonaire susceptible d'entraîner la mort de l'intoxiqué.

IV.8.4.2 Toxicité chronique

L'intoxication chronique professionnelle a été décrite essentiellement chez des sujets exposés à des fumées d'oxyde ou à des poussières respirables de cadmium ou de composés.

Une exposition par inhalation à de bas niveaux cause une diminution de la fonction pulmonaire et l'emphysème, elle risque également d'entraîner des atteintes rénales qui peuvent continuer de progresser même après la cessation de l'exposition.

L'exposition professionnelle au cadmium peut être considérée comme responsable d'une augmentation significative du cancer du poumon. Le CIRC (Centre de recherche International sur le cancer) a déterminé qu'il y a suffisamment de preuves chez l'homme quant à la cancérogénécité du cadmium et de ses composés. Il s'avère également que le cadmium a la capacité de modifier le matériel génétique, en particulier les chromosomes.

D'autres conséquences possibles de cette exposition chronique sont : anémie, décoloration jaunâtre des dents, laryngite, rhinite, ulcération occasionnelle du septum nasal, dommages au nerf olfactif et perte de l'odorat.

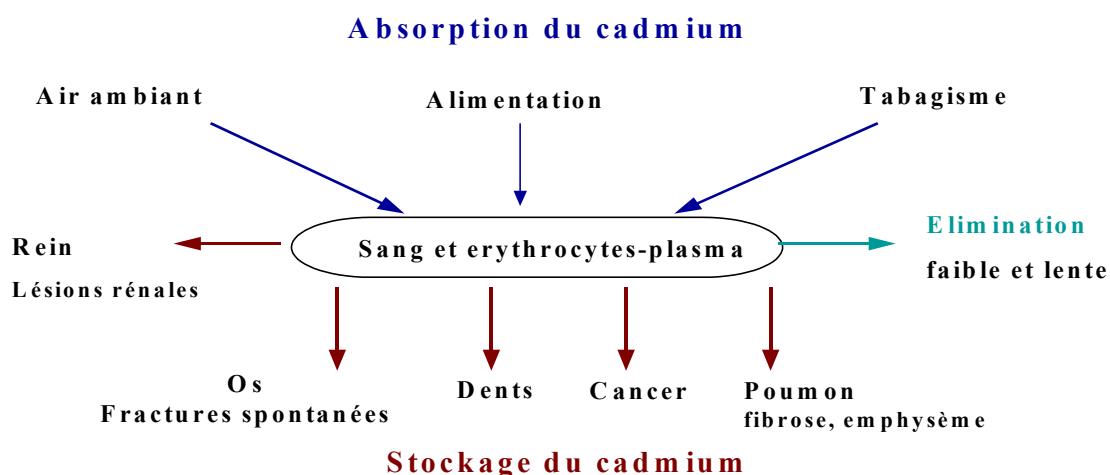


Figure 8 : Toxicité aiguë et chronique pour la population exposée au cadmium

IV.8.5. L'excrétion du cadmium

L'excrétion du cadmium, très lente, est essentiellement urinaire. La concentration urinaire chez des sujets non professionnellement exposés ne dépasse pas 2 à 3 µg/L, elle augmente avec l'âge et elle est bien corrélée chez ces sujets avec la concentration rénale.

Chez les sujets exposés, le rapport entre exposition et excrétion urinaire est complexe :

- à faible exposition, l'excrétion ne serait pas proportionnelle à l'exposition (quantité de cadmium insuffisante pour saturer tous les sites de liaisons).
- à forte exposition, et en absence de lésions rénales, il y aurait, au niveau d'un groupe de sujets, une bonne corrélation entre exposition et excrétion.
- si les fortes expositions entraînent un dysfonctionnement rénal, la concentration urinaire s'élèverait de façon marquée.

L'excrétion fécale de cet élément correspond au cadmium non absorbé par le tractus gastro-intestinal, soit environ 95 % du cadmium ingéré [Nordberg 1988]. Il existe également une faible excrétion par la sueur et la salive.

CHAPITRE II

LEGISLATION, NORMES ET RECOMMANDATIONS

I. INTRODUCTION

La fabrication, l'usage, la manipulation et l'élimination de composés contenant le plomb, le mercure ou le cadmium font l'objet de textes réglementaires nombreux et spécifiques. Nous ne citons que les principales mesures prises en faisant une distinction entre la réglementation par secteur d'activité et par rejets de même que les valeurs moyennes d'exposition (VME). Bien que cet état de l'art ne concerne les émissions de ces métaux que dans une composante de l'environnement qui est l'air, il nous est apparu nécessaire de citer les principaux arrêtés et directives concernant ces métaux en général, parce que souvent ces métaux se trouvant dans les déchets se retrouvent ensuite dans l'air. On peut citer l'exemple de l'incinération des déchets ménagers où ces polluants se retrouvent dans les cendres volantes des gaz de combustion ou tout simplement évaporés, ou encore les thermomètres, qui une fois cassés, le mercure s'évapore facilement dans la nature.

Comme cet état de l'art concerne plus particulièrement la composante air, nous regroupons tout ce qui est émission dans l'air dans un seul paragraphe pour les trois métaux.

II. REGLEMENTATION SUR LE PLOMB

II.1 Réglementation par secteur d'activité

Les carburants

L'utilisation du plomb dans les carburants est réglementée par la directive 98/70/CE du parlement européen et du conseil concernant la qualité de l'essence et des carburants diesel ainsi que l'arrêté du 23 décembre 1999 relatif aux caractéristiques des supercarburants sans plomb.

Les piles et accumulateurs

Le décret n° 99-374 du 12 mai 1999 relatif à la mise sur le marché des piles et accumulateurs et à leur élimination, établit des règles strictes concernant l'utilisation du plomb dans ce type de produits.

Selon ce décret, les accumulateurs et les piles contenant plus de 0,4 % en poids de plomb ne peuvent être incorporés à des appareils qu'à condition de pouvoir être enlevés aisément par l'utilisateur après usage. De plus, la valorisation de ces piles et accumulateurs est préférée aux autres modes d'élimination chaque fois que les conditions techniques et économiques le permettent.

Le secteur Alimentaire

L'arrêté du 19 février 2001 présente les concentrations limites de plomb pouvant être utilisées dans les additifs employés dans la fabrication des denrées alimentaires. En général, ces concentrations ne dépassent pas les 1 mg/kg.

II.2 Normes de rejets

Déchets stabilisés

La teneur maximale admissible en cadmium des déchets stabilisés est fixée par l'arrêté du 18 décembre 1992 à 50 mg de plomb lixivié/kg déchet.

Résidus de l'incinération

Selon l'arrêté du 18 décembre 1992, les suies et cendres non volantes, les poussières et cendres volantes ainsi que les déchets de neutralisation des gaz ou des eaux de lavage des gaz ne doivent pas contenir plus de 2000 mg de plomb lixivié/kg déchet.

Résidus de la métallurgie

Parmi ces résidus nous retrouvons les scories et les crasses issues des procédés de fabrication des métaux qui doivent contenir moins de 1000 mg de plomb lixivié/kg déchet mais en ce qui concerne les poussières de fabrication des aciers alliés, les poussières issues de procédés de fabrication de métaux, les scories et crasses de seconde fusion de métaux par bains de sel et les boues d'usinage, la teneur maximale en plomb est limitée à 500 mg/kg selon le même arrêté du 18 décembre 1992.

Résidus de forage

Ces résidus résultent de l'emploi de fluides de forage à base d'hydrocarbures où la concentration en plomb est limitée à 100 mg de plomb lixivié/kg déchet par le même arrêté que précédemment.

Déchets minéraux de traitement chimique

Comme les oxydes métalliques résiduaire solides hors alcalins, les sels métalliques résiduaire solides hors alcalins, les sels minéraux résiduaire non cyanurés et les catalyseurs usés. Ces résidus doivent contenir un taux de plomb n'excédant pas les 100 mg de plomb lixivié/kg déchet selon l'arrêté du 18 décembre 1992.

Résidus de traitement d'effluents industriels

La teneur limite en plomb dans les boues d'épuration d'effluents industriels et bains de traitement de surface, les résidus de stations d'épuration d'eaux industrielles et les résidus de traitement de sols pollués est de 100 mg de plomb lixivié/kg déchet selon l'arrêté du 18 décembre 1992.

Résidus de l'incinération

Les mâchefers résultant de l'incinération des déchets industriels doivent présenter une concentration en plomb inférieure à 100 mg de plomb/kg déchet selon l'arrêté du 18 décembre 1992.

Résidus de peinture

Les déchets de peintures polymérisés ou solides, les déchets de résines, les déchets de vernis ou de polymères sans phase liquide (à faible teneur en solvant) doivent contenir un taux de plomb inférieur à 100 mg de plomb lixivié/kg déchet selon le même arrêté.

Réfractaires et autres matériaux minéraux usés et souillés

Les réfractaires et matériaux tels que les matériaux souillés au cours des processus de fabrication, les matières premières, rebuts de fabrication et matériels divers souillés non recyclables doivent contenir moins de 500 mg de plomb lixivié/kg déchet selon l'arrêté du 18/12/1992.

Résidus de recyclage d'accumulateurs et de batteries

Selon le même arrêté les résidus d'accumulateurs et de batteries doivent contenir moins de 500 mg de plomb lixivié/kg déchet.

Les rejets d'eaux usées provenant des gaz de combustion

Les rejets d'eaux usées provenant de l'épuration des gaz d'échappement d'une installation d'incinération ou de co-incinération doivent être conformes aux valeurs données par la directive 2000/76/CE du 4 décembre 2000. Cette concentration limite en plomb et ses composés est fixée à 0,5 mg plomb/L.

Eau de boisson

Une recommandation européenne fixe la valeur limite de plomb dans l'eau de boisson à 10 µg/L tandis que l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande une concentration limite de 5 µg/L.

II.3 Valeur limite admise dans l'air ambiant pour le plomb

La directive européenne du 22 avril 1999 fixe une nouvelle valeur limite moyenne sur une année civile pour le plomb dans l'air ambiant, cette valeur de 0,5 µg/m³ correspond au seuil admis par l'OMS.

II.4 Valeur limite admise d'exposition professionnelle pour le plomb

La directive européenne 98/24/CE du 7 avril 1998 fixe la valeur limite pour le plomb dans les locaux de travail à 0,15 mg/m³ sur 8 heures pour limiter les cas de saturnisme et préserver la santé des travailleurs.

Aux Etats-Unis, l'ACGIH a fixé une valeur de 0,05 mg/m³ pour le chromate de plomb, 0,15 mg/m³ pour l'arséniate de plomb et les poussières de plomb. Cette valeur correspond à celle que doivent adopter les états membres de la communauté européenne.

III. REGLEMENTATION SUR LE MERCURE

III.1 Réglementation par secteur d'activité

Métallurgie du chlore

L'activité de la fabrication du chlore par électrolyse de saumures a été encadrée, des 1974, par des textes spécifiques relatifs aux rejets mercuriels :

- Directive du conseil 76/464/CEE du 4 mai 1976 relative aux substances dangereuses.
- Décision 82/460/CEE du 19 juillet 82 sur les valeurs limites de rejets de mercure des usines de chlorure alcalin.
- L'arrêté du 21 novembre 1991, qui reprend les dispositions des directives européennes des 22 mars 1988 et 8 mars 1984, réglemente les rejets de mercure de certaines activités parmi lesquelles l'électrolyse des chlorures alcalins et la fabrication de catalyseurs mercuriels pour la production du chlorure de vinyle.

Il est important de signaler l'effort de la profession des chloriers pour récupérer et traiter les déchets mercuriels ou souillés par du mercure.

Thermomètres

- Un avis du conseil supérieur d'hygiène publique de France (CSHP) a été rendu le 9 novembre 1995. Dans cet avis le conseil recommandait l'interdiction d'utilisation du thermomètre à mercure d'ici à deux ans. Leur remplacement par d'autres instruments de mesure ne pouvant se mettre en place que progressivement dans les établissements de soins. Le conseil recommandait aussi de procéder à la bonne récupération des bris de thermomètres.
- L'arrêté du 24 décembre 1998 interdit la mise sur le marché de thermomètres médicaux à mercure à partir du 1^{er} mars 1999.

Amalgames dentaires

- Depuis le décret du 1^{er} juillet 1986, tout rejet de mercure d'activités industrielles autres que l'électrolyse de chlorure alcalin (réglementé par d'autres textes) doit faire l'objet d'une autorisation préalable de l'autorité compétente de l'état.

- L'arrêté du 30 mars 1998 relatif à l'élimination des déchets d'amalgame issus de cabinets dentaires fixe désormais le cadre au sein duquel ces opérations doivent être réalisées. Ce texte vise les déchets secs et les déchets humides (particules solides évacuées par l'eau du crachoir et de l'aspiration). Il impose (dans un délai de trois ans après parution du décret pour les anciennes unités) la mise en place de séparateurs d'amalgames sur les eaux usées et le nettoyage des canalisations

Piles et accumulateurs

- La directive 91/157/CEE du 18 mars 1991 relative aux piles et accumulateurs contenant certaines matières dangereuses a pour objet le rapprochement des législations des états membres sur la valorisation et l'élimination contrôlée des piles et accumulateurs usagés contenant certaines matières dangereuses.

Sont notamment concernés :

- les piles contenant plus de 25 mg de mercure par élément, à l'exception des piles alcalines au manganèse ;
- les piles alcalines au manganèse contenant plus de 0.025 % de mercure en poids à partir du 18 septembre 1992.
- A partir du 1^{er} janvier 1993 la mise sur le marché est interdite pour :
 - Les piles alcalines au manganèse destinées à un usage prolongé dans les conditions extrêmes (températures inférieures à 0°C ou supérieures à 50°C) contenant plus de 0.05% de mercure en poids.
 - De toute autre pile alcaline au manganèse contenant plus de 0.025% en poids de mercure.
 - Par contre les piles alcalines au manganèse de type « bouton » ne sont pas soumises à cette réglementation.

- La directive 98/101/CE du 22 décembre 1998 modifie la directive 91/157/CEE relative aux piles et accumulateurs contenant certaines substances dangereuses, en interdisant à partir du 1^{er} janvier 2000 la mise sur le marché de piles et accumulateurs mis en circulation à partir du 18 septembre 1992 et contenant plus de 25 mg de mercure par élément et les piles alcalines au manganèse contenant plus de 0.025% en poids de mercure. Les piles de type de « bouton » ou composées d'éléments de type « bouton » ne sont pas concernées par cette interdiction si elles contiennent moins de 2% en poids de mercure.
- La directive 91/157 devrait être remplacée dans les deux ans à venir par une directive actuellement en préparation à Bruxelles imposant la collecte et le recyclage de toutes les piles.
- Au niveau français, un décret transposant la directive 91/157 a été publié au JO du 1^{er} janvier 1998, mais a été abrogé à la suite de la parution du décret 99-374 du 12 mai 1999 relatif à la mise sur le marché des piles et accumulateurs. Concernant les piles et accumulateurs contenant le mercure, les dispositions relatives à la mise en marche sur le marché sont maintenues. Il a été rajouté que les piles contenant plus de 25 mg de mercure par élément ou plus de 0.025% en poids de mercure ne peuvent être incorporées à des appareils qu'à condition de pouvoir être enlevées aisément par l'utilisateur.
- Le décret du 30 décembre 1997 impose la mise en place de filière de recyclage pour les piles et accumulateurs comportant des substances dangereuses.

Les tubes fluorescents et lampes à décharge à haute intensité

- Le décret 97-517 du 15 mai 1997 transpose en droit français la directive européenne 91/689/CEE relative aux déchets dangereux. Le décret classe les fractions collectées séparément de tubes fluorescents usagés et autres déchets contenant du mercure comme déchets dangereux, interdisant ainsi aujourd'hui au titre de la loi 75-633 du 15 juillet 1975, leur stockage dans des installations recevant d'autres catégories de déchets.
- Depuis le 1^{er} janvier 1998, la réglementation française contraint donc le propriétaire ou détenteur de tubes fluorescents usagés ou d'autres lampes

contenant du mercure à suivre une démarche spécifique pour leur élimination : la collecte séparée et le traitement de ces déchets.

III.2 Normes de rejet

Le décret du 18 décembre 1992 définit la teneur maximale de mercure admissible dans les déchets de la façon suivante :

- Déchets stabilisés : 5 mg de mercure maximum par kg de déchet
- Résidus de la métallurgie : 10 mg de mercure maximum par kg de déchet
- Déchets minéraux de traitement chimique : 30 mg de mercure maximum par kg de déchet
- Résidus de l'incinération : 10 mg de mercure maximum par kg de déchet

III.3 Valeur limite admise d'exposition professionnelle pour le mercure

- D'après un article publié par F. Livardjani (1995) sur le dosage du mercure, l'air des régions industrialisées renferme en moyenne 20 à 50 ng de mercure/m³ et en montagne environ 3,9 ng/m³. La teneur moyenne admissible par les hygiénistes dans l'air des ateliers de travail (sans apparition de troubles pour un travail de toute une vie à raison de 40h/semaine et de 8h/j) a été fixée par l'ACGIH (American Conference of Government Industrial Hygienists) à 50 µg/m³, un groupe d'expert de l'OMS (Organisation Mondiale de la santé) a même recommandé, dès 1979 la valeur de 25 µg/m³.
- L'IDLH (Immediately Dangerous to Life and Health) établie pour une exposition de 30 minutes et des effets réversibles sur la santé la valeur de 2 mg/m³ (INERIS 1997).
- La valeur limite admise d'exposition (VME) aux vapeurs de mercure varie selon les pays, elle est de 50 µg/m³ pour les USA, le Royaume Uni et la France, de 10 µg/m³ pour l'ex-URSS et de 1 µg/m³ pour l'Allemagne.

IV. REGLEMENTATION SUR LE CADMIUM

En raison de la toxicité du cadmium et de ses composés et de leur cancérogénicité possible, des mesures très sévères de prévention et de protection de l'environnement et de la santé publique s'imposent. Ainsi, l'extraction, l'utilisation, la manipulation et l'élimination de composés contenant du cadmium font l'objet de textes réglementaires nombreux et spécifiques. Les principales mesures sont les suivantes :

IV.1 Réglementation par secteur d'activité

L'industrie des colorants

Le décret n° 94-647 du 27 juillet 1994 relatif à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi du pentachlorophénol, du cadmium et de leurs composés, ainsi que du dichlorophényl-dichlorotolyl-méthane, du chlorophényl-chlorotolyl et du bromobenzyl-bromotoluène, réglemente l'utilisation du cadmium pour colorer les produits finis fabriqués à partir de chlorure polyvinylique, polyuréthane, polyéthylène basse densité, acétate et acétobutyrate de cellulose et de résine d'époxyde.

La mise sur le marché de ces produits finis colorés au cadmium, quelle que soit leur utilisation ou leur destination finale, est interdite si leur teneur en cadmium, exprimée en cadmium métal, est supérieure à 0.01% en masse de matière plastique. Il en est de même pour les produits à base de polyester, tétraphtalate, polystyrène, polyéthylène, polypropylène et acrylique.

L'industrie des peintures

Selon le même décret, il est interdit d'utiliser le cadmium et ses composés pour colorer les peintures depuis le 31 décembre 1995. Ainsi, la mise sur le marché et l'utilisation des peintures ou de leurs composants n'est plus autorisée si leur teneur en cadmium est supérieure à 0,01 % en masse. Toutefois, si ces peintures ont une haute teneur en zinc, leurs concentrations résiduelles en cadmium métal ne doivent pas dépasser 0,1 % en masse.

L'industrie des stabilisants :

Selon le décret du 27 juillet 1994, il n'est plus possible d'utiliser le cadmium et ses composés pour stabiliser les produits fabriqués à partir de polymère et copolymère de chlorure de vinyle comme les matériaux d'emballage, articles pour bureau, garnitures de meubles, tuyauteries, véhicules, tissus, revêtements sauf lorsque la

concentration en cadmium métal ne dépasse pas les 0,01 % en masse du polymère ou copolymère et ce à compter du 30 juin 1994.

Le cadmiage

Le décret n° 94-647 du 27 juillet 1994 interdit le cadmiage des produits utilisés dans les machines et équipements destinés à la production alimentaire, l'agriculture, la réfrigération, l'imprimerie et les équipements pour la fabrication des accessoires ménagers, de l'ameublement, des installations sanitaires, des installations de chauffage central et conditionnement d'air et ce depuis le 30 juin 1990.

Les piles et accumulateurs

L'utilisation du cadmium dans les piles et accumulateurs est régie par le décret n° 99-1171 du 29 décembre 1999 modifiant le décret du 12 mai 1999 relatif à la mise sur le marché des piles et accumulateurs et à leur élimination.

Sont concernés par ce décret tous les accumulateurs contenant du cadmium et les piles qui contiennent plus de 0,025 % en masse de cadmium.

L'industrie papetière

Les conditions de mise en œuvre, d'utilisation et d'élimination du cadmium lors de la fabrication du papier sont établies par l'arrêté du 3 avril 2000 relatif à l'industrie papetière.

Le secteur alimentaire

Il existe plusieurs textes de loi concernant l'utilisation du cadmium dans le secteur agro-alimentaire :

L'arrêté du 13 juillet 2000 qui modifie l'arrêté du 2 octobre 1997 relatif aux additifs pouvant être employé dans la fabrication des denrées alimentaires destinées à l'alimentation humaine.

le décret n° 92-985 du 9 septembre 1992 concernant la prévention des risques résultant de l'usage de certains produits imitant des denrées alimentaires.

Les emballages

Le décret n° 98-638 du 20 juillet 1998 est relatif à la prise en compte des exigences liées à l'environnement dans la conception des emballages.

IV.2 Normes de rejets

Déchets stabilisés :

La teneur maximale admissible en cadmium des déchets stabilisés est fixée par l'arrêté du 18 décembre 1992 à 25 mg de cadmium lixivié/kg déchet.

Résidus de l'incinération :

Ces résidus comprennent les suies et cendre non volantes, les poussières et cendres volantes ainsi que les déchets de neutralisation des gaz ou des eaux de lavage des gaz où la valeur limite en cadmium est fixée à 100 mg de cadmium/kg déchet selon l'arrêté du 18 décembre 1992.

Résidus de la métallurgie :

selon l'arrêté du 18 décembre 1992, ces résidus englobent les poussières de fabrication des aciers alliés, les poussières issues de procédés de fabrication de métaux, les scories et crasses de seconde fusion de métaux par bains de sel et les boues d'usinage pouvant contenir du cadmium. La valeur limite de cadmium est fixée à 100 mg de cadmium lixivié/kg déchet.

Résidus de forage :

Ces résidus résultent de l'emploi de fluides de forage à base d'hydrocarbures où la concentration en cadmium est limitée à 50 mg de cadmium lixivié/kg déchet par le même arrêté que précédemment.

Déchets minéraux de traitement chimique :

Sont considérés comme déchets minéraux les oxydes métalliques résiduaire solides hors alcalins, les sels métalliques résiduaire solides hors alcalins, les sels minéraux résiduaire non cyanurés et les catalyseurs usés. Ces résidus doivent contenir un taux de cadmium inférieur à 50 mg de cadmium lixivié/kg déchet selon l'arrêté du 18 décembre 1992.

Résidus de traitement d'effluents industriels :

Comme les boues d'épuration d'effluents industriels et bains de traitement de surface, les résidus de stations d'épuration d'eaux industrielles et les résidus de traitement de sols pollués qui doivent contenir moins de 50 mg de cadmium lixivié/kg déchet selon l'arrêté du 18 décembre 1992.

Résidus de l'incinération :

Les mâchefers résultant de l'incinération des déchets industriels doivent présenter une concentration en cadmium inférieure à 50 mg de cadmium lixivié/kg déchet selon l'arrêté du 18 décembre 1992.

Réfractaires et autres matériaux minéraux usés et souillés :

Les réfractaires et matériaux tels que les matériaux souillés au cours des processus de fabrication, les matières premières, rebuts de fabrication et matériels divers souillés non recyclables doivent contenir moins de 100 mg de cadmium lixivié/kg déchet selon l'arrêté du 18/12/1992.

Résidus de recyclage d'accumulateurs et de batteries :

Selon ce dernier arrêté ces résidus doivent contenir moins de 20 mg de cadmium lixivié/kg déchet.

boues :

La directive européenne 86/278 recommande pour les boues issues du traitement des eaux utilisées en agriculture, une concentration limite en cadmium comprise entre 20 et 40 mg/kg de poids sec et une quantité disponible moyenne maximale dans les boues utilisées durant un an sur une même zone de 15 g par hectare.

En France la teneur de cadmium dans les boues ne doit pas dépasser les 15 mg/kg de matière sèche à compter du 01/01/2001, et 10 mg/kg de matière sèche selon le décret n° 93-1133 du 8 décembre 1997.

Les rejets d'eaux usées provenant des fumées :

Les rejets d'eaux usées provenant de l'épuration des fumées d'une installation d'incinération ou de co-incinération doivent être conformes aux valeurs données par la directive 2000/76/CE du 4 décembre 2000. Cette concentration limite en cadmium est fixée à 0,05 mg/L.

Cette concentration limite s'applique à l'ensemble des effluents liquides provenant des installations de traitement et de conditionnement comme les circuits de refroidissement de l'installation, les purges, les résines échangeuses d'ions, les opérations de nettoyage et notamment chimique du circuit, les circuits de traitement humide des fumées, du transport hydraulique des cendres et des réseaux de collecte des eaux pluviales.

Eau de boisson :

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande une concentration limite en cadmium de 5 µg/L dans l'eau potable.

En Europe, deux directives apportent des recommandations pour la concentration limite en cadmium dans l'eau :

la directive 80/778 recommande pour l'eau potable une valeur limite de 5 µg/L.

En France, le décret du 03/01/1989 impose pour les eaux destinées à la consommation à l'exclusion des eaux minérales une teneur maximale en cadmium de 5 µg/L.

IV.3 Valeur limite admise d'exposition professionnelle pour le cadmium

En France, la circulaire du 7 juillet 1992, relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail, a fixé à 0,05mg/m³ la valeur limite de moyenne exposition (VME) indicative qui peut être admise pour le cadmium et ses composés. Par ailleurs, une valeur limite d'exposition (VLE) indicative de 0,05 mg/m³ a été fixée pour l'oxyde de cadmium.

D'autres pays comme l'Allemagne, l'Australie, la Belgique, les Etats-Unis et la suisse imposent la même valeur limite de 0,05 mg/m³ pour le cadmium dans les ambiances de travail. Par contre l'organisation mondiale de la santé (OMS) recommande une valeur de 0,01 mg/m³ pour une exposition longue durée au cadmium et une valeur de 0,25 mg/m³ lorsque l'exposition est de courte durée.

V. VALEURS LIMITES A L'EMISSION, POUR LES TROIS METAUX, SUIVANT LES INSTALLATIONS INDUSTRIELLES :

Les émissions atmosphériques des installations industrielles sont réglementées par des arrêtés qui fixent les conditions de rejet (hauteurs des cheminées, température minimale de la combustion le cas échéant), et imposent des valeurs limites pour un grand nombre de substances polluantes. Ces arrêtés traduisent le plus souvent en droit français des directives qui ont été adoptées au plan européen. Ces textes sont nombreux et disparates car ils doivent tenter de prendre en compte des situations et des procédés très divers. Les normes applicables sont elles aussi très variables d'une activité à l'autre et en évolution constante.

Nous avons rassemblé dans ce paragraphe les réglementations relatives au Plomb, Mercure et Cadmium applicables aux différents secteurs d'activités : installations industrielles, grandes installations de combustion, et incinérateurs.

En signant en juin 1998 à Arhus au Danemark le protocole métaux lourds de la Convention de Genève, la France s'est engagée à réduire ses émissions de métaux lourds parmi lesquels apparaissent le Plomb, le Mercure le Cadmium et leurs composés.

Le 15 février 2000, l'arrêté intégré du 02 février 1998 relatifs aux émissions des ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement) soumises à autorisation a été modifié dans le sens d'une baisse des normes relative aux métaux. Les normes en vigueur jusque là pour le cadmium, le mercure et leurs composés étaient de $0,2 \text{ mg/m}^3$ (pour un flux supérieur à 1g/h), la nouvelle VLE (Valeur Limite d'Emission) est de $0,05 \text{ mg/m}^3$ pour chaque métal, et de $0,1 \text{ mg/m}^3$ pour la somme (Cd, Hg etPb).

Il n'existait jusqu'alors pas de VLE spécifique au plomb, l'arrêté de février 2000 impose de limiter l'émission de cette substance à 1 mg/m^3 (si flux supérieur à 10 g/h).

Pour les incinérateurs de déchets industriels, une valeur limite de $0,05 \text{ mg/m}^3$ est applicable, et le deviendra pour les UIOM (Usines d'Incinération des Ordures Ménagères) dans le cadre de la nouvelle directive déchets. La norme applicable jusqu'à présent était de $0,2 \text{ mg/m}^3$.

Pour la somme sélénium, arsenic, plomb, chrome, cuivre, cobalt, manganèse, nickel, vanadium, la directive fixe une valeur limite de $0,5 \text{ mg/m}^3$. Les UIOM devront diviser par deux leurs émissions de métaux, la norme applicable jusqu'à présent était en effet de 1 mg/m^3 .

Pour les GIC (Grande Installation de Combustion), il n'y a pas de VLE concernant les métaux.

Installations	VLE en mg/m^3
Arrêté du 02 02 1998 ICPE soumises à autorisation	Consulter le tableau 22
Arrêté du 02 02 1998 Sidérurgie	idem
Arrêté du 14 05 1993 Industrie du verre Fours au gaz Fours à combustible liquide Fours électriques	Verres non spéciaux Cr6 + Pb + Cd + Sb + Ni + Co + Se + V : 5 Verres spéciaux VL spécifique à chaque métal
Arrêté du 03 05 1993 Cimenteries	Sb + Cr + Cu + Sn + Mn + Pb + Va + Zn : 5 Cd + Hg + Tl : 0,2

Tableau 21 : Valeurs limites d'émission de quelques installations industrielles

	Valeurs applicables jusqu'en 2003	Valeurs applicables A partir du 1/01/2003
Cd+Hg+Tl et composés	Si flux > 1 g/h : 0,2 mg/Nm³	Si flux > 1 g/h : 0,05 mg/Nm³ par métal 0,1 mg/Nm³ pour la somme
As.+Se+Te et composés	Si flux > 5 g/h : 1 mg/Nm³	Inchangé
Sb+Cr+Co+Cu+Sn+Mn+Ni +V+Zn et composés	Si flux > 25 g/h : 5 mg/Nm³ pour la somme, à laquelle est intégré le Pb	Inchangé
Pb et composés	Pas de VLE spécifique	Si flux > 10 g/h, 1 mg/Nm³

Tableau 22 : Normes ICPE Arrêté 2/02/1998, modifié le 15/02/2000

	Métaux lourds (mg/m³)	Cadmium et mercure (mg/m³)
Arrêté du 25 01 1991 UIOM existantes avant le 8/03/1991	Pb + Cr + Cu + Mn + Ni + As > 1 t/h : 1	> 1 t/h : 0,2
Arrêté du 10 10 1996 UIDIS et co-incinération nouvelles	Pb + Cr + Cu + Mn + Ni + As : 0,5	Cd + Ti : 0,05 Hg : 0,05
Arrêté du 10 10 1996 UIDIS et co-incinération existantes	Pb + Cr + Cu + Mn + Ni + As : 1	Cd + Ti : 0,1 Hg : 0,1
Directive Incinération du 04 12 2000 Fours à ciment co-incinérant des déchets	Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V : 0,5	Cd + Ti : 0,05 Hg : 0,05
Directive Incinération du 04 12 2000 Installation de combustion coincinérant des déchets	Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V : 0,5	Cd + Ti : 0,05 Hg : 0,05
Directive Incinération du 04 12 2000 Incinération des déchets toutes catégories	Sb ; As ; Pb ; Cr ; Co ; Cu ; Mn ; Ni ; V : 0,5	Cd + Ti : 0,05 Hg : 0,05

Tableau 23: Valeurs limites d'émission des installations d'incinération

VI. CONCLUSION

Pour protéger l'environnement et la santé publique, des normes toujours de plus en plus sévères en termes d'émission s'imposent. Néanmoins certains secteurs, plus soumis à la pression de l'opinion publique que d'autres, se voient contraints de respecter des normes irréalistes, et la distorsion est grande entre la réglementation applicable, celle qui est effectivement appliquée, faute de moyens pour la mettre en œuvre et la contrôler, et peut être même celle qui est mesurable [I. Videlaine-Traxel, 2001].

Pour conclure sur ce chapitre concernant la réglementation, il nous est apparu nécessaire de citer les trois facteurs qui apparaissent comme des critères déterminants, aux yeux du groupe AGHTM (dossier sur les déchets mercuriels en France 2000), pour l'élaboration d'une réglementation efficace. Il s'agit :

du facteur environnemental qui doit répondre à la principale interrogation : les mesures proposées sont-elles de nature à réduire vraiment l'impact total sur l'environnement ? Une réponse peut être trouvée dans l'analyse du cycle de vie.

Le deuxième facteur est économique en essayant de déterminer le domaine où le gain environnemental est le plus élevé pour le coût le plus faible.

Quant au troisième facteur, est le facteur social et qui est lui aussi d'une grande importance.

CHAPITRE III :

METROLOGIE DES METAUX LOURDS (Pb, Hg ET Cd) DANS L'AIR AMBIANT

I- INTRODUCTION

L'évaluation des risques, l'efficacité des dispositifs réglementaires mis en place au niveau national ou européen, la fiabilité des contrôles effectués sur le terrain par les services d'inspection ou les laboratoires dépendent étroitement de la qualité et de la pertinence des innombrables mesures sur la base desquelles les décisions, réglementations ou sanctions, sont prises. D'où l'importance de la métrologie dans le domaine de l'environnement.

Dans le domaine réglementaire les mesures jouent un rôle essentiel parce qu'elles servent à évaluer les flux des polluants émis et à vérifier que les valeurs limites d'émission sont respectées soit par des « mesures en continu » soit par des campagnes de mesures périodiques.

Les métaux lourds considérés lors de cette étude peuvent se classer en deux catégories. La première catégorie regroupe le plomb et le cadmium qui sont liés aux particules après recondensation dans les gaz d'échappement et apparaissent enrichis dans la fraction fine (diamètre < 10 μm) des poussières, et la seconde catégorie contient le mercure qui est fortement volatile et qui est essentiellement émis sous forme vapeur ou gazeux [Veaux 1997].

Parce que les métaux sont essentiellement présents dans l'atmosphère sous forme d'aérosols, et parce que sa mise en œuvre est relativement aisée et peu onéreuse, l'analyse de la fraction particulaire constitue l'approche de base la plus largement employée pour contrôler la pollution métallique. Cependant certaines formes chimiques des métaux peuvent être présentes dans l'air à l'état de vapeur dans les conditions normales de température et de pression. C'est le cas par exemple du Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ou encore $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ dont les concentrations peuvent aller du picogramme à quelques centaines de nanogrammes par mètre cube. Les progrès récemment réalisés au niveau de l'instrumentation analytique permettant d'abaisser considérablement les limites de détection des appareils (ICP-MS, ICP-AES), devraient permettre de mettre en évidence de nouvelles espèces.

Il n'existe pas de méthode universelle pour analyser les formes volatiles des métaux dans l'air en général. Si dans le cas de l'analyse des aérosols, la démarche est globalement la même quelque soit le type d'aérosol à savoir filtration, minéralisation et détection, dans le cas des formes chimiques volatiles, les conditions opératoires

des différentes étapes de l'analyse comme l'échantillonnage, le stockage et la détection doivent être adaptées aux propriétés physico-chimiques de chaque composé. La bibliographie récente montre que les métaux dans l'air peuvent être analysés de trois manières différentes :

- ***détermination des métaux en phase gazeuse sans distinction de leurs formes chimiques***

Elles consistent dans un premier temps en un piégeage chimique sur supports solides (or pour le mercure par exemple) ou dans une solution après barbotage (solution d'iode pour les composés tetraalkylés du plomb). Dans un second temps, une étape de mise en solution précède, s'il y a lieu, l'analyse par spectrométrie atomique (AAS, ICP-AES) ou colorimétrie.

- ***Détermination des métaux sans distinction des phases vapeurs ou particulaires***

Ce sont des méthodes développées récemment [Meyer G.A et Lee KW, 1994 ; Seltzer MD et Green RB 1994]. Elles sont basées sur l'introduction directe d'un flux d'air dans un spectromètre ICP-AES. Elles permettent de mesurer en continu et en temps réel la concentration totale de plusieurs métaux présents dans l'air sous forme vapeurs et/ou d'aérosols sans distinction de ces deux phases. Les limites de détection obtenues sont de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le plomb [C. Pécheyran, 1997]. L'application de telles techniques, notamment dans le cadre de la surveillance des rejets métalliques en sortie d'incinérateurs, constitue certainement un enjeu considérable dans les années à venir [Trassy, 1996].

- ***Analyse des formes gazeuses des métaux par spéciation***

L'enjeu actuel est de pouvoir déterminer à partir d'un même échantillon un nombre aussi vaste que possible d'espèces volatiles de plusieurs métaux, à des teneurs comprises entre quelques picogrammes et quelques microgrammes par mètre cube. Ceci est d'autant important que les différents composés du métal en question présentent des effets toxiques différents comme on l'a vu précédemment pour le mercure.

Vu l'importance de la spéciation des métaux et particulièrement le mercure, il nous est apparu nécessaire de développer, dans cette introduction, un peu plus la spéciation sans distinction de métal.

Tous les analystes sont conscients de l'importance du concept de spéciation. Les travaux des 20 dernières années [OFX Donard et M. Astuc, 1997] ont clairement démontré que les métaux existent dans l'environnement sous formes ioniques libres, engagés dans des complexes inorganiques ou organométalliques, chargés ou neutres, ou encore sont intégrés dans des structures moléculaires ou macromoléculaires. Ces différentes formes sont en évolution continue au sein des écosystèmes avec des cinétiques de transformation très différentes. Il a été également clairement démontré que ce sont les formes chimiques d'un élément qui gouvernent ses propriétés toxicologiques, son devenir ainsi que ses modes de transfert et de bioaccumulation dans l'environnement.

Si l'importance de la spéciation fait l'unanimité des scientifiques, des analystes et des législateurs, on est en droit de s'interroger sur les applications limitées de cette approche analytique à l'heure actuelle. En effet jusqu'à présent aucun système d'échantillonnage ou d'analyse des formes volatiles des métaux par spéciation n'est disponible dans le commerce. Seuls quelques laboratoires ont mis au point de tels dispositifs [C. Pécheyran 1997], et très peu d'entre eux donnent entière satisfaction pour des applications environnementales et industrielles. Ces limitations peuvent être expliquées par des raisons diverses.

D'abord sur le plan toxicologique, l'importance des formes chimiques d'un métal a été très clairement mise en évidence depuis longtemps. Pour les métaux nous concernant nous avons bien vu le cas du mercure où les formes organométalliques sont beaucoup plus toxiques que les formes inorganiques. Cette notion de toxicité a fini par faire associer une connotation négative au problème des formes chimiques des métaux et a très certainement fini par induire un sentiment de rejet par méconnaissance du problème et de disponibilité de méthodes de routine. Ceci se voit bien dans les directives européennes qui se mettent en place [Quevauviller, 1997]. En effet ces directives mettent l'accent sur la nécessité de contrôler les teneurs en mercure et en cadmium mais aussi leurs composés. Ces directives utilisent pour la première fois le mot composé dans un texte réglementaire montrant ainsi l'intérêt porté par le législateur à une approche plus fine et plus proche de la réalité pour ce qui concerne l'effet du polluant dans le milieu.

OXF Donard et M. Astruc citent dans un article récent (1997) les deux freins principaux au développement de la spéciation. D'abord le législateur qui est partiellement informé de cet état de fait mais ne dispose pas d'outils de contrôle ou d'informations suffisants. Il ne peut donc mettre en place une réglementation qui en retour ne peut être également contrôlée. Le deuxième frein est lié au manque d'évolution de l'industrie de l'instrumentation dans le domaine de la spectrométrie atomique ? Les développements instrumentaux récents se sont plutôt focalisés sur la détermination multiélémentaire et une amélioration constante des limites de détection.

Les outils de détermination en routine des formes chimiques des métaux reposent certainement sur des couplages entre les méthodes séparatives et les techniques spectrométriques de détection. La combinaison de ces deux techniques n'est pas plus coûteuse que les couplages CG-SM actuellement sur le marché.

Les analyses de spéciation des formes volatiles des métaux se déroulent en généralement en trois étapes, en l'occurrence, l'échantillonnage sur le terrain, le stockage de l'échantillon et enfin désorption des formes volatiles dans le système de détection.

Echantillonnage et stockage

L'analyse par spéciation requiert en premier lieu un soin particulier apporté à l'échantillonnage. La première difficulté consiste à piéger efficacement et simultanément plusieurs espèces chimiques sans altérer leur structure moléculaire. Ensuite les conditions de stockage de l'échantillon doivent être parfaitement maîtrisées afin d'assurer la conservation des espèces à analyser. Enfin les différentes formes volatiles doivent pouvoir être séparées sans altérer leur structure initiale avant leur introduction dans le système d'injection.

Jusqu'à présent l'échantillonnage utilisé était l'adsorption sur support. Mais l'inconvénient de ce type d'échantillonnage est dû au fait que le domaine d'application des supports se limite généralement à quelques espèces, soit par manque d'efficacité de piégeage vis à vis de certains composés, soit par ce que la durée de stockage est insuffisante pour d'autres composés trop instables. Par contre l'échantillonnage par condensation cryogénique sur support inerte (laine de verre silanisée par exemple à basse température (-100 à -180°C), présente de nombreux

avantages et semble constituer à l'état actuel des connaissances, le moyen le mieux adapté [Feldman J ; et al. 1995]. Il s'agit d'un piégeage physique et non chimique, qui fige la structure moléculaire des composés. Toutes les formes volatiles ayant une température de sublimation supérieure à la température d'échantillonnage peuvent théoriquement être piégées. Il est évident que plus la température d'échantillonnage est basse plus le piégeage est efficace et plus la stabilité chimique est assurée.

Pour l'échantillonnage dans l'air, la température minimale d'échantillonnage ne doit pas dépasser -180°C à cause de la température de liquéfaction de l'oxygène qui est de -183°C à pression atmosphérique et ceci afin d'éviter le piégeage de ce dernier. En général le prélèvement s'effectue dans des colonnes immergées dans un bain d'éthanol refroidi à l'azote liquide entre -80°C et -130°C [Feldman J ; et al. 1995, Radziuk et al. 1979 ; De Jonghe WRA, 1980].

Un système plus sophistiqué permettant d'échantillonner à -180°C a été développé dans le laboratoire de chimie bio-inorganique et environnement de Pau selon le schéma de principe suivant :

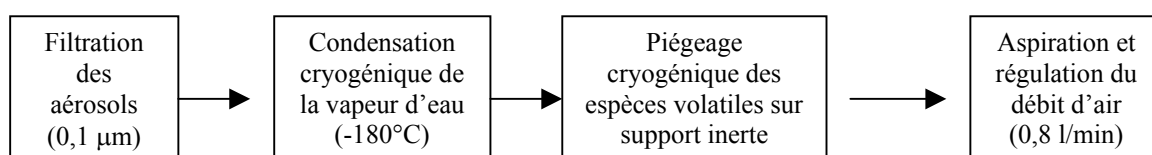


Fig.9 Schéma de principe d'un échantillonnage cryogénique [Péchevran 1997]

Pendant toute la durée du stockage, les échantillons sont maintenus à température de l'azote liquide (-196°C). Dans ces conditions la réactivité chimique est fortement réduite et la conservation intégrale des échantillons est possible.

Détection :

Une fois l'échantillonnage et le stockage des espèces volatiles effectués l'autre étape importante de l'analyse de spéciation des formes chimiques volatiles et l'étape de détection.

A l'heure actuelle, seules les techniques basées sur des spectrométries atomiques d'absorption (AAS), d'émission (ICP-AES, MIP-AES) et de masse (ICP-MS) permettent de détecter des niveaux de concentration suffisamment bas pour pouvoir être appliquées dans le cadre de mesure atmosphériques dans l'environnement. Cependant elles ne permettent pas de déterminer directement la structure moléculaire des composés analysés et seule une étape préalable de séparation des différentes formes chimiques par chromatographie permet d'accéder à l'information de spéciation. Le couplage entre chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la détection par spectrométrie atomique, associant sélectivité et sensibilité, constitue à l'heure actuelle l'approche analytique la mieux adaptée à la détermination des formes chimiques des métaux dans l'atmosphère.

II- METROLOGIE DU PLOMB

II.1 Le plomb dans l'air ambiant

Les effluents d'origine automobile et industrielle sont les deux principales sources de plomb dans l'atmosphère. La plus grande partie du plomb émis est sous une forme particulaire et de nature inorganique car les additifs plombés organiques utilisés dans les essences réagissent avec des chloro-bromo-alcanes pour former des halogénures de plomb. Par la suite ces composés se décomposent et se recombinaient avec le soufre. Le sulfate de plomb est l'espèce prédominante identifiée dans les poussières recueillies sur les chaussées.

Cependant, il existe une fraction mineure d'alkyles de plomb n'ayant pas réagi chimiquement. De plus, des contamination par évaporation en provenance des réservoirs et carburateurs sont à considérer. Le transport, le stockage et la distribution des essences sont aussi des sources de contamination, de même que la fabrication des antidétonants, mais leurs apports en plomb restent faibles comparés au plomb particulaire. Ainsi, les mesures entreprises actuellement concernent essentiellement le plomb inorganique particulaire, en raison de son abondance et de son impact sur la santé humaine et sur l'environnement.

II.1.1 Le plomb particulaire inorganique

La surveillance des concentrations de plomb particulaire atmosphérique en sites urbains est effectuée depuis de nombreuses années en France. Le Laboratoire Central de la préfecture de Police avait mis en place un dispositif de surveillance de la qualité de l'air dès le début de la décennie 1970. Depuis, plusieurs laboratoires ont exercé une surveillance du plomb dans plus de 30 stations situées à proximité d'installations industrielles émettrices de pollution plombée (fonderie, usine de fabrication d'accumulateurs,...) et dans les principaux centres urbains. Grâce à ces mesures, un historique des concentrations de plomb dans l'air ambiant a pu être établi [Olier 1990].

Une concentration limite de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le plomb dans l'atmosphère à ne pas dépasser a été fixée par la directive européenne du 3 décembre 1982. Cette valeur a été réduite à $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle selon la nouvelle directive européenne du 22 avril 1999.

II.1.1.1 Prélèvement du plomb particulaire inorganique

Le plomb est un des rares éléments suivis de façon réglementaire dans les poussières atmosphériques, principalement en environnement urbain. Historiquement, le protocole analytique normalisé a été basé sur la spectrométrie d'absorption atomique en flamme (NF X 43-026 ou ISO 9855). Cependant, le caractère non destructif et ne nécessitant pas de préparation pour ce type d'échantillon de la Spectrométrie de fluorescence X, ainsi que le gain de temps possible, ont été à l'origine de la mise en œuvre de la procédure par spectrométrie de fluorescence X (NF X 43-027).

Actuellement, deux normes : NF X 43-026 de juin 1990 et NF X 43-027 de novembre 1993, sont en vigueur pour la détermination de la concentration dans l'air ambiant des composés du plomb recueillis sur filtre selon la méthode décrite dans la norme NF X 43-021.

L'échantillonnage du plomb particulaire consiste à collecter sur un média filtrant les particules de l'aérosol ambiant. Dans le cas le plus simple, l'air est aspiré directement au travers d'un filtre. Mais la norme NF X 43-021 préconise d'utiliser une tête de prélèvement afin d'assurer un prélèvement représentatif du spectre granulométrique de l'aérosol étudié. Selon cette même norme le dispositif de prélèvement doit être placé dans un endroit représentatif de l'exposition du public aux concentrations du plomb particulaire dans l'air ambiant et le débit de prélèvement de l'air est fixé par la norme à 25 l/min.

En ce qui concerne le choix du filtre, de nombreuses caractéristiques interviennent notamment l'efficacité de collecte, perte de charge, risque de colmatage, contamination, compatibilité avec les techniques d'analyses, facilité de mise en œuvre, coût,... Cette diversité dans le choix des filtres explique que les normes NF X 43-026 et NF X 43-027 ne prescrivent aucun filtre particulier. Cependant, elles préconisent que le pouvoir d'arrêt du filtre doit être supérieur ou égal à 99% pour toutes les matières particulaires de diamètre aérodynamique supérieur à 0,3 μ m. Sa teneur en plomb doit être aussi faible que possible et de préférence inférieure à la limite de dosage.

Les conditions d'analyse influencent le choix du filtre. Ainsi, les membranes en cellulose, nitrates et esters de cellulose sont les filtres appropriés lorsque la

procédure analytique nécessite une étape de minéralisation (spectrophotométrie d'absorption atomique). Par contre, les techniques d'analyse de surface comme la fluorescence X justifient l'utilisation de membranes fines, de quelques μm d'épaisseur telles que les membranes en polycarbonates.

II.1.1.2 Analyse du plomb particulaire inorganique

Les deux techniques principales d'analyse du plomb sont la fluorescence X et la spectrophotométrie d'absorption atomique. La première présente l'avantage de pouvoir déterminer directement le plomb collecté sur la membrane filtrante. La seconde est plus appliquée en raison d'un investissement moins coûteux.

II.1.1.2.1 La spectrophotométrie d'absorption atomique

Connue depuis fort longtemps, puisque découverte par Bunsen au milieu du 19^{ème} siècle, les applications analytiques de la spectrométrie d'absorption atomique ne firent leur application qu'un siècle plus tard. Il fallut attendre notamment les travaux de Walsh [Walsh 1955] et Alkemade [Alkemade 1955] pour assister aux premiers développements de l'analyse qualitative par **spectrométrie d'absorption atomique avec flamme**. Avec cette technique, le dosage de concentrations de l'ordre de 1mg/l devient facilement possible.

Ce sera l'apparition du four en graphite dans les années 1970, et donc de la **spectrométrie d'absorption atomique électrothermique**, qui permettra d'atteindre des teneurs bien plus basses.

Le principe de l'absorption atomique est basé sur le fait que les états de l'atome sont définis par les niveaux d'énergie quantifiés dans lesquels il se trouve. Tout corps chimique peut absorber les radiations qu'il émet lui même dans des conditions déterminées. L'absorption atomique consiste donc en la mesure de l'absorption des radiations photoniques spécifiques par des atomes en phases vapeur [Morlot 1994].

La longueur d'onde utilisée pour le dosage du plomb peut être égale à 217 nm ou à 283,3 nm cependant, la longueur d'onde 283,3 nm est plus utilisée car elle est environ cinq fois plus sensible que celle à 217. Tout instrument d'absorption atomique contient les éléments de base suivants:

- une source émettant les raies caractéristiques, pour le plomb cette source est en général une lampe à cathode creuse.
- un générateur d'atomes qui permet de produire des atomes libres souvent à partir d'une solution.
- un ensemble optique comprenant un système de projection optique d'entrée, un sélecteur de radiation et un dispositif de réception photoélectrique de mesure pour enregistrer et traiter les signaux.

Spectrométrie d'absorption atomique avec flamme

Le générateur d'atomes est une flamme dans laquelle est injecté l'échantillon liquide. L'injection de l'échantillon dans la flamme se fait par nébulisation pneumatique. Il est important d'avoir une nébulisation homogène. Le nombre d'atomes présents dans la flamme est proportionnel à la concentration de la solution. La flamme utilisée pour le dosage du plomb est, en général, une flamme air-acétylène. Seuls des échantillons liquides peuvent être introduits. Cette technique est applicable pour des concentrations élevées de 0,2 mg/l à environ 10 mg/l [Morlot 1994]. Pour améliorer cette limite de détection, il est possible d'avoir recours à la complexation-extraction qui est une technique longue à mettre en oeuvre mais permet de doser le plomb à des concentrations allant jusqu'à 5 à 10 µg/l.

Lors de la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme, des interférences peuvent avoir lieu aux différentes étapes de la nébulisation. Ces interférences sont d'ordre physique et dépendent des caractéristiques physico-chimiques de la solution : densité, viscosité, tension superficielle,... etc.

Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

Le générateur d'atomes est un tube graphite appelé "four" dans lequel on injecte directement l'échantillon. Cette technique est la plus couramment utilisée aujourd'hui pour le dosage du plomb dans les minéralisats de poussières atmosphériques. Son principe repose sur l'injection d'un échantillon liquide (10 à 50 µg/l) directement dans le four d'un spectromètre d'absorption atomique équipé d'une source d'atomisation

électrothermique. Ce type d'injection permet d'améliorer très nettement le rendement d'atomes produits et donc la sensibilité.

Le programme électrothermique comprend quatre étapes :

- étape de séchage qui permet d'évaporer l'eau ou le solvant ;
- étape de minéralisation qui sert à éliminer la matière organique et éventuellement la matrice minérale. Une étape qui doit être strictement contrôlée pour ne pas perdre une fraction de l'élément à doser à savoir le plomb ;
- étape d'atomisation qui fait passer le plomb à l'état d'atomes. Cette étape se fait en montée rapide de température (1500 à 2000°/min) avec un balayage d'argon à débit très réduit afin d'assurer le maintien des atomes formés dans le trajet optique de l'appareil ;
- étape de nettoyage du four destinée à enlever tous les dépôts et fumées qui auraient pu rester dans le tube après l'étape d'atomisation.

Lors de l'analyse par spectrométrie d'absorption électrothermique, les interférences peuvent être nombreuses, mais le risque principal reste la perte de l'élément à doser par volatilisation ou sublimation lors de l'étape de minéralisation. Le plomb est en effet un élément très volatil dont la température de volatilisation est de 300°C, on a donc recours à des modificateurs de matrice qui stabilisent thermiquement le plomb.

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode analytique comparative ; elle implique un étalonnage, et la qualité des résultats dépend de la représentativité des étalons par rapport aux échantillons. De nombreux facteurs peuvent altérer cette qualité, il faut donc apporter le plus grand soin quant au choix et à la préparation des étalons. L'étalonnage le plus courant s'obtient en mesurant l'absorbance de solutions synthétiques à concentrations progressives en analyte. La concentration de la solution inconnue est alors directement déduite en rapportant sa valeur d'absorbance sur une droite d'étalonnage préalablement établie. Cette méthode est appelée étalonnage direct, s'applique à des milieux relativement simples, dont la matrice est suffisamment constante et ne donnant lieu qu'à des interférences négligeables. Pour les milieux complexes ayant une matrice connue et relativement constante d'un échantillon à l'autre, et si celle-ci risque d'être cause de perturbation, on a recours à un étalonnage reconstituant l'essentiel du milieu de base, méthode principalement appliquée aux métallurgiques en spectrométrie d'absorption atomique avec flamme et rarement en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

En spectrométrie d'absorption atomique, la limite de détection est définie comme étant la valeur du blanc plus trois fois son écart type. En général, la valeur du blanc est basée sur la moyenne d'une dizaine de mesure successives. Cette limite de détection est étroitement liée à la sensibilité mais également à la stabilité du système.

Pour la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme, la limite de détection est de 10 µg/l et elle est de 3 µg/l pour la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

II.1.1.2.2 La spectrométrie de fluorescence X

Les techniques de spectrométrie d'émission X, et particulièrement celles utilisant l'excitation par fluorescence, sont très bien adaptées à l'analyse chimique élémentaire aussi bien qualitative que quantitative de pratiquement tous les matériaux y compris les métaux lourds. Ces techniques sont en progrès constants, elles font l'objet d'environ 500 articles par an dans des revues scientifiques et techniques.

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode spectrale qui, induit par l'excitation énergétique des électrons internes de l'atome, exploite le spectre d'énergie ré-émis lors du phénomène de désexcitation. Ainsi, quelque soit l'élément chimique, il a été défini une codification des séries spectrales, basée d'une part sur les niveaux fondamentaux d'énergies électroniques et d'autre part pour les transitions électroniques lorsque l'atome excité retourne dans son état fondamental. Ces transitions électroniques correspondent elles aussi à des transitions autorisées par la mécanique quantique. Chaque élément est donc identifiable, après excitation, par un spectre spécifique de raies énergétiques d'émission de stabilisation, appelé spectre de fluorescence.

Les spectromètres de fluorescence X usuels sont constitués de :

- une source ou un système d'excitation comprenant un tube à rayons X de grande puissance (1 à 4 kW) [DESPUJOLS 2000].
- un porte échantillon pouvant accueillir des matériaux aussi bien liquides que solides et dont la dimension maximale est de 50 mm de diamètre pour quelques centimètres de hauteur.

- un système de traitement du spectre de fluorescence X émis par l'échantillon.
- une électronique de traitement généralement couplée à un ordinateur permettant à la fois le pilotage et l'acquisition des informations.

Pour une recherche qualitative de la présence de plomb, la forme des échantillons importe peu, l'objectif étant finalement simplement d'identifier la présence de ses raies spectrales. Tout échantillon pouvant être admis par le spectromètre est analysable : poudre, liquide,....etc. par contre une analyse quantitative de qualité nécessite une présentation d'échantillon qui satisfasse certaines conditions, notamment au regard de l'épaisseur la préparation doit être soit en épaisseur infinie vis à vis des rayons X soit au contraire en couche mince. Pour cette méthode la limite de détection du plomb est de l'ordre de $7\mu\text{g/l}$ [Morlot 1994].

En pratique, la spectrométrie d'absorption de fluorescence a été utilisée pour reconstituer les contributions des différentes sources de plomb particulaire, notamment celui en provenance des émissions automobiles en associant son analyse à celle du brome particulaire. Le rapport de ces deux éléments était caractéristique des anciens carburants à antidétonant plombé.

Lors de l'analyse du plomb par spectrométrie de fluorescence X, Il est important de signaler qu'une interférence spectrale quasiment insoluble peut se rencontrer entre le plomb et l'arsenic.

II.1.2 Le plomb organique

Les données publiées sur le plomb organique sont peu nombreuses. Des mesures ont été réalisées à proximité de la source automobile : centres des villes, parkings, souterrains, stations services. Dans l'air ambiant de ces centres urbains, le rapport plomb organique/plomb total est de l'ordre de 1 à 2 % ; de ce fait les teneurs en plomb organique excèdent rarement quelques ng/m^3 .

Les alkyles de plomb se dégradent progressivement dans l'atmosphère et produisent des espèces ioniques du type de R_nPb^{m+} , les processus de dégradation étudiés au laboratoire suggèrent comme forme ultime Pb^{2+} avec formation d'espèces ioniques intermédiaires R_3Pb^+ , R_2Pb^{2+} et RPb^{3+} . Ces composés sont transportés

principalement en phase gazeuse et présentent une persistance suffisante pour pouvoir être identifiés dans les neiges du Groenland [AGHTM 1998].

Au cours des années 1980, des techniques récentes ont été développées pour déterminer sélectivement les différentes formes chimiques du plomb organique. L'intérêt de ces méthodes porte sur la phase gazeuse qui contient l'essentiel des composés sous formes moléculaires (R_4Pb) et ioniques (R_3Pb^+ et R_2Pb^{2+}). Le principe repose sur une phase d'enrichissement des formes de plomb organique pendant le prélèvement. Les différentes espèces, après prétraitement éventuel, sont analysées par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (CPG-SAA).

La mesure d'espèces ioniques (R_3Pb^+ et R_2Pb^{2+}) est également réalisable par barbotage de l'air préfiltré dans l'eau distillée. Les sels dissous sont ensuite chélatés, à l'aide de diéthylthiocarbamate de sodium, puis extraits en phase organique par l'hexane. Ultérieurement les composés formés sont convertis par un réactif de Grignard (chlorure de propylmagnésium) sous forme de R_4Pb volatils qui sont par la suite analysés par couplage CPG-SAA.

II.1.3 Réseau National de surveillance du Plomb

Le dispositif français de surveillance comprend 1214 analyseurs et préleveurs automatiques en fonctionnement gérés par 32 associations de surveillance de la qualité de l'air agréées par le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement. Ces appareils fonctionnent en environ 580 sites de mesures dont 62 stations de prélèvement du plomb particulaire atmosphérique [ADEME 1998]. Parmi ces stations, près de 30 fonctionnent en zones de centre ville directement sous l'influence des émissions du trafic automobile. Les villes représentées pour les prélèvements sont les suivantes : Amiens, Besançon, Grenoble, La Rochelle, Le Canet, Le Perreux, Lille, Lyon, Marcq en Baroeul, Marseille, Montpellier, Nantes, Paris, Saint Louis, Saint Jérôme [INSERM 1999]. Ainsi, la France a privilégié les mesures dans les centres urbains, à proximité des voies de circulation, à l'instar d'autres pays comme la Belgique, la Grande Bretagne, ou l'Allemagne qui préfèrent installer leurs préleveurs près des sites industriels.

Les prélèvements sont effectués en retrait des voies de circulation de 1 à 4 mètres et à des hauteurs par rapport au sol comprises entre 2 à 3 mètres. Les durées de l'échantillonnage sont généralement de 24 heures et les prélèvements sont effectués au moins 10 jours par mois pour en déduire une mesure annuelle représentative [Olier 1990]. Sachant qu'une étude de l'Institute for Water, Soil and Air Hygiene du Federal Health Office de Berlin tendait à montrer que 8 mesures par mois (une mesure tous les 4 jours) suffirait pour calculer une moyenne annuelle [Laskus 1989].

D'autres appareils de mesure sont placés à proximité des sites industriels émetteurs de pollution plombée. Dès le début de la décennie 1970, cinq préleveurs avaient été mis en place en divers sites de Paris par le Laboratoire central de la préfecture de police (LCPP). Aujourd'hui, d'autres laboratoires tels que le service d'hygiène de la ville de Lyon, le Laboratoire de la faculté de pharmacie de Marseille (pour l'APPA) et le laboratoire départemental et régional d'hygiène de la Rochelle gèrent également des stations de prélèvement. Ces laboratoires procèdent à l'analyse du plomb qui se fait soit par absorption atomique soit par fluorescence X comme le prévoit les normes actuelles.

Selon un rapport de l'ADEME tous les sites urbains respectent désormais la valeur limite de la directive de l'Union Européenne 82/884/CEE ($2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle). L'ensemble des stations urbaines, sauf une (Grenoble Foch), respectent également la valeur seuil basse de l'OMS qui est de $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle. Ce dernier seuil correspond à la nouvelle valeur limite moyenne sur une année civile donnée par la directive européenne du 22 avril 1999 pour le plomb dans l'air ambiant [Elechegaray 2000].

II. 2 Le Plomb dans l'air des lieux de travail

II.2.1 Généralités

La pénétration et la répartition d'un aérosol liquide, solide ou gazeux dans l'appareil respiratoire humain est fonction de la granulométrie des particules inhalées. Ces particules peuvent soit ressortir avec l'air expiré soit se déposer sur une des régions de l'appareil respiratoire (la région extra-thoracique, la région trachéo-bronchique ou la région alvéolaire).

Des études expérimentales conduites sur de nombreux sujets ont permis d'établir des valeurs moyennes pour les probabilités d'inspiration-dépôt qui sont fonctions du diamètre des particules inhalées. Ces fonctions se trouvent sous forme de tableaux et de courbes dans le rapport technique ISO 7708 et dans sa transcription NF X 43-100.

Il est à noter que le non respect des règles d'hygiène du travail entraîne un risque notoire de la contamination par ingestion de particules toxiques. Cette voie de contamination est fréquente pour des polluants minéraux comme le plomb et le cadmium par exemple. La quantité de produit ingérée durant un poste de travail ne peut être mesurée mais il faut garder à l'esprit que ce mode de contamination est souvent plus nuisible que le mode par inhalation.

Dans un but de prévention des maladies professionnelles qui peuvent survenir lors de la manipulation de produits dangereux tels que les métaux lourds ; les organismes réglementaires et normatifs ont choisi des méthodes d'échantillonnage et des réglages de mesure bien définis de façon à ce que l'échantillon d'aérosol prélevé soit le plus représentatif des particules qui se déposent soit dans l'ensemble de l'appareil respiratoire, soit dans une région particulière de celui-ci.

Après une évaluation initiale qualitative détaillée (produits, procédé, fonction de travail et conditions d'exposition), les points d'échantillonnage sont choisis selon le niveau de stratégie nécessaire : le plus simple ne retient que les ouvriers les plus exposés, le second inclut des situations représentatives du travail usuel cela signifie que les prélèvements de la fraction inhalable peuvent se faire soit à poste fixe ou d'ambiance soit individuellement au niveau des voies respiratoires.

En ce qui concerne le nombre d'échantillonnage, trois cas de figure peuvent être envisagés :

- des échantillonnages successifs couvrant toute la journée du travail qui permettent de déterminer la variabilité de l'exposition pendant un poste de travail bien défini ;
- un échantillonnage unique sur la journée de travail qui fournit directement la valeur moyenne d'exposition pondérée sur la durée de travail ;

- des échantillons successifs couvrant une partie de la durée du travail qui peuvent renseigner sur l'exposition durant certaines phases ou pratiques d'atelier.

Les contrôles de la concentration des polluants dans l'air sont à la charge de l'employeur et doivent être effectués par un organisme agréé par arrêtés des ministres chargés du travail et de l'agriculture ou peuvent être éventuellement réalisés par l'entreprise elle-même si elle bénéficie d'une autorisation d'auto-contrôle délivrée par la Direction Départementale du travail et de l'emploi dont elle dépend.

II.2.2 Domaines d'application

Lorsque l'activité d'un établissement est susceptible d'exposer des travailleurs au plomb ainsi qu'à ses composés, l'établissement concerné ou la partie d'établissement est soumis au décret n° 80-120 du 1^{er} février 1988. La liste ci-après énumère, à titre indicatif, des activités exposant généralement les travailleurs au plomb :

- métallurgie de plomb, de zinc et d'étain ;
- le brasage et le découpage de structures métalliques enduites de peinture au plomb ;
- la réparation et le recyclage des accumulateurs ;
- utilisation fréquente, dans des espaces clos, de plomb à souder ;
- utilisation fréquente, en espace clos, de munitions contenant du plomb ;
- la démolition des navires et d'installations (par exemple fours de fonderie) ou d'habitations anciennes ;
- travaux de grattage, de brûlage, découpage au chalumeau de matières recouvertes de peintures au plomb ;
- travaux d'impression comportant l'utilisation du plomb ;
- fabrication et réparation automobile ;
- manutention et manipulation de concentrés de plomb utilisés dans la poterie artisanale ;
- industrie de la cristallerie ou de la céramique ;
- industrie des plastiques utilisant des additifs à base de plomb ;
- récupération du plomb et des résidus métalliques contenant du plomb.

II.2.3 Détermination des niveaux d'exposition – limites d'exposition au plomb

Dans le cas de la prévention ou de la mise en évidence du saturnisme, l'appréciation du danger encouru est très complexe et dépend de la composition chimique, de la structure et de la taille des particules de plomb inhalées. En effet, les particules de 5 à 25 μm ont une forte probabilité de dépôt dans les régions extra-thoracique et trachéo-bronchique et sont rapidement, soit rejetées, soit transférées vers l'appareil digestif.

Les particules fines inférieures à 5 μm (fumées principalement) ont une probabilité de dépôt plus faible qui se fait au niveau de la région alvéolaire mais ces particules ont une durée de séjour plus longue et une probabilité d'assimilation plus forte [AGHTM 1996]. L'appréciation du danger dépend également de la composition chimique car la biodisponibilité varie de façon considérable selon la nature des composés chimiques contenant le plomb. Il n'existe pas d'étude ayant permis de quantifier ce danger, mais on peut proposer l'échelle qualitative (très partielle) suivante :

Sulfure de plomb biodisponibilité extrêmement faible.

Silicate de plomb biodisponibilité extrêmement faible.

Sulfate de plomb biodisponibilité faible.

Oxydes de plomb biodisponibilité assez forte.

Chlorure de plomb biodisponibilité très forte.

Il est donc indispensable que l'industriel puisse connaître les caractéristiques physico-chimiques des produits plombifères auxquels sont exposés les travailleurs dans différents postes de travail de façon à pouvoir mettre en place une gestion optimale du risque. Car selon le décret n° 88-120, il est à la responsabilité de l'employeur de faire procéder aux mesures nécessaires à la détermination des niveaux d'exposition au plomb.

Si la concentration de plomb dans l'air ambiant des lieux de travail est inférieure à $75\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 40 heures le décret du 1^{er} février 1988 considère qu'il n'existe pas de risque significatif tant que le médecin du travail signale qu'aucun taux de plombémie lié à l'exposition professionnelle n'excède pas $40\mu\text{g}/100\text{ml}$ de sang. Si la concentration est supérieure à $75\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 40 heures, des contrôles ultérieurs d'exposition doivent être effectués soit tous les ans soit tous les trimestres.

Des contrôles supplémentaires sont à effectués en cas d'incident, de changement notable de procédé de fabrication ou bien en cas de dépassement de la valeur limite de 150 μg de plomb métallique par m^3 d'air sur 40 heures dans l'air inhalé [Décret n° 88-10].

Il est à noter que la nouvelle directive européenne 98/24/CE du 7 avril 1998 fixe cette valeur limite de la concentration du plomb et de ses composés ioniques (poussières, vapeurs, fumées) à 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 8 heures.

En ce qui concerne les Etats-Unis, les valeurs limites moyennes d'exposition (VME) au plomb et à ses composés dans l'air des locaux de travail ont été fixées, sur 8 heures d'exposition, en 1995 par l'American conference of governmental industrial hygienists (AGGIH) à :

- 0,05 mg/m^3 (exprimé en plomb) pour le chromate de plomb ;
- 0,15 mg/m^3 en $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ pour l'arséniate de plomb ;
- 0,05 mg/m^3 (exprimé en plomb) pour les poussières et fumées de plomb et de ses autres composés.

II.2.4 Prélèvement et analyse du plomb dans l'air des lieux de travail

La norme NF X 43-256 décrit une méthode de prélèvement sélectif d'aérosols et un mode opératoire pour procéder au dosage du plomb contenu dans l'air des lieux de travail. Cette norme sert de base de référence à la réglementation française relative au contrôle de l'exposition des travailleurs au plomb métallique et à ses composés.

La norme est basée sur un principe simple qui consiste à collecter les particules d'aérosols contenant du plomb sur un filtre à l'aide d'une pompe ; après dissolution, le dosage du plomb est effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique. Ce type de prélèvement a pour but de fournir des données qualitatives relatives à l'exposition individuelle des travailleurs. Cependant, cette norme ne s'applique pas à la détermination des composés de plomb à l'état de vapeur à température ambiante.

Le matériel, nécessaire pour le prélèvement du plomb et de ses composés, est constitué essentiellement d'une tête de prélèvement qui comprend un système porte filtre et qui doit assurer :

- une protection contre les projections directes sur le filtre ;
- une ouverture d'un diamètre égal à $4,1 \pm 0,1$ mm ;
- un serrage homogène et exempt de plomb définit sur le pourtour du filtre.

Cette tête de prélèvement doit être placée, à un niveau inférieur de celui de l'entrée des voies respiratoires, dans la demi-sphère de 30 cm située devant le visage du sujet et centrée sur sa bouche.

Le dispositif d'échantillonnage doit également comporter une pompe d'aspiration capable de fonctionner, compte tenu de la perte de charge du porte filtre et pendant toute la durée de prélèvement sans interruption, à un débit précis et constant. Le volume total d'air prélevé doit être connu à mieux que 10 % et si possible 5% près.

L'arrêté du 11 avril 1988 fixe les caractéristiques suivantes pour l'équipement d'échantillonnage du plomb et de ses composés :

la vitesse d'entrée de l'air à travers l'ouverture de la tête de prélèvement est fixée à 1,25 m/s à plus ou moins 10 % et le débit correspondant doit être de 1 l/min ;

le porte filtre utilisé doit être à face fermée afin d'éviter toute contamination ;

dans la mesure du possible, le filtre ou l'orifice d'entrée de la tête de prélèvement doit être parallèle au visage du travailleur pendant toute la durée de l'échantillonnage ;

l'efficacité du filtre doit être au moins de 95% pour toutes les particules échantillonnées d'un diamètre aérodynamique supérieur ou égal à 0,3 μm ;

la teneur en plomb du filtre doit être aussi homogène et constante que possible aussi bien en différentes régions d'un même filtre qu'entre filtres de lots de fabrication différents.

Selon la norme NF X 43-256, les poussières recueillies (éventuellement le filtre) sont attaquées et dissoutes en milieu acide. Dans la solution, le plomb est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique (flamme air-acétylène) avec correction d'absorption non spécifique par lampe au deutérium ou par effet Zeeman.

II.3 Analyse du plomb par spéciation

Des formes volatiles du plomb ont été déterminées par couplage –piégeage cryogénique/CPG/ICP-MS- dans l'air prélevé dans une zone urbaine à Bordeaux [Péchevran 1997]. La particularité de cette méthode développée par le laboratoire de chimie bio-inorganique à Pau, réside dans le fait que 100 % de l'échantillon est introduit dans le plasma sous forme gazeuse. Il n'est donc pas nécessaire de nébuliser l'échantillon, ce qui permet d'abaisser considérablement les limites absolues de détection pour tous les éléments. Il s'agit des cinq formes tétra-alkylées du plomb contenues dans les essences plombées. Les concentrations mesurées en différents points de la ville ont montré que les concentrations de plomb obtenues corroborent les valeurs relevées dans la littérature et varient en fonction du trafic automobile.

Différents types de prélèvements et de techniques analytiques ont été mis en œuvre pour l'étude de la spéciation du plomb particulaire. Mais la plupart des études menées se basent sur des prélèvements de particules effectués dans l'enceinte des usines de production ou de raffinage de plomb ou à proximité immédiate.

Clevenger et al. (1991) ont étudié les émissions particulaires d'une fonderie de plomb. Ils proposent un prélèvement sur filtre, suivi d'une extraction par liqueur lourde. Les fractions lourde et légère ainsi obtenues sont analysées par différentes techniques d'analyse chimique globale (spectrométrie d'absorption atomique, spectrométrie infrarouge, ..), le schéma d'extractions proposé comporte cinq étapes :

Fraction	Extractant	Espèces de plomb mises en solution
1	Chlorure de magnésium	Sulfates ($PbSO_4$)
2	Acétate d'ammonium	Sulfates ($PbSO_4$) et certains oxydes (PbO)
3	Pyrophosphate de sodium	Sulfates ($PbSO_4$), certains oxydes (PbO) et carbonates ($PbCO_3$)
4	EDTA	Sulfates ($PbSO_4$), certains oxydes (PbO , Pb_3O_4 , PbO_2) et carbonates ($PbCO_3$)
5	Acide nitrique	Tous les composés précédents + sulfures (PbS)

Tableau 24 : Schéma de spéciation du plomb de Clevenger et al. (1991).

Un autre schéma de spéciation du plomb assez semblable au précédent peut être proposé pour améliorer la méthodologie, en l'appliquant directement sur des poussières prélevées par un impacteur en cascade, dans les différentes atmosphères de travail d'une fonderie de plomb. On obtient ainsi la distribution chimique du plomb en fonction de la taille des particules. Les échantillons ainsi obtenus subissent des extractions chimiques puis une diffraction aux rayons X :

Fraction	Extractant	Espèces
Soluble	Chlorure de magnésium	PbO, PbSO ₄
Carbonatée	Acétate de sodium	PbCO ₃
Oxydée	Hydroxylamine	
Organique	Eau oxygénée + acide nitrique avec reprise par de l'acétate d'ammonium acidifié	PbS
résiduelle	Acides nitrique et fluorhydrique et eau régale	

Tableau 25 : Schéma de spéciation du plomb de Spear et al. (1998).

III - METROLOGIE DU MERCURE

III.1 Mesure du mercure total dans l'air ambiant

Dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air, le mercure présent dans l'atmosphère doit être mesuré à des concentrations très faibles de l'ordre du ng/m^3 ce qui nécessite le prélèvement de grands volumes d'air. L'emploi de filtre peut permettre de séparer le mercure particulaire qui sera analysé comme un échantillon solide.

Les techniques proposées pour la détermination du mercure dans l'air sont très variées. Elles sont parfois compliquées et difficiles à mettre en œuvre ; en particulier, elles limitent le dosage à un nombre restreint d'échantillons [Torsi G et al., 1982 ; Schierling P, 1981 ; William F., 1979 ; Pollok EN. 1980 ; Barghigani et al. 1991].

Par ailleurs, le prélèvement des échantillons d'air demande un dispositif bien adapté. La plupart des méthodes d'analyse proposées à ce jour consistent à piéger l'air sur des filtres ou des tubes spéciaux, ramenées ensuite au laboratoire, puis traitées chimiquement en vue de la mise en solution du mercure.

La méthode du piège peut poser un certain nombre de problèmes. Plusieurs types de collecteurs sont cités dans la littérature. Ils peuvent être solides comme l'or, l'argent, le dioxyde de manganèse, ou liquides comme les solutions aqueuses de permanganate de potassium. La nature du collecteur (adsorbant) présente des avantages et des inconvénients. A titre d'exemple, l'adsorbant liquide est avantageux si la concentration du mercure est élevée; en revanche si la concentration est inférieure à 100 ng Hg/m^3 , l'instabilité du mercure dans la solution peut poser des problèmes [Breder R et Flucht R, 1984] ; de plus les adsorbants liquides sont vulnérables pendant le transport.

Parmi les adsorbants solides les plus étudiés on peut citer l'or. L'or adsorbe le mercure plus facilement et le retient à température ambiante. La capacité d'adsorption de l'or est de $0,7 \mu\text{g/cm}^2$ [Breder R et Flucht R, 1984]. Mais pour libérer le mercure il faut augmenter la température jusqu'à $700 \text{ }^\circ\text{C}$. D'après Breder et Flucht (1984) et Barghigiani et al (1991), l'or a une grande efficacité pour adsorber le

mercure élémentaire, ainsi que le chlorure de méthyl-mercure et le diméthyl-mercure, composés chimiques les plus importants pouvant être présents dans l'air.

Dans la majorité des protocoles d'analyse du mercure atmosphérique total, l'échantillonnage consiste à prélever l'air au moyen d'une pompe à faible débit et à le faire traverser un piège à particules, généralement en or, sur lesquels il va s'amalgamer. Le piège est ensuite placé sur le montage analytique où le mercure est désorbé par chauffage et entraîné vers le détecteur par un flux de gaz inerte.

III.1.1 Méthodes d'analyse du mercure dans l'air ambiant

Compte tenu de ce qui a été mentionné précédemment pour la toxicité du mercure et ses différentes formes, nous résumons ci-dessous les différentes méthodes d'analyse du mercure que ce soit sous formes volatiles ou particulaire. Nous détaillons ensuite certaines études récentes et intéressantes concernant l'analyse de ce métal dans l'air ambiant.

Après élimination des aérosols par filtration (filtres en fibres de quartz, les formes gazeuses du mercure sont piégées, par amalgamation, sur un support de sable imprégné d'un dépôt de métal noble (or, argent). Le mercure est ensuite désorbé par chauffage du piège entre 400 et 700 °C et transféré sous la forme Hg⁰ et directement détecté par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) ou fluorescence atomique (AFS) [Ebinghaus et al. 1999].

Dans ce qui suit les méthodes d'absorption atomique (AAS) Fluorescence (AFS) etc..., déjà vues dans la partie métrologie du plomb, ne seront pas détaillées.

Certains fabricants d'analyseurs ont mis sur le marché des analyseurs spécifiques pour le mercure. Le tableau ci-dessous [J.Cloud, 2000] regroupe les différents fabricants. Cette liste ne comprend pas les fabricants de spectromètres d'absorption atomique ou ICP, proposant un accessoire pour le dosage du mercure.

Origine	Marque	Implantation	Atmosphère	Mode de détection
Grande Bretagne	PS Analytical	Europe et USA	Oui	Fluorescence atomique
France	SpectraFrance	France	Oui	Fluorescence Atomique
Rép. Tchèque	Altec	Europe de l'est	Non	/
Canada	Tekran	Canada et USA	Oui	Fluorescence atomique
USA	Brooks	USA	Non	Fluorescence atomique
Japan	NEC	Japon	Oui	/

Tableau 26 : Les principaux fabricants d'analyseurs automatiques de mercure dans le monde

On remarque tout de suite dans ce tableau que les fabricants d'analyseurs de mercure en général sont très peu nombreux. Quant au mercure dans l'atmosphère il n'y a que quatre analyseurs et plus que trois proposent le mode de détection par fluorescence atomique en l'occurrence L'anglais PSA, le canadien Tekran et le français SpectraFrance. Les deux premiers ont fait l'objet d'une étude de comparaison par l'INERIS (1998) et dont les résultats sont rapportées dans cet état de l'art.

a- Le mercure élémentaire Hg°

Les échantillons d'air sont collectés, après filtration, dans un piège cryogénique à $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les pièges sont conservés à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans des containers cryogéniques. Les espèces sont ensuite transférées par désorption thermique en tête d'une colonne chromatographique plongée dans de l'azote liquide à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hg° est séparé dans la colonne par un gradient de température et quantifié par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif [Péchevran C. et al. 1988].

b- Le mercure organique gazeux [(CH₃)₂Hg, (C₂H₅)₂Hg, CH₃HgCl]:

Le mercure organique gazeux est échantillonné dans une colonne remplie de CarboTrap à température ambiante. Les composés sont transférés et séparés,

comme dans le cas du Hg° , par chromatographie, dans l'ordre de leur température de sublimation, par un gradient de température. Les vapeurs de mercure sont détectées par spectrométrie de fluorescence atomique (AFS) [Bloom N. et Fitzgerald WF, 1988 ; Tseng et al., 1998]. La méthode proposée pour le Hg° par piégeage cryogénique et détection par ICP-MS permet aussi de quantifier les composés organiques volatils du mercure [Pécheyrans C. et al. 1988].

c- Le mercure inorganique gazeux (HgCl_2 , Hg(OH)_2) :

Ces espèces sont piégées par une série de deux filtres échangeurs d'ions précédés d'un filtre en fibre de quartz. Les filtres sont ensuite digérés par un puissant oxydant comme le bromure de chlore (BrCl). Le Hg^{2+} en solution est analysé par génération de Hg° par une réduction avec une solution de chlorure d'étain (SnCl_2), amalgamé sur or et quantifié par AFS. Une seconde méthode consiste à utiliser des dénudeurs (tubes en verre imprégnés de KCl). Le Hg^{2+} piégé est extrait par une solution d'acide chlorhydrique puis analysé d'une manière identique à la première méthode [Ebinghaus et al. 1999].

d- Le mercure particulaire :

L'échantillonnage consiste à faire passer un débit d'air à travers des filtres de nature différente (filtres en téflon ou filtres en fibres de quartz, diamètre des pores $0.1 \mu\text{m}$). Les filtres sont dissous dans l'acide et le mercure est déterminé en solution par spectrométrie atomique [Ebinghaus et al. 1999].

e- Détection du mercure en traces :

Les analyses de spéciation des formes chimiques volatiles du mercure, présentes à l'état de traces dans l'atmosphère, nécessitent l'utilisation de systèmes de détection extrêmement sensibles et sélectifs. En règle générale, les techniques basées sur la spectrométrie atomique d'absorption (AAS), de fluorescence (AFS) et de masse (ICP-MS) permettent de détecter des niveaux de concentrations du nanogramme au picogramme par mètre cube [Ebinghaus et al. 1999, Pécheyrans C. et al. 1988, Bloom N. et Fitzgerald WF, 1988 ; Tseng et al., 1998 et Amouroux, D 1998].

III.1.2 Méthode développée par l'INERIS pour l'analyse du mercure dans l'air ambiant

Une étude récente a été effectuée par l'INERIS en 1998 afin de répondre aux exigences de la réglementation européenne et donner les informations nécessaires à la participation française aux discussions relatives à l'élaboration de la « directive-fille mercure ». C'est pourquoi il nous est apparu important de développer ces travaux qui en plus ont pour objectif de préparer la mise en place de la mesure du mercure dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Il s'agit donc de trouver une technique de prélèvement et d'analyse du mercure sous forme gazeuse et particulaire qui soit à la fois simple, fiable, sensible, peu onéreuse et parfaitement adaptée à la mesure dans l'air ambiant.

a- Cas du mercure gazeux :

Principe de mesure :

La bibliographie récente montre que le piégeage du mercure sur support adsorbant (charbon actif, hopcalite,...) suivi d'une analyse d'absorption atomique constituait une méthode inadaptée à l'analyse du mercure dans l'air ambiant en raison de la lourdeur du protocole analytique et de la limite de détection élevée (> 30 ng/m³ dans le meilleur des cas, l'INERIS 1998). Pour ces raisons, les travaux de l'INERIS se sont basés sur l'utilisation de support adsorbants utilisant la propriété du mercure à former des amalgames avec les métaux précieux ; ces pièges sont ensuite traités thermiquement afin de libérer brutalement le mercure sous forme de vapeur froide. Quant au détecteur utilisé, il est basé sur le principe de la fluorescence atomique permettant un gain de sensibilité d'au moins 500 par rapport à l'absorption atomique. Le principe de la chaîne analytique est schématisée ci-dessous :

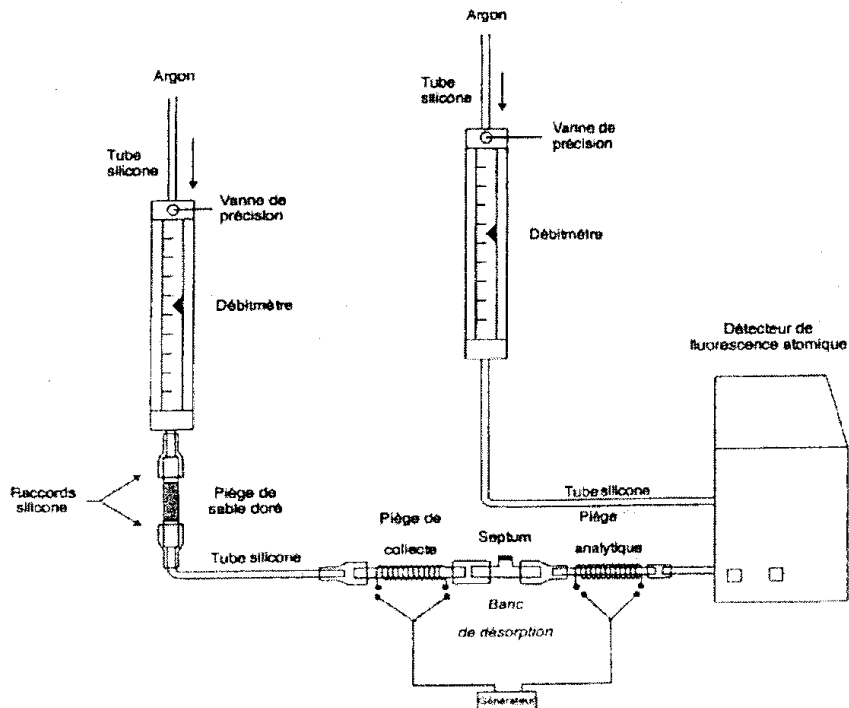


Fig. 10 Principe de la chaîne analytique [INERIS, 1997]

Fonctionnement :

Le principe de fonctionnement de cet ensemble est relativement simple. Son utilisation demande toutefois de nombreuses précautions et une importante mise au point préalable. L'ensemble fonctionne sous courant d'argon, une ligne alimentant directement le détecteur, une autre traversant l'appareillage de désorption thermique et les tubes de collecte avant d'atteindre le détecteur. On notera que l'ensemble des pièges de l'installation est constitué de support doré, support inerte micronisé enrobé d'une pellicule d'or. Seul ce type de support a été étudié car il garantit la désorption rapide et quantitative du mercure ainsi qu'un piégeage quantitatif des composés volatils du mercure. Il est insensible aux autres polluants susceptibles d'empoisonner d'autres supports tels que le charbon actif ou les supports argentés. Ces supports sont placés en quantité connue à l'intérieur du tube de quartz entre deux tampons de laine de quartz.

L'appareil de désorption comprend deux tubes qui ont subi un traitement de purge de mercure. L'un est considéré comme tube analytique et à ce titre il demeure sur l'installation. L'autre est le tube de collecte. Il est utilisé pour le prélèvement d'air à l'aide d'une pompe de type individuelle fonctionnant au débit de 1 à 1.5 l/min. Une petite quantité de laine de quartz est placée à l'entrée du tube de collecte lors du prélèvement puis retirée en fin de prélèvement de sorte que la collecte se limite au

rebouché avant d'être installé dans le circuit de désorption. L'ensemble de désorption est constitué d'un boîtier de commande de chauffage de deux résistances constituées d'un bobinage de fil de résistance NiCr.

Le tube de collecte une fois mis dans le circuit analytique est chauffé jusqu'à une température comprise entre 300 et 800°C. Le mercure amalgamé est libéré brutalement, entraîné par le courant d'argon vers le tube analytique vers le deuxième tube, non chauffé, où il est amalgamé de nouveau. Après retour à température ambiante du tube de collecte, le tube analytique est à son tour chauffé et le mercure libéré est acheminé vers le système de détection.

Le système de détection fonctionne suivant le principe de la fluorescence atomique : le mercure libéré en phase vapeur est entraîné par le flux d'argon dans le détecteur placé dans le rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure de haute intensité. Les atomes excités donnent lieu au phénomène de fluorescence de réémission. La détection par fluorescence atomique autorise une meilleure linéarité et élimine les effets « mémoire ».

Deux tubes de piégeage ont été utilisés. Le premier commercialisé par BROOK et RAND, USA, contient un remplissage en sable doré d'une quantité de 500 mg. Le second est commercialisé par PHASE SEP, France qui est un distributeur de Sphérisorb (Silicagel micronisé doré). Le tube contient 30 mg de Sphérisorb recouvert d'un dépôt d'or.

Plusieurs paramètres ont été étudiés par l'INERIS pour déterminer les conditions analytiques optimales comme la température de désorption ou puissance de chauffe, le débit d'argon ou encore le temps de chauffe. De même les incertitudes de mesure comme la limite de détection de cette méthode ont été déterminées.

Comme cette méthode est utilisable en laboratoire, il est intéressant de voir comment ça se passe du point de vue prélèvement et stockage des échantillons. La aussi l'étude INERIS s'est penché sur cette partie du problème. Concernant le prélèvement; il est réalisé par un dispositif (figure ci-dessous) comprenant un tube de collecte relié à une pompe individuelle autonome par l'intermédiaire d'un flexible siliconé. Le débit de la pompe est calibré à 1 l/min environ sans excéder 1,5 l/mn. Au delà de cette valeur la rétention du mercure dans le piège n'est plus quantitative en raison du temps de contact insuffisant entre le mercure et la pellicule d'or, et de la formation potentielle de chemins préférentiels au sein du support. L'extrémité du tube

est munie d'une petite quantité de laine de quartz amovible qui a pour but de retenir les particules qui risqueraient de s'accumuler dans le tube et d'empoisonner le support doré. La durée de prélèvement varie de quelques minutes à quelques heures suivant la pollution des sites de mesures considérés.

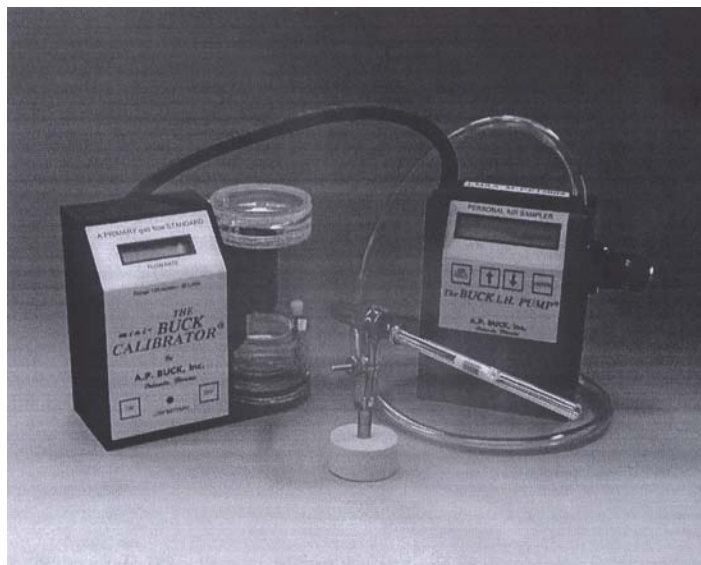


Fig. 11 Prélèvement du mercure de l'air ambiant. Photo tirée de l'étude INERIS 1998

Quant au stockage des tubes, trois durées de stockage ont été étudiées à savoir 48 h, 72 h et 8 jours avec deux modes de stockage différents : bouchage des tubes par des capuchons en caoutchouc ou tubes enroulés dans du papier aluminium. Les résultats ont montré clairement que le bouchage des tubes est indispensable pour éviter la captation du mercure ambiant par diffusion.

Résultats :

Les résultats obtenus lors de cette étude ont montré que cette méthode s'avère :

- techniquement fiable,
- quantitative, rapide,
- simple d'utilisation lorsque les paramètres sont maîtrisés par l'opérateur,
- très sensible (limite de détection inférieure à 6 pg),
- précise à condition de sélectionner la gamme d'étalonnage la plus adaptée (incertitude de mesure proche de 1%),
- répétable (écart type de mesure inférieur à 1 %).

Bien qu'il n'apparaisse pas de différence très importante entre les deux supports utilisés. Les auteurs préconisent le sphérisorb.

Conclusion :

La conclusion qu'on peut retirer de cette étude est que cette méthodologie, qui a été validée par quelques mesures sur site est bien adaptée à la mesure du mercure dans l'air ambiant. L'investissement global estimé par les auteurs est de l'ordre de 130 kF.

b- Cas du mercure particulaire :

Le prélèvement et l'analyse du mercure particulaire sont traités d'une manière différente que le mercure gazeux.

Le prélèvement est réalisé par l'intermédiaire d'une membrane filtrante qui subit une étape de pyrolyse préalable à l'analyse par double désorption. Cette membrane doit répondre à certains critères tels que : une efficacité élevée afin de capter les particules fines, une bonne résistance à la température (800 °C), un faible niveau de composés organiques susceptibles de polluer l'appareillage et fausser les résultats...Les filtres retenus sont des filtres en quartz commercialisés par la société Scheiler & Schuell.

Le prélèvement (figure ci-dessous) se fait par une pompe individuelle avec un débit de 1 à 1,5 ml/mn. et la durée du prélèvement est de 12 h minimum compte tenu de la faible quantité de mercure particulaire dans l'air.



Fig.12 Prélèvement du mercure particulaire de l'air ambiant. Photo tirée de l'étude INERIS 1998

Une fois le prélèvement réalisé, le filtre est pyrolysé jusqu'à 800 °C durant 3-5 minutes sous courant d'azote. Les espèces mercurielles sont dégradées et le mercure se dégage sous forme métallique en même temps que les produits de dégradation. L'ensemble traverse une colonne chauffée à 800 °C et contenant de la laine d'argent, du gel de silice et de l'alumine. Toutes les espèces organiques sont retenues à l'exception du mercure et de la vapeur d'eau qui quant à elle, elle est retenue dans un tube rempli de substance desséchante. Le mercure gazeux et sec est collecté dans un tube contenant du sphérisorb et sera analysé comme décrit précédemment.

III.1.3 Méthode d'analyse du mercure dans l'air proposée par le centre antipoison de Strasbourg :

Depuis quelques années, les travaux du centre antipoisons de Strasbourg ont porté sur l'optimisation des méthodes d'analyse du mercure par spectrométrie atomique en vapeur froide.

Les inconvénients des méthodes utilisées en laboratoire proviennent du prélèvement, du transport, et de la conservation de l'échantillon. La durée assez longue entre le moment du prélèvement et le moment de l'obtention du résultat final suggère l'utilisation d'un appareil portable. C'est pourquoi le centre antipoison de Strasbourg en s'associant au laboratoire de toxicologie de Illkirch [Lavardjani et al. 1995] se sont attachés à simplifier la méthode d'analyse du mercure par absorption atomique sans flamme (CVAAS) et à l'adapter à un appareil portable.

Dans la méthode d'analyse du mercure par voie sèche, les vapeurs de mercure sont générées par action du chlorure stanneux sur des solutions de mercure (Hg^{2+}) selon la réaction :

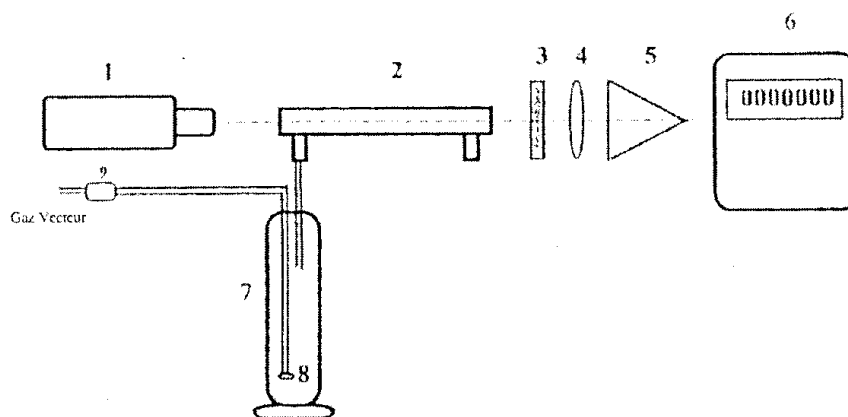


Ces vapeurs sont produites au sein d'un flacon laveur (figure ci-dessous) et transportées par un courant gazeux (azote ou argon) dans une cellule de mesure comportant deux fenêtres en quartz transparent dans l'ultraviolet. Le faisceau lumineux émis par une lampe à cathode creuse de mercure est absorbé par les vapeurs de mercure. Cette lumière comporte en particulier la radiation de longueur d'ondes 253,7 nm absorbable par la vapeur de mercure présente dans la cellule de

mesure. Le signal détecté par une photodiode est amplifié et lu sur un affichage digital.

Plusieurs paramètres ont été optimisés comme la longueur et le diamètre de la cellule, le volume réactionnel, l'influence du débit du gaz vecteur ou encore la vitesse de prélèvement et d'injection ainsi que la conservation de l'échantillon dans la seringue d'injection.

De même les conditions de fiabilité ont été étudiées comme l'étalonnage de l'appareil, sa reproductibilité et ses limites de détection.



1. Lampe à cathode creuse de mercure.
2. Cellule de mesure. 3. Filtre. 4. Détecteur (phototube). 5. Amplificateur.
6. Affichage digital. 7. Flacon laveur. 8. Fritté. 9. Site d'injection des échantillons d'air.

Fig.13 Schéma de principe de la méthode du centre de Strasbourg

Comme il s'agit d'une analyse par spectrométrie à une longueur d'onde donnée, il convient de vérifier que l'échantillon ne comporte pas d'éléments pouvant donner lieu à des interférences spectrales. Ces interférences ont été étudiées pour les particules et fumées et pour les gaz contenus dans l'air. Il n'a pas été relevé de problèmes ni avec les fumées de cigarettes ou des tuyaux d'échappement ni avec les gaz comme l'argon, le CO₂ et l'azote. De même l'ozone est un gaz qui se manifeste à la longueur d'onde du mercure. Dans ce cas il faut passer l'échantillon dans un flacon laveur contenant de l'eau qui transforme l'ozone en eau oxygénée.

La conclusion qu'on peut retirer de cette étude est que l'appareil réalisé par le centre antipoison de Strasbourg et le laboratoire de toxicologie de Illkirch est un appareil fiable et capable de mesurer le mercure en routine. La limite de détection a été évaluée à $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Une lecture immédiate du résultat permet des mesures fréquentes et régulières du taux réel de mercure de l'air auquel les personnes sont exposées dans les laboratoires ou sites industriels à des doses relativement faibles.

III.1.4 Mesure du mercure dans l'air ambiant par des analyseurs automatiques :

III.1.4.1 Analyseurs : TEKRAM 2537 A et PSA Sir Galahad II.

Un second volet de l'étude confiée par l'ADEME à l'INERIS (2000) a consisté à évaluer les performances des analyseurs automatiques du mercure gazeux en laboratoire grâce au support de la norme NF X 20-300. Il s'agit de l'appareil canadien le TEKRAM 2537 A et l'appareil anglais le PSA Sir Galahad II.

a- Présentation des deux appareils

Présentation du TEKRAM 2537 A :

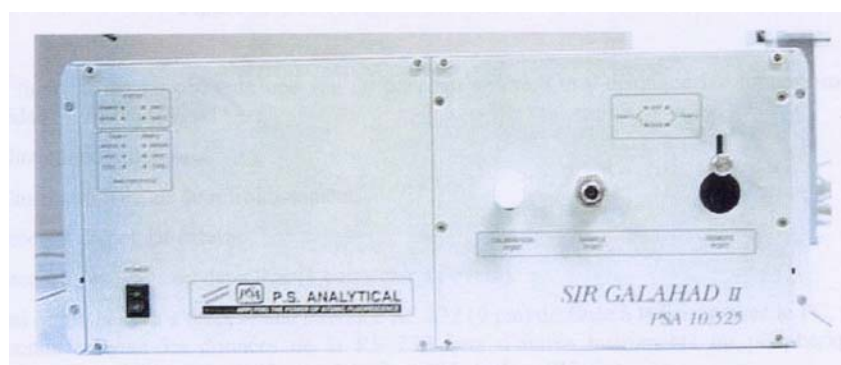
L'échantillon d'air est prélevé au débit de $1,5 \text{ l}/\text{mn}$ pendant 5 minutes, par une pompe intégrée à l'appareil, au travers d'un filtre en téflon. Le mercure gazeux est collecté sur un piège constitué d'un fritté d'or pur. Il est ensuite désorbé thermiquement et acheminé par un flux d'argon de haute pureté vers la cellule de détection de fluorescence atomique. Deux pièges sont montés en parallèle et sont ainsi alternativement en phase de collecte ou d'analyse (thermo-desorption), la mesure est donc en continu. L'étalonnage peut être réalisé de manière automatique par l'intermédiaire d'une source de perméation interne ou par injection manuelle.



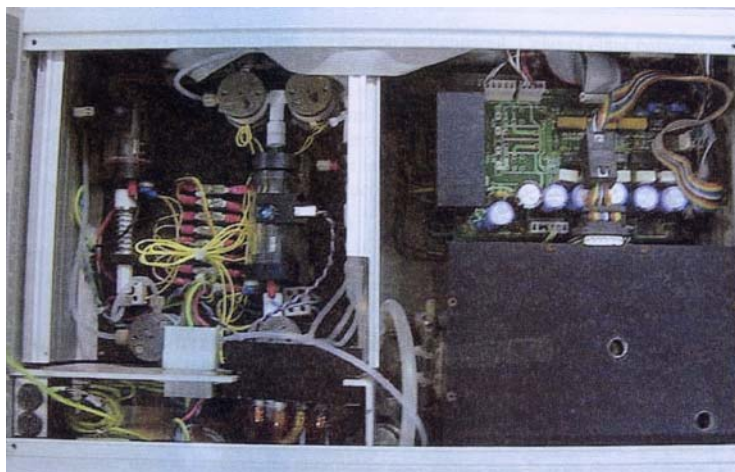
Fig. 14 Tekran 2537 A. Photo tirée de l'étude INERIS 1998

Présentation du PSA SIR Galahad II:

Il présente deux entrées d'échantillons, l'une reliée à une cartouche de piégeage fixe, l'autre utilisée pour insérer une cartouche de piégeage après collecte de l'échantillon sur un site quelconque. L'échantillon est collecté à l'aide d'une pompe externe à l'analyseur. Le mercure est piégé sur un tube contenant un matériau réfracteur microporeux enrobé d'or (le Sphérisorb). La phase de collecte étant achevée, un basculement d'électrovanne permet d'effectuer la purge de l'air de la ligne par de l'argon de haute pureté et de procéder à la désorption thermique du mercure. L'échantillon est alors dirigé vers un détecteur de fluorescence atomique. L'appareil ne disposant que d'un tube de collecte, les mesures sont discontinues. Le refroidissement de la cartouche après analyse est assuré par un courant d'air sous pression ce qui implique le raccordement à un réseau d'air comprimé. L'étalonnage est réalisé via le port d'injection. Il nécessite l'emploi de seringues à gaz et d'un vase de vapeur de mercure stabilisé en température.



PSA SIR GALAHAD II



Vue de dessus du PSA

Fig. 15 PSA SIR Galahad II. Photo tirée de l'étude INERIS 1998

b- Caractéristiques techniques des deux appareils :

(données du constructeur)

	Tekran 2537A	PSA Galahad II
Limite de détection	< 0.1 ng/m ³ (pour 7.5 l prélevés)	non précisée
Gamme	0.2 – 2000 ng/m ³	du ng au µg /m ³
Linéarité	(1 – 200 ng /m ³) 2%	non précisée
Débit	0.5 à 1.5 l/min.	non précisé
Environnement		
Température	15 – 35 °C	5 – 40 °C
Humidité	10 – 90 % relatif	80 % pour des températures n'excédant pas 31 °C, puis décroissant linéairement jusqu'à 50 % pour 40 °C
Altitude	2000 m max.	2000 m max.

c- Principaux résultats de l'étude :

Les essais d'évaluation des deux analyseurs ont été effectués selon la norme NF X 20-300 et ont porté sur :

- la linéarité de la réponse des appareils,
- la dérive du signal sur 7 jours consécutifs,

- la détermination de l'influence des paramètres physiques (température ambiante et pression atmosphérique, hygrométrie de l'échantillon).

Les principaux résultats de ces essais sont les suivants :

- Linéarité

Les appareils Tekran 2537 et PSA Sir Galahad II ont été testés dans la gamme 0 – 100 ng/m³. Les résultats obtenus amènent la conclusion que les appareils ne remplissent pas les conditions de linéarité sur l'ensemble des points de concentration de l'essai de linéarité. Il s'agit des points :

- 14.69 ng/m³ (écart –2.33%), et 70.93 (écart –2.88%) dans le cas du Tekran 2537A
- 37.39 ng/m³ (écart 4.4 % dans le cas du PSA Sir Galahad II).

- Limites de détection :

- 0.049 ng/m³ pour le Tekran 2537A
- 0.197 pour le PSA Sir Galahad II

- Dérive :

- Pour le Tekran 2537A, la dérive sur 7 jours est nulle sur le zéro, et se chiffre à – 0.0073 % par jour sur le signal, soit une dérive quasi nulle.
- Pour le PSA Sir Galahad II, la dérive du zéro sur 7 jours est du même ordre de grandeur que celle du signal, celle-ci se chiffre à – 2.123 % par jour.

- Paramètres physiques :

- Pression atmosphérique

Il apparaît une tendance de la variation croissante qui peut être estimée à + 0.09 % par hPa pour l'appareil Tekran 2537A et une tendance de variation décroissante qui peut être estimée à – 0.386 % par hPa pour l'appareil PSA.

- Température :

Les écarts observés sont de + 0.61% à – 0.94 % par °C pour l'appareil Tekran et de – 1.92 à + 10.01 % pour le PSA selon la variation de température.

- Hygrométrie de l'échantillon :

Les écarts observés sont estimés à, respectivement + 11.5 % pour le Tekran et + 61.7 % pour l'appareil PSA, pour une variation de 50 % d'humidité.

Plusieurs campagnes de mesure ont été réalisées avec les analyseurs par l'INERIS en collaboration avec les réseaux ASPA et ASQAP, ainsi que dans un cabinet dentaire. Ekkes ont permis le contrôle du fonctionnement des deux appareils en situation de terrain et pour des niveaux de concentrations différentes :

- de quelques dizaines de ng/m^3 au $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le cabinet dentaire,
- de quelques ng/m^3 au $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une station de proximité de l'ASPA,
- de quelques ng/m^3 pour une station de fond urbain de l'ASQAP.

Pour le cabinet dentaire ou seul le Tekran a été utilisé, les résultats obtenus sont très proche de celles données par Haikel Y et Voegel J-C (1993). Quant au site urbain, le niveau de concentration est faible, de l'ordre de 3 à 10 ng/m^3 suivant les jours, ce qui correspond tout à fait à l'ordre de grandeur attendu.

III-1.4.2 : Analyseurs SPECTRA ES 600 (en ligne) et ES 700 (Portable) :

En vue de la nouvelle directive européenne concernant la mesure du mercure dans l'air ambiant, la société française SPECTRAFRANCE a développé très récemment deux analyseurs de mesure de mercure dans l'air ambiant. Il s'agit du SPECTRA ES 600 pour la mesure en continue et du portable SPECTRA ES 700.

Ces analyseurs pour la détermination du mercure total directement sur l'air ambiant sont équipés d'un système automatique d'étalonnage.

Leurs caractéristiques se résument de la façon suivante :

- Un seul mode de collecte dit « en continu ».
- Débit d'échantillon : 0,3 l/mn.
- Temps de collecte : 15 minutes par défaut.
- Temps d'analyse : 2 minutes.
- Amalgameur isolé et détecteur balayé en continu par un faible débit de gaz vecteur pendant la phase d'attente.
- Chauffage régulé électroniquement pour une meilleure répétabilité des mesures.
- Détection SFA, alimenté sous 12 volts.

- Générateur d'azote intégré.
- Batterie tampon.
- Appareil modulaire.
- Logiciel Spectest pour diagnostic à distance.

Performances :

- Linéarité de réponse : $R^2 = 0,995$ entre 0 et 300 pg.
- Limite de détection : 30 pg.
- Limite de quantification 18 ng/m³.
- Volume d'échantillon : 5 L
- Reproductibilité : < 30 % pour un échantillon à 100 ng/m³.

III-1.4.3 : Analyseurs SM-3 de Mercury Instruments (Karlsfeld/Allemagne) pour l'analyse en continu du mercure

La société allemande Mercury Instruments a mis au point un appareil de mesure du mercure en continu à la sortie du four des cimenteries. Le SM-3 prélève l'échantillon par extraction. La transformation des espèces de mercure se trouvant dans le gaz de fumée sous la forme élémentaire s'effectue par thermo-catalyse à des température d'environ 400 °C. Des agents réactifs ne sont pas nécessaires. Les composants traces et de matrices tels que l'humidité, CO, CO₂, NH₃, NO, NO₂, et C_xH_x n'ont dans la pratique aucune action perturbatrice. Le SO₂ provoque à des concentrations supérieures à 100 mg/m³ une augmentation du signal qui peut être cependant compensée par calcul jusqu'à 1000 mg/m³ de SO₂. Avec le SM-3 la mesure des émissions de mercure peut être effectuée, même des teneurs particulièrement élevées en poussière, survenant par à-coup, sont supportées sans problème par l'appareil. Il s'avère aussi qu'un entretien bisannuel de routine suffit pour un fonctionnement durable sans panne.

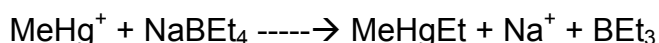
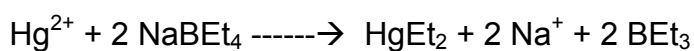
III.2 Analyse du mercure par spéciation :

Le mercure élémentaire et ses composés organomercuriels (Me₂Hg et Et₂Hg) ont été déterminé par couplage –piégeage cryogénique/CPG/ICP-MS- dans l'air prélevé dans une zone urbaine à Bordeaux [C. Pécheyran 1997] de la même manière que

pour les composés tétra-alkylés du plomb. Les résultats ont montré que les concentrations de mercure obtenues sont conformes aux valeurs relevées dans la littérature en environnement urbain.

Les composés du mercure ont été aussi déterminés par une technique couplant en ligne une réaction d'éthylation avec NaBEt₄, un piégeage cryogénique avec séparation par chromatographie en phase gazeuse et détection par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation dans une cellule en quartz [Donard OFX 1989].

L'éthylation se passe selon les réactions :



La stabilité des composés du mercure a été étudiée en présence de différents acides [VO Schmitt et al. 1997]. C'est l'acide nitrique 2 M qui a présenté les meilleurs caractéristiques du point de vue de la stabilité du méthylmercure mais aussi au niveau de la sensibilité de la technique analytique. Ce composé est totalement extrait sans dégradation par l'acide nitrique 2 M pour une application des micro-ondes à une puissance de 60 W pendant seulement trois minutes. Après cette étape d'extraction, les composés du mercure présents dans le surnageant sont déterminés par cette technique.

IV. METROLOGIE DU CADMIUM

IV.1 Analyse du cadmium total

Les poussières de cadmium dans l'air sont prélevées sur filtre puis attaquées à l'acide pour un dosage en spectrométrie d'absorption atomique ou d'émission plasma.

Les filtres utilisés pour le prélèvement des poussières de cadmium sont des filtres de quartz qui doivent retenir des particules de diamètre de l'ordre de 0,3 μm avec une efficacité de captation supérieure à 99,5 %.

Parmi les nombreuses techniques d'analyses disponibles sur le marché, la technique de spectrométrie d'émission atomique avec émission plasma (ICP-AES) et de couplage torche à plasma induit spectrométrie de masse (ICP-MS) apparaissent particulièrement séduisantes en raison de leur grande sensibilité et leur rapidité d'analyse.

Le plasma utilisé pour ces deux méthodes, souvent considéré comme un quatrième état de la matière, peut être défini comme un gaz à haute température (5000 K) avec une forte densité d'ions et d'électrons libres. Pour l'ICP-MS le plasma à courant induit constitue une source de cations avec une prédominance des espèces monovalentes et constitue une source de raies lumineuses spécifiques des éléments utilisables pour l'ICP-AES.

Pour ces deux méthodes d'analyse, l'introduction de l'échantillon doit répondre à deux exigences principales :

- l'aérosol prélevé doit être suffisamment fin (généralement inférieur à 5 μm) pour pouvoir être transporté par un flux gazeux et permettre une bonne efficacité du plasma.
- le temps de séjour au sein du plasma doit être suffisamment long pour volatiliser l'intégralité de l'échantillon.

Basées sur le même principe d'ionisation par un plasma, elles font par contre appel à des modes de détection différents :

- Détection des éléments émis au sein du plasma à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique.

- Détection des cations monovalents émis au sein du plasma à l'aide d'un spectromètre de masse.

La grande majorité des ICP-MS et ICP-AES fonctionne sous plasma d'argon avec une consommation d'argon d'environ 15 L/min. Les ICP-AES travaillent à des faibles longueurs d'ondes en simultané et sous balayage d'azote pouvant atteindre un débit de 5 L/min.

L'installation d'un ICP-MS en laboratoire requiert différents équipements supplémentaires :

- un système de refroidissement de l'interface et de la chambre de nébulisation qui nécessite une alimentation continue en eau froide (10 L/min)
- une extraction des gaz est à prévoir.

Le mode le plus utilisé en ICP-AES comme en ICP-MS pour l'introduction de l'échantillon dans le plasma est la nébulisation pneumatique.

Les interférences spectrales sont des phénomènes importants en spectrométrie d'émission par plasma (ICP-AES). Ce sont des interférences causées par d'autres raies d'éléments ou par des températures élevées.

Les interférences spectrales en ICP-AES peuvent être classées de la manière suivante :

- la raie d'analyse de l'élément est recouverte par une raie d'un autre élément.
- la raie d'analyse est recouverte partiellement par d'autres raies dues à des phénomènes d'élargissement.
- le pouvoir de résolution instrumental est insuffisant.
- Le bruit de fond est important.

Les spectres en ICP-MS sont relativement simples puisqu'il existe seulement 211 masses atomiques pour tous les éléments de la classification périodiques. Les interférences spectrales peuvent être définies comme étant la superposition, pour une masse atomique donnée, du signal de l'analyte avec celui d'autres espèces. Celles-ci peuvent avoir différentes origines (gaz vecteur, matrice de l'échantillon, air ambiant, contamination par les réactifs) et peuvent être regroupées en quatre catégories :

- Les isobares : certains éléments présentent des isotopes de même masse atomique, ces isobares engendrent des interférences spectrales peu nombreuses et facilement rectifiables.
- les polymères atomiques : ce sont les interférences les plus nombreuses en ICP-MS, il s'agit de superpositions de pics, dues à des fragments moléculaires provenant du gaz porteur ou de la matrice, présents ou formés en même temps que les oxydes.
- les oxydes : l'évaluation de la formation d'oxydes est généralement exprimée par le rapport entre l'élément oxydé considéré et le cation monovalent (MO^+/M^+). Celui-ci n'excède jamais les 5 %.
- les espèces doublement chargées : les éléments présentant une énergie de deuxième ionisation inférieure à l'énergie de première ionisation de l'argon, peuvent être partiellement ionisés sous forme de cations divalents et être détectés à la masse $M/2$. La formation de cations divalents représente au maximum 2 % de l'analyte.

Le couplage ICP-MS peut répondre à la plupart des besoins analytiques dans l'environnement en raison de son excellente sensibilité et de sa large gamme de linéarité. Toutefois, en raison de grande sensibilité aux effets de matrices, l'ICP-AES pourra être préférée si le seuil de détection requis ne constitue pas un facteur limitant.

IV.2 Analyse du cadmium par spéciation

Un schéma de spéciation du cadmium particulaire a été appliqué à des échantillons de poussières collectés, sur un filtre de verre ou en acétate de cellulose, à proximité d'une centrale thermique au charbon, ainsi que sur un échantillon certifié de particules urbaines. Ce schéma repose sur des extractions chimiques sélectives menées de manière séquentielle

L'échantillon de poussière est mis en contact, successivement, avec différents extractants chimiques permettant de distinguer quatre à cinq groupes de composés cadmifères : soluble à l'eau, oxydé, métallique, sulfuré, et lié à des alumino-silicates. Après chaque extraction, le cadmium en solution dans les lixiviats est dosé par spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite. Ce procédé tient compte des espèces de cadmium les plus fréquentes (sels, oxydes, métal, sulfures) et aussi de quelques espèces plus rares telles que le sélénure de cadmium CdSe (impureté présente dans beaucoup de minerais cadmifères) et le cadmium inclus dans des

matrices alumino-silicatées (que l'on peut rencontrer dans des poussières industrielles issues des centrales thermiques au charbon en particulier).

Fraction	Extractant	Espèces de cadmium visées
Soluble à l'eau	Eau	Sels solubles de Cd divalent (sulfate, chlorure)
Oxydée	Tampon citrate	Oxyde (CdO)
Métallique	Nitrate d'ammonium	Cd
Sulfuré	Acide nitrique concentré à chaud	CdS, CdSe
Allumino-silicatée	Acide fluorhydrique et sulfurique	Alumino-silicatées

Tableau 27 : Schéma de spéciation du cadmium.

Les tests réalisés sur des particules urbaines certifiées concernaient des quantités de poussières de l'ordre de 4 – 6 mg, soit 300 – 450 ng de cadmium.

Des protocoles modifiés sont proposés dans le cas où la présence de cuivre divalent Cu (II) ou de zinc métal Zn (o) est suspectée. En effet, le cuivre divalent oxyde le cadmium métal Cd (o) entraînant une surestimation du cadmium soluble. A l'opposé le zinc Zn (o) réduit le cadmium divalent en cadmium métal.

V- CONCLUSION

Les principaux écueils rencontrés dans la mesure du mercure sont la lenteur du signal rendu par l'appareil, le mode en circuit fermé qui conduit quelquefois à des erreurs systématiques non circonscrites et la complexité des dispositifs de piégeage du mercure. La multiplicité des manipulations diminue la fiabilité des mesures et nécessite un personnel compétent. Enfin la purge après chaque mesure demande un temps assez long, une demi-heure quelquefois.

Du fait de la limitation du plomb, les teneurs en plomb à mesurer sont de plus en plus faibles dans tous les milieux et plus particulièrement dans l'air. Il importe donc d'utiliser des procédures analytiques adéquates comme l'utilisation de réactifs, de matériels de prélèvement et d'analyse non contaminés. Le travail sous hotte à flux laminaire et sous air filtré permet de compléter l'arsenal des mesures préventives de la contamination des échantillons dans les laboratoires. La spectrométrie d'absorption atomique est la technique la plus utilisée actuellement pour le dosage du plomb. Toute technique de performance égale ou supérieure à la spectrométrie d'absorption atomique (flamme) peut être utilisée est parfois nécessaire lorsque la durée du prélèvement sur filtre est inférieure à 4 heures, dans ce cas on pourra avoir recours à la spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique pouvant atteindre des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/l}$.

Quant au cadmium, Comme il se retrouve souvent dans les poussières son analyse est pratiquement l'analyse de ces dernières.

Grâce au développement informatique, les logiciels d'acquisition sont devenus très puissants et un analyseur moderne, équipé de ces logiciels, donne quasiment toujours un résultat. L'analyste doit donc se montrer méfiant et très prudent vis à vis du résultat obtenu. Des questions sur le risque de contamination, de perte, d'interférences chimiques ou physiques, de la représentativité de l'échantillon etc. doivent toujours être posées. L'analyste doit choisir dans la mesure du possible un appareillage utilisant une quantité d'échantillon significative, stable, sensible et sans effet de mémoire.

Quant à la spéciation, il est clair que, à l'heure où les politiques prennent de plus en plus conscience que la qualité de l'air doit être une priorité incontournable pour le

contrôle de la pollution atmosphérique, ce thème permet de compléter les informations fournies par l'étude de la composante particulaire.

Par contre on ne peut pas du jour au lendemain remplacer tout le système de contrôle qui repose sur des critères liés à la détermination des concentrations métalliques totales, néanmoins l'industrie de l'instrumentation considère maintenant ce secteur comme important et nous ne tarderons pas à voir dans un proche avenir une instrumentation dédiée à l'analyse par spéciation.

CHAPITRE IV

LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES METAUX LOURDS (Pb, Hg ET Cd) CONTENUS DANS LES FUMÉES

I. INTRODUCTION

Du fait de leur caractère dangereux pour l'environnement, l'usage des métaux lourds dans l'industrie et dans les produits de consommation a considérablement diminué. Pratiquement tous les secteurs sont concernés et les dernières utilisations qui résistent sont des applications pour lesquelles soit il n'a pas été trouvé de substitut technique (cas des batteries d'automobiles au plomb, par exemple, utilisation du cadmium dans les piles et accumulateurs, utilisation de mercure dans les instruments de mesure, dans les tubes fluorescents...), soit la nécessité de remplacer le métal en question est controversée (amalgames dentaires).

De très nombreux exemples illustrent ce mouvement (bannissement du mercure dans les thermomètres et les piles par exemple...).

Il est vrai que ces émissions de métaux ont beaucoup diminué en moins de dix ans et cette baisse affecte principalement le plomb (-75%). Les émissions de plomb émanant du transport automobile ayant pratiquement disparu, reste les émissions industrielles. Là encore, les efforts des industriels ont été importants, et la réduction des émissions de métaux lourds est de l'ordre de 20% en 10 ans.

Cette baisse est également le résultat de réglementations restrictives, voir prohibitives (cas du plomb dans l'essence) qui a eu pour effet de modifier radicalement la part des différents secteurs dans les émissions atmosphériques, au point que désormais, la principale source d'émission ne provient plus de l'industrie mais des usines d'incinération des ordures ménagères.

Ce chapitre est structuré en deux parties, la première aborde un certain nombre d'activités industrielles qui contribuent d'une manière significative à l'émission des métaux lourds (cadmium, mercure et plomb) dans l'atmosphère et la seconde leur traitement quand ils se trouvent dans une fumée ou un effluent gazeux.

II. LES SECTEURS INDUSTRIELS EMETTEURS DE METAUX LOURDS

Les professions émettrices de fumées font face à des problèmes très différents qui tiennent à la nature et à la quantité de fumées émises, mais aussi à l'environnement technique lié à leurs procédés de fabrication. Les fumées sont issues soit de la combustion d'un combustible fossile (chaufferie...), soit d'incinérateurs de déchets de toutes sortes, soit d'un procédé de transformation de la matière.

II.1 Les installations de combustion

II.1.1 La production d'énergie

Les installations de combustion brûlant du fioul lourd, du charbon, du bois, de la biomasse ou du gaz naturel, sont destinées à produire de l'énergie sous forme d'électricité et/ou de chaleur : eau chaude, vapeur, gaz chauds, pour de nombreuses applications de tailles différentes (chaudières d'immeubles, chauffage urbain, chaudières industrielles, centrales thermiques pour production d'énergie électrique, four de raffinerie de pétrole, réchauffages métallurgiques...).

II.1.2 Les problèmes d'environnement posés par les installations de combustion

La pollution engendrée par ces installations dépend essentiellement du type de combustible et du type de foyer :

- les foyers à gaz, utilisant un combustible désulfuré, et bien réglés, ne produisent pratiquement ni poussières ni oxydes de soufre mais on ne peut éviter la formation d'oxydes d'azote.
- Les foyers à fioul lourd émettent des quantités faibles de poussières mais fines et chargées en métaux lourds. Ils émettent principalement du SO₂ et du SO₃ ainsi que des NO_x et des organiques. Pour les chaudières industrielles, il faudra à la fois dépoussiérer le gaz (par exemple par électrofiltre) et le désulfurer (par procédé sec ou humide), suivant la teneur en soufre du combustible.
- Les foyers à charbons émettent également une teneur variable de SO₂ selon la teneur en soufre du charbon, et dans tous les cas des cendres volantes en quantités très variables (5 à 100 g/Nm³) selon le type de brûlage du charbon

(foyers à grille, à charbon pulvérisé, à lit fluidisé,...), et sa teneur en cendres. Ils émettent aussi des NO_x, des organiques, des métaux lourds contenus surtout dans les poussières fines ainsi que du HCl lorsque le charbon contient du chlore.

Pour ces installations de combustion, il est nécessaire en général de dépoussiérer les fumées afin de réduire les concentrations en polluants gazeux. Ce dépoussiérage est souvent réalisé par un électrofiltre ou par un filtre à manches.

Selon la nature et la composition des matières combustibles utilisées et suivant la conception du procédé ainsi que de son mode d'exploitation, des métaux lourds, peuvent être émis impliquant notamment un traitement par adsorption ou une séparation poussées des poussières fines.

II.2 L'industrie du verre

II.2.1 La production du verre

L'industrie du verre est extrêmement diverse, autant dans les produits qu'elle élabore que dans les techniques de fabrication qu'elle utilise. Les produits vont de la gobeletterie en cristal très ouvragée, façonnée à la main, aux impressionnantes quantités de verre flotté produites pour les industries du bâtiment et de l'automobile. Les techniques de fabrication varient des petits fours à chauffage électrique du secteur des fibres céramiques (20 tonnes) aux grands fours transversaux à régénération du verre plat dont la production peut atteindre 700 tonnes par jour.

L'industrie du verre est essentiellement une industrie de produits de base, car plus de 80% de la production est vendue à d'autres industries et l'industrie verrière dans son ensemble est très tributaire du secteur du bâtiment, des industries alimentaires et de l'industrie des boissons. Cependant, certains secteurs de petite production fabriquent des produits allant directement à la consommation.

En 1996, la production totale de l'industrie du verre dans l'union européenne était estimée à 29 millions de tonnes (à l'exclusion des fibres céramiques et des frites). Une répartition indicative par secteur donnée par l'INERIS est présentée dans le tableau ci-dessous :

Secteur	% de la production totale
Verre creux	60
Verre plat	22
Fibres de verre en filament continu	1,8
Verrerie domestique	3,6
Verres spéciaux	5,8
Laine minérale	6,8

Tableau 28 : Répartition approximative du verre par secteur dans l'union Européenne en 1996

La production du verre d'emballage constitue le domaine le plus important de l'industrie verrière en Europe avec une part d'environ 60% de la production totale de verre à l'aide de 295 fours exploités dans toute l'union sauf le Luxembourg. Ce secteur couvre la production des emballages en verre, c'est-à-dire bouteilleries et flacons. Le secteur des boissons représente environ 75% du tonnage total des verres d'emballage. La concurrence vient principalement des autres matériaux d'emballage, l'acier, l'aluminium, les emballages composites cartons et les plastiques.

Une évolution importante dans le secteur a été l'utilisation du verre recyclé, le taux moyen d'utilisation des déchets de consommation dans le secteur du verre creux dans l'UE est d'environ 50% du total des matières premières mises en œuvre, certaines installations utilisant jusqu'à 90% de verre de récupération.

II.2.2 Mises en œuvre du verre

La diversité de l'industrie du verre se traduit par l'utilisation d'un large éventail de matières premières. Les principales matières premières mises en œuvre pour la fusion sont les matières vitrifiantes (sable siliceux, calcins), les éléments intermédiaire/modificateurs de réseaux (soude, calcaire,...) et les agents colorants/décolorants (chromite, oxyde de fer).

Le tableau suivant donne la composition des matières premières utilisées pour fabriquer trois types de verre. On remarque la présence de l'oxyde de plomb dans la matière première du verre qui varie de 24 à 30 % pour le cristal au plomb et de 10 à 70 % pour le verre optique.

Verre	Matière première	Composition (%)
Verre usuel	Silice	70 – 73
	Soude	13 – 16
	Chaux	8 – 13
	Alumine	0,2 – 2
	Oxyde de fer	0,02 – 2,5
	Magnésie	0 - 4
Cristal au plomb	Silice	50 – 60
	Oxyde de plomb	24 – 30
	Soude ou potasse	10 – 12
Verre optique	Silice	40 – 70
	Oxyde de plomb	10 – 70
	Soude	8 – 15
	Acide borique	5 – 15
	Chaux	3 – 12
	Alumine	0 – 2
	Magnésie	0 – 2

Tableau 29 : Matières premières utilisées pour fabriquer trois types de verre.

Lors de la fusion, les différentes matières premières se combinent à haute température (~1500°C) pour former du verre. Pour éliminer les bulles et affiner le verre, ce dernier est maintenu assez longtemps à cette température : les bulles remontent à la surface. Puis il est refroidi jusqu'à une température à laquelle il a le degré de viscosité nécessaire pour mettre en forme les objets que l'on veut obtenir par soufflage ou moulage. Ainsi, le processus de fusion est une combinaison complexe de réactions chimiques et de processus physiques pouvant être divisé en plusieurs étapes : chauffage, fusion primaire, affinage et homogénéisation puis conditionnement.

La fabrication du verre est une activité à forte intensité énergétique et les choix quant à la source d'énergie, la technique de chauffe et la méthode de récupération de chaleur sont les éléments centraux de la conception des fours. Ces mêmes choix sont également des déterminants essentiels des performances environnementales et de l'efficacité énergétique de l'opération de fusion. Les trois sources d'énergie utilisées dans la fabrication du verre sont le gaz naturel, le fuel-oil et l'électricité.

II.2.3 Problèmes d'environnement posés par l'industrie du verre

Lors de la fabrication du verre, les éléments entrants des procédés de base peuvent se diviser en quatre grandes catégories : les matières premières (matières qui font partie du produit), l'énergie (combustible et électricité), l'eau et les matières auxiliaires (adjuvants de fabrication, matières nettoyantes, produits chimiques de traitement de l'eau, etc.).

Les matières premières utilisées, dans ce type d'industrie, sont pour une large part des composés organiques solides, minéraux d'origine naturelle ou produits de synthèse. Elles se trouvent sous la forme de matières en poudre, granulaires ou pulvérulentes. Ainsi, les opérations de stockage et de manutention de ces matières représentent un potentiel d'émissions de poussières non négligeables surtout que ces particules solides servent de vecteurs à différentes substances toxiques comme le cadmium, le mercure ou le plomb.

Les liquides et les gaz sont eux aussi largement utilisés, autant comme matières auxiliaires que comme combustibles. L'industrie du verre n'est pas grosse consommatrice d'eau, les principales utilisations étant le refroidissement, le nettoyage et l'humidification des lots. La fabrication du verre consomme en revanche beaucoup d'énergie et les combustibles peuvent donc représenter une part appréciable des éléments entrants.

Les éléments sortants des procédés de base peuvent se diviser en cinq grandes catégories : le produit, les émissions à l'atmosphère, les rejets liquides, les résidus de fabrication solides et l'énergie.

a\ Les émissions à l'atmosphère

Les principaux enjeux environnementaux pour l'industrie du verre sont les rejets dans l'air et les consommations d'énergie. La fabrication du verre est une activité menée à des températures élevées, nécessitant de gros apports d'énergie, qui entraîne l'émission de produits de combustion et l'oxydation à haute température de l'azote atmosphérique, cela signifie que du dioxyde de soufre, du dioxyde de carbone et des oxydes d'azote sont produits. Par ailleurs, les émissions des fours comportent des poussières et à un moindre degré, des métaux. On estime qu'en 1997, les rejets à l'atmosphère de l'industrie du verre étaient formés de 9 mille tonnes de poussières,

103,5 mille tonnes de NO_x, 91,5 mille tonnes de SO₂ et 22 millions de tonnes de CO₂. Cela représente environ 0,7% du total des émissions de l'union européenne des émissions de ces substances.

Les métaux lourds (cadmium, mercure et plomb) rejetés par l'industrie du verre se retrouvent en grandes quantités dans les poussières et dans les gaz, les principales sources de ces métaux issus des activités de fusion du verre sont résumées dans le tableau :

Emissions	Sources/observations
Poussières	Condensation des constituants volatils du lot de fabrication Entraînement par les gaz des fines introduites dans le mélange vitrifiable Produits de combustion de certains fossiles
Métaux lourds	Présents sous forme d'impuretés mineures dans certaines matières premières ainsi que dans certains calcins de verre recyclé et combustibles Utilisés dans les fondants et les agents colorants dans l'industrie des frites des verres (principalement plomb et cadmium) Utilisés dans certaines formulations spéciales de verre (ex. cristal et certains verres spéciaux)

Tableau 30 : Les émissions de métaux lourds à l'atmosphère produites par les opérations de fusion du verre.

Les rejets de métaux lourds à l'atmosphère peuvent également provenir des activités en aval de la fusion et qui sont spécifiques à la fabrication du verre, telles que l'application ou le séchage de revêtements, les traitements secondaires (taille, polissage,...) et de certaines opérations de transformation en produits (ex. pour la laine minérale et les fibres céramiques).

Les techniques de réduction des émissions de poussières et de métaux lourds des fours dans l'industrie du verre comprennent des mesures secondaires, en général un système d'électrofiltre ou de filtre à manches, conjugué au besoin à un système d'épuration des gaz acides par voie sèche ou semi-sèche et des mesures primaires.

D'après les fabricants de verre, un électrofiltre moderne à deux ou à trois étages, bien conçu, pourra normalement permettre d'atteindre un niveau de rejets de

20 mg/Nm³. Lorsque des appareils à haute efficacité sont utilisés des niveaux de rejets encore plus bas seront souvent possibles.

Les filtres à manches sont très efficaces et permettent normalement des rendements de rétentions de 95 – 99%. Des niveaux d'émission de particules compris entre 0,1 mg/Nm³ et 5 mg/Nm³ peuvent être atteints et des niveaux en permanence inférieurs à 10 mg/Nm³ sont à priori possibles dans la plupart des applications. Cette grande efficacité des filtres à manches peut constituer un facteur important lorsque les poussières ont des teneurs appréciables en métaux lourds et que de faibles niveaux d'émission de ces métaux sont exigés.

Les techniques primaires de réduction de la pollution consistent principalement à utiliser de nouvelles matières, à modifier les fours et à agir sur la conduite des feux. Dans la plupart des applications, les techniques primaires ne permettent pas de parvenir à des niveaux d'émission comparables à ceux des filtres à manches et des électrofiltres.

En plus des poussières, les verreries produisent d'autres polluants gazeux à savoir les oxydes d'azotes (NO_x), les oxydes de soufre (SO_x) ainsi que les fluorures (HF) et les chlorures (HCl) qui doivent être éliminés lors de la dépollution des fumées

II.3. L'industrie du ciment

II.3.1 La production du ciment

Le ciment est le matériau de base pour la construction d'ouvrages de bâtiment et de génie civil. La production de l'industrie cimentière dans l'union européenne s'établissait à 172 millions de tonnes en 1995, soit environ 12% de la production mondiale.

Après extraction en carrière, concassage et homogénéisation des matières premières, la première étape de la fabrication du ciment est la calcination du carbonate de calcium, qui est suivie de la cuisson de l'oxyde de calcium ainsi produit, avec de la silice, de l'alumine et de l'oxyde de fer, à des températures élevées pour former le clinker. Le clinker obtenu est ensuite broyé, après ajout de gypse et d'autres constituants, pour donner le ciment.

Dans la pratique, les matières premières employées en cimenterie sont extraites pour l'essentiel de carrières de calcaire et d'argile qui apportent les 4 oxydes fondamentaux qui participent au processus de transformation du mélange cru en clinker. Les premières apportent le carbonate de calcium CaCO_3 , les secondes les oxydes SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 . Ces dernières se trouvent rarement en proportions voulues. Il faut souvent procéder à des mélanges de matériaux d'origines différentes et, le cas échéant, ajuster la composition du mélange cru par incorporation d'ajouts tels que pyrite grillée (apport de fer), bauxite (apport d'alumine), sable (apport de silice) ou calcaire (apport de chaux). Les matières premières de correction peuvent provenir d'exploitation en carrière (calcaire pur, minerai de fer, bauxite, sable,...) ou d'autres industries (les cendres de centrales électriques, les laitiers de hauts-fourneaux et autres résidus de procédés industriels) peuvent également être utilisés comme substituts partiels des matières premières naturelles. Dans ce dernier cas leur utilisation en cimenterie évite leur mise en décharge [Pliskin 1993].

La fabrication d'une tonne de clinker nécessite un apport de 1,57 tonnes en matières premières.

La clinkérisation a lieu dans un four rotatif, celui-ci pouvant faire partie d'un système de cuisson du type four long par voie humide ou sèche, four avec préchauffeur à grille par voie semi-humide ou semi-sèche, four avec préchauffage en cyclones par voie sèche ou four avec préchauffeur/précalcinateur. Actuellement, les fours par procédé sec assurent environ 78% de la production du ciment en Europe, les fours en voie semi-sèche et semi-humide représentent 16% de la production et le reste, environ 6%, vient des fours à voie humide.

II.3.2. Problèmes d'environnement posés par l'industrie du ciment

La clinkérisation est la partie la plus importante du procédé de fabrication du ciment pour ce qui concerne les problèmes d'environnement critiques, la consommation d'énergie et les rejets à l'atmosphère. En effet l'industrie du ciment se place, avec la métallurgie et la production d'énergie électrique, au premier rang des utilisateurs de combustibles d'origine fossile, solides, liquides ou gazeux. Cette industrie est grosse consommatrice d'énergie, avec un poste d'énergie absorbant dans la plupart des cas 30 à 40% des coûts de production. Divers combustibles sont utilisés pour fournir la chaleur nécessaire au procédé.

En 1995, les combustibles les plus couramment utilisés étaient le coke de pétrole (39%) et le charbon (36%), devant les déchets de divers types (10%), le mazout (7%), le lignite (6%) et le gaz (2%).

En ce qui concerne les rejets à l'atmosphère, les plus critiques sont les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO_2) et les poussières qui véhiculent les métaux lourds.

De nombreuses installations produisant le ciment ont adopté des mesures primaires générales telles que l'optimisation de la conduite du procédé, l'emploi de systèmes gravimétriques modernes pour l'alimentation en combustible solide, des raccordements de refroidissement optimisés et le recours à des systèmes de gestion de la consommation de l'énergie. Ces mesures sont généralement prises dans le but d'améliorer la qualité du clinker et d'abaisser les coûts de production mais elles permettent également de réduire la consommation d'énergie et les rejets à l'atmosphère.

Les émissions issues d'une cimenterie peuvent être classées en deux catégories: d'une part, les émissions qualifiées de locales dues à l'exploitation des carrières, au transport et au stockage des matières premières, au broyage et à l'expédition du ciment et d'autre part, les émissions de poussières des broyeurs et des fours.

Les meilleures techniques employées pour la réduction des émissions de poussières consistent à conjuguer les mesures primaires avec une élimination efficace des matières particulaires tels que les métaux lourds provenant des sources ponctuelles par l'emploi de précipitateurs électrostatiques et/ou de surfaces filtrantes (filtres en tissu). Le niveau d'émission de polluants associé à l'utilisation de ces techniques est de 20 – 30 mg de poussières/ Nm^3 . Les chiffres actuellement communiqués donnent une plage de 5 – 200 mg de poussières/ Nm^3 en provenance des sources ponctuelles [INERIS 2001].

Les quantités de poussières rejetées à l'atmosphère peuvent être relativement élevées lors de la mise en route des fours ou l'apparition d'anomalies de combustion mais pendant de courtes périodes. Il faut cependant signaler que ces poussières recueillies au cours des opérations d'épuration ne constituent pas de déchets : elles sont en effet recyclées dans la fabrication du ciment.

En ce qui concerne les autres polluants atmosphériques, la réduction des émissions de NO_x se fait par une combinaison alliant une combustion étagée et la réduction catalytique non sélective. Le niveau actuel d'émission associé à l'utilisation de ces

techniques est de l'ordre de 200 – 500 mg/Nm³. Pour réduire les émissions de SO₂, les industries emploient des ajouts d'absorbants dans le cas d'émissions initiales ne dépassant pas les 1200 mg/Nm³, et un appareil épurateur par voie sèche ou humide dans le cas d'émissions initiales supérieures à cette valeur. Le niveau d'émission associé à ces techniques est de l'ordre de 200 – 400 mg/Nm³.

Ces mesures supplémentaires réduisent non seulement les émissions de NO_x et de SO₂ mais également les métaux lourds qui se trouvent à l'état gazeux dans les fumées de cimenterie et les poussières de métaux lourds ayant échappées au système de dépoussiérage employé.

II.4 L'industrie de la chaux

II.4.1 La production de la chaux

Le calcaire CO₃Ca, plus ou moins riche en magnésie CO₃Mg, est calciné à une température supérieure à 900°C (1000 à 1300°C), le plus généralement dans des fours droits, quelquefois dans des fours rotatifs ou à sole tournante.

II.4.2 Problèmes d'environnement posés par la production de la chaux

Le combustible utilisé pour produire de la chaux est soit du charbon actif soit du fioul lourd, et les gaz doivent être dépoussiérés avant le rejet à l'atmosphère pour ramener la teneur en poussière entre 50 et 150 mg/Nm³. Les dépoussiéreurs cyclonaires deviennent aujourd'hui insuffisants et il faut utiliser d'autres dépoussiéreurs secs (filtres à gravier, ou à manches) qui nécessitent des précautions d'emploi du fait de l'hygroscopie des poussières, de la présence de SO₂ et de la vapeur d'eau.

La chaux vive CaO est soit utilisée telle quelle, soit hydratée par adjonction d'une certaine quantité d'eau qui la transforme en chaux éteinte Ca(OH)₂, ce qui la rend plus fine et plus apte à de nombreuses utilisations.

Cette opération d'extinction est très exothermique et dégage des poussières hygroscopiques pouvant véhiculer des métaux lourds, Il sera donc conseiller d'employer un procédé humide pour le dépoussiérage.

Lorsque le processus de fabrication de la chaux est accompagné par l'émission d'une quantité élevée de métaux lourds ou de dioxines, un traitement dediox et une séparation poussée des poussières sont indispensables.

II.5 L'industrie des métaux non ferreux

II.5.1 La production des métaux non-ferreux

Au moins quarante deux métaux, plus des ferro-alliages et du carbone et du graphite, sont produits dans l'union européenne et trouvent des applications de toutes sortes dans la métallurgie, la chimie, le bâtiment et travaux publics, les transports ou encore dans la production et le transport de l'électricité. Ainsi, le cuivre de haute pureté est-il indispensable à l'industrie de la production et du transport de l'électricité ; ainsi, de petites additions de nickel ou de métaux réfractaires permettent-elles d'améliorer la résistance à la corrosion et autres propriétés de l'acier. Les non-ferreux trouvent également des applications dans de nombreuses réalisations de haute technologie en particulier dans la défense, l'informatique, l'électronique et les télécommunications.

Le domaine complexe de la production des métaux non ferreux, issus des procédés de première et de seconde élaboration, regroupe les dix métaux suivants :

- le cuivre et ses alliages,
- l'aluminium,
- le zinc, le plomb et le cadmium,
- les métaux précieux,
- le mercure,
- les métaux réfractaires,
- les ferro-alliages,
- les métaux alcalins et alcalino-terreux,
- le nickel et le cobalt,
- le carbone et le graphite.

Les métaux non ferreux sont produits à partir d'une grande diversité de matières premières primaires et secondaires. Les matières premières primaires sont les minerais extraits et traités qui subissent la transformation métallurgique donnant le métal brut. Les traitements préalables des minerais sont généralement effectués dans des installations proches des mines. Les matières premières secondaires sont

de vieux métaux et des résidus collectés localement qui devront parfois, eux aussi, subir un prétraitement pour les débarrasser de revêtements appliqués.

En Europe, les gisements de minerais contenant des métaux en concentrations viables se sont progressivement épuisés et seules quelques sources locales subsistent. La plupart des concentrés sont soit importés de plusieurs points du monde soit issus du recyclage. En effet, le recyclage constitue une composante importante des approvisionnements de matières premières pour un certain nombre de métaux. Le cuivre, l'aluminium, le plomb, le zinc, les métaux précieux et les métaux réfractaires notamment peuvent être récupérés de leurs produits ou de leurs résidus et réintroduits en tête de production sans entraîner de perte de qualité. Les matières premières secondaires représentent dans l'ensemble une fraction non négligeable de la production et apportent donc des gains de consommation sur les matières premières et l'énergie.

Le produit élaboré par l'industrie est soit du métal affiné, soit ce qu'on appelle des demi-produits, c'est-à-dire des métaux et des alliages obtenus sous forme de lingots coulés ou de formes corroyées, sous forme de profilés extrudés, de feuilles, tôles ou feuillards, de barres, etc.

Certains métaux sont indispensables à l'état de traces mais, à des concentrations plus élevées, ils se caractérisent par la toxicité du métal, de l'ion ou des composés et nombre de métaux figurent dans diverses listes de produits toxiques. Le plomb, le cadmium et le mercure sont les substances les plus redoutées

II.5.2 Problèmes d'environnement posés par l'industrie des métaux non ferreux

Les matières premières dont peuvent disposer les différentes usines de non-ferreux est étendu et très souvent, le choix du procédé métallurgique est dicté par ces matières premières ce qui signifie qu'il y a une grande variété de procédés d'élaboration métallurgique.

Les autres facteurs qui peuvent intervenir dans ce choix, sont le dosage des matières premières, le contrôle-commande du procédé, la gestion et le captage des fumées.

La hiérarchie dans le choix d'un procédé a été identifiée comme suit [INERIS, 2001] :

- le prétraitement thermique ou mécanique des matières premières secondaires afin de minimiser la contamination organique de la charge,
- l'utilisation de fours ou autres postes de traitement étanches, qui permettent d'éviter les émissions fugitives, de récupérer les chaleurs perdues et de recueillir les gaz de procédé pour valorisation ou pour dépollution,
- l'utilisation de fours semi-étanches lorsque des fours étanches ne sont pas disponibles,
- la minimisation de transfert de métal entre procédés,
- l'installation de hottes et de gaines prévues pour capter les fumées qui émanent des transferts et des coulées de métal, de mattes ou de scories à hautes températures,
- des enceintes autour des fours ou des réacteurs seront parfois indispensables pour éviter les rejets des fumées perdues dans l'atmosphère,
- les émissions dans l'air.

Les émissions dans l'air proviennent des opérations de stockage, de manutention, de traitement préliminaire des phases de pyroméallurgie et d'hydroméallurgie. Les transferts de matière occupent une place particulièrement importante. Les données fournies ont confirmé que la part des émissions fugitives est très grande dans de nombreux procédés et que ces émissions peuvent être beaucoup plus élevées que celles qui sont captées et traitées. Dans ces situations il est possible de réduire l'impact sur l'environnement en suivant la hiérarchie des techniques de captage :

- optimisation du procédé et minimisation des émissions,
- emploi de réacteurs et de fours étanches,
- captage ciblé des fumées.

Lors de l'élaboration des métaux non ferreux à partir de matières premières primaires, les principaux problèmes d'environnement à considérer sont les pollutions aériennes produites par les poussières, les métaux et/ou composés des métaux notamment les métaux lourds ainsi que le dioxyde de soufre provenant des opérations de grillage et de fusion des concentrés de sulfures métalliques et de la combustion de combustibles soufrés. Les procédés de pyroméallurgie sont également des sources potentielles de poussières et de métaux en provenance des fours, des réacteurs et des poches de transfert de métal fondu.

Dans l'élaboration des métaux non ferreux à partir des matières secondaires, les grands enjeux environnementaux comme précédemment, concernent les rejets gazeux émis par les différents traitements en four et transferts de métaux qui produisent des poussières, des métaux et dans certaines phases du procédé, des gaz acides.

La gamme des matières premières disponible est un facteur important, car elle influe sur la consommation d'énergie, sur les quantités de résidus produites et sur la nature des gaz émis à l'atmosphère. Des matières premières contenant une importante quantité de métaux lourds (cadmium, mercure et plomb) vont générer des fumées chargées en polluants toxiques qu'il faudra traiter avant de les rejeter à l'atmosphère.

En résumé, les principaux problèmes posés par les procédés d'élaboration portent sur la présence des constituants suivants, en prenant chaque groupe de métaux séparément :

- Pour la production du cuivre : SO₂, poussières, composés des métaux, composés organiques, eaux usées (composés des métaux), résidus tels que garnissage de fours, boues, poussières de filtres et scories ainsi que la formation de dioxines.

- Pour la production d'aluminium : fluorures, poussières, composés des métaux, SO₂, HAP, COV, gaz à effet de serre (PCF, CO₂), dioxines, chlorures et HCl. Résidus tels que résidus bauxite, revêtements de cuve usées, poussières de filtres et scories salées et eaux usées.

- Pour la production de plomb, de zinc et de cadmium : poussières, composés des métaux, COV, odeurs, SO₂, autres gaz acides, eaux usées (composés de métaux), résidus tels que boues, résidus riches en fer, poussières de filtres.

- Pour la production de métaux précieux : COV, poussières, composés de métaux, dioxines, odeurs, NOX, SO₂ et autres gaz acides, eaux usées. Résidus tels que boues, poussières de filtres et scories et eaux usées (composés de métaux et composés organiques).

- Pour la production de mercure : vapeurs de mercure, poussières, composés de métaux, odeurs, SO₂, autres gaz acides, eaux usées, (composés des métaux), résidus tels que boues, poussières de filtres et scories.

- Pour la production de métaux réfractaires, de poudre de métal dur et carbures métalliques : poussières, composés solides de métal dur et de métaux, eaux usées (composés de métaux), résidus tels que poussières de filtres, boues et laitiers.

- Pour la production des ferro-alliages : poussières, composés des métaux, CO, CO₂, SO₂, eaux usées (composés des métaux), résidus tels que poussières de filtres, boues et scories.

- Pour la production de métaux alcalins et alcalino-terreux : chlore, HCl, dioxines, SF₆, poussières, composés des métaux, CO₂, SO₂, composés de métaux, eaux usées, résidus tels que boues, aluminates, poussières de filtres et scories.

- Pour la production de nickel et de cobalt : COV, CO, poussières, composés des métaux, odeurs, SO₂, chlore et autres gaz acides, eaux usées (composés de métaux et composés organiques), résidus tels que boues, poussières de filtres et scories.

- Pour la production de carbone et de graphite : HAP, hydrocarbures, poussières, odeurs, SO₂, eaux usées, résidus tels que poussières de filtres.

Chaque étape du processus de fabrication d'un métal non-ferreux parmi les métaux cités précédemment, peut engendrer une pollution atmosphérique aux métaux lourds. Les sources potentielles des rejets de ces métaux (cadmium, mercure, plomb) dans l'air sont récapitulées dans le tableau ci-dessous qui présente les méthodes de prévention et de traitement correspondantes :

Phase du procédé	Constituants présents dans les gaz libérés	Méthode de traitement
Manutention et stockage des matières	Poussières et métaux	Application des pratiques correctes pour les stockages, manutentions et transferts. Captage des poussières et filtres à manches si nécessaire.
Broyage et séchage	Poussières et métaux	Captage des gaz et filtres à manches
Frittage/grillage Première fusion Affinage au vent Affinage au feu	Poussières, composés des métaux	Captage des gaz, épuration des gaz, récupération de chaleur
Traitement des scories	Poussières et métaux	Captage des gaz, refroidissement et filtres à manches
Affinage par chaleur	Poussières et métaux	Captage des gaz et filtre à manches
Graphitisation et cuisson d'électrodes	Poussières, métaux, SO ₂ , fluorures, HAP, goudrons	Captage des gaz, condensation et électrofiltres, postcombustion ou épurateur alumine et filtres à manches. Laveur, si nécessaire pour le SO ₂
Production de poudres	Poussières ammoniac	Captage et récupération des gaz Laveur à médium acide
Seconde fusion et coulée	Poussières et métaux	Captage des gaz et filtre à manches

Tableau 31 : Sources potentielles de métaux lourds dans l'air et leurs moyens de prévention dans l'industrie des métaux non ferreux.

Lors de la production des métaux cités ci-dessus, les fumées issues de ces industries sont épurées au moyen de filtres en tissu ou filtres à manches, de façon à réduire les émissions de poussières et de composés des métaux, composés de plomb par exemple. Car la réduction des émissions de métaux lourds nécessite l'utilisation de dépoussiéreurs très efficaces vis-à-vis des poussières fines (<2,5 µm). En effet, la majeure partie des métaux lourds, sont émis sous forme de particules fines qui sont les plus difficiles à capter et sont également les plus nocives pour la santé.

L'emploi d'épurateurs par voie humide est également efficace dans certains cas lorsque les poussières sont abrasives ou difficiles à filtrer ou bien lorsque les métaux lourds sont émis sous forme gazeuse (cadmium et surtout mercure). La mise en étanchéité des fours et les transferts et stockage en enceinte fermée sont des mesures importantes pour éviter les émissions fugitives.

Les émissions dans le milieu aquatique proviennent de sources diverses (eau de traitement des gaz, eau de refroidissement, granulation des scories, électrolyse,) et il existe de nombreuses filières de minimisation et de traitement applicables en fonction de la source des émissions et des constituants présents. En général, les eaux usées contiendront des composés de métaux solubles et non solubles, des huiles et des matières organiques.

La production de résidus est également un aspect important à considérer dans l'industrie des non-ferreux. Toutefois, ces résidus contiennent fréquemment des métaux récupérables et leur traitement, sur place ou dans d'autres installations, pour en extraire les métaux est une pratique courante. Les scories produites sont souvent des déchets inertes, non lixiviables, et trouvent de nombreuses applications dans le secteur des travaux publics.

II.6 La sidérurgie

II.6.1 La production sidérurgique

L'industrie sidérurgique transforme des matières premières (minerai de fer, charbon), ainsi que des additifs (calcaire) et des matières recyclées (ferrailles) par étapes successives pour produire les fontes et les aciers.

Le fer et l'acier sont des produits largement utilisés dans de nombreux domaines, ces produits de la sidérurgie sont élaborés dans les aciéries intégrées (installations d'agglomération et de pelletisation, cokeries, hauts fourneaux et convertisseurs, y compris la coulée continue ou en lingotière) ou bien dans les aciéries électriques.

La production de l'acier brut dans l'union européenne a atteint 155,3 millions de tonnes en 1999, soit 20% de la production mondiale. Les deux tiers environ de cette production proviennent des hauts fourneaux, répartis sur quarante sites, le tiers restant provenant de 246 fours à arc électrique.

Ce type d'industrie est très gourmand en matières premières et en énergie. Plus de la moitié de la masse entrante se trouve à la sortie sous la forme de rejets gazeux et de déchets ou sous produits solides.

Les rejets les plus importants sont déversés à l'atmosphère. Pour la plupart des polluants considérés, les installations d'agglomération viennent en tête de l'ensemble des émissions. Bien que des efforts considérables aient été accomplis pour les réduire, la contribution du secteur aux rejets atmosphériques dans le monde est importante pour plusieurs polluants, surtout certains métaux lourds (cadmium, mercure et plomb).

Si le taux de réutilisation et de recyclage des déchets et sous produits solides a nettement augmenté dans le passé, des quantités considérables continuent d'aboutir à la décharge.

En ce qui concerne les rejets liquides, les eaux résiduelles des cokeries, hauts fourneaux et convertisseurs, constituent les effluents les plus significatifs dans ce secteur.

II.6.2 Problèmes d'environnementaux posés par les installations sidérurgiques

II.6.2.1 Les aciéries intégrées

Ce type d'industrie est constitué de plusieurs étapes, et chaque étape génère des problèmes de rejets pour lesquels il faut définir des techniques efficaces d'épuration. Ces techniques dépendent essentiellement de la nature des polluants contenus dans les rejets.

a- Les installations d'agglomération

Obtenu par l'agglomération des matériaux ferreux, l'aggloméré est un des constituants majeurs de la charge des hauts fourneaux et les problèmes d'environnement posés par ce type d'installation sont les effluents gazeux de la bande d'agglomération qui contiennent un large éventail de polluants tels poussières, métaux lourds, SO₂, HCl, HF, HAP et composés organochlorés comme les dioxines et les furannes.

La principale technique employée pour réduire les émissions de métaux lourds dans l'atmosphère est le dépoussiérage des effluents gazeux. Ce dépoussiérage peut se faire soit par :

- précipitation électrostatique avancée (ESP à électrode mobile, système d'épuration à impulsions, précipitation électrostatique à haute tension...) ou
- précipitation électrostatique avec filtre en tissu, ou
- prédépoussiérage électrostatique (ESP ou cyclones) associé à une épuration par voie humide à haute pression.

L'emploi de ces techniques permet d'abaisser le taux de poussières dans les rejets à moins de 50 mg/Nm³ dans les conditions normales de fonctionnement. En cas d'utilisation d'un filtre en tissu, ces rejets sont de 10 à 20 mg/Nm³. La mise en décharge contrôlée (enrobage hermétique, collecte et traitement des lixiviats) des poussières provenant du dernier étage du séparateur électrostatique au lieu de les recycler vers la bande d'agglomération permet de minimiser les rejets de métaux lourds.

L'utilisation de systèmes d'épuration fine par voie humide en vue d'éliminer les chlorures de métaux lourds solubles dans l'eau (principalement de plomb) est possible, avec une efficacité supérieure à 90%, ou d'un filtre à manche avec addition de chaux. Les effluents liquides doivent être traités par précipitation des métaux lourds, neutralisation et filtration sur sable. Des concentrations inférieures à 0,1 mg (Cd, Hg et Pb) /l sont atteintes.

c- Les installations de pelletisation

La pelletisation est un autre procédé d'agglomération des matériaux ferreux. Alors que, pour différentes raisons, l'agglomération a presque toujours lieu sur le site des aciéries, les pellets sont principalement fabriqués sur le site de la mine ou de son

port d'expédition. C'est pour cette raison, il n'existe en Europe qu'une installation de pelletisation faisant partie d'une aciérie intégrée et quatre installations autonomes.

Pour ces installations également, les rejets dans l'atmosphère viennent en tête des préoccupations environnementales. Une élimination efficace des particules de métaux lourds, du SO₂, de l'HCl et du HF présents dans les gaz résiduaux de la bande de durcissement peut se faire à l'aide d'un traitement semi-sec suivi d'un dépoussiérage (absorbant à suspension gazeuse) ou d'un procédé humide pour le lavage des gaz. De même que pour les installations d'agglomération, les effluents liquides des laveurs sont réduits en mettant l'alimentation en eau en circuit fermé et en pratiquant la neutralisation des métaux lourds, la précipitation et la filtration sur sable.

d- Les installations de cokeries

Le premier réducteur nécessaire dans les hauts fourneaux est le coke. Or, dans les cokeries également, les rejets dans l'atmosphère sont extrêmement appréciables. Beaucoup de ces rejets sont toutefois des émissions fugaces qui proviennent de différentes sources telles que les fuites aux couvercles, aux portes du four, aux portillons de repalage et aux colonnes montantes ou qui sont libérées par certaines opérations comme l'enfournement, le défournement et l'extinction du coke. La principale source ponctuelle d'émission dans l'atmosphère sont les fumées provenant des systèmes de chauffage.

La majeure pollution atmosphérique issue des cokeries est l'émission de SO₂. Ainsi la désulfuration du gaz de cokerie est une mesure de haute priorité pour réduire les émissions de ce polluant, non seulement au niveau des cokeries proprement dites, mais aussi d'autres installations brûlant ce gaz comme combustible. Ces techniques de désulfuration permettent en même temps d'abattre les teneurs de métaux lourds dans les gaz rejetés à l'atmosphère.

e- Les hauts fourneaux

Le haut fourneau reste, de loin, le procédé le plus important pour réduire de la fonte brute à partir de matériaux ferreux. En raison de la forte proportion d'agents réducteurs entrants (coke et charbon essentiellement), ce procédé absorbe la plus grande partie de l'énergie totale consommée par une aciérie intégrée. Les émissions importantes que ce type d'installation engendre sont les émissions polluantes à

l'atmosphère. Ces émissions peuvent véhiculer une quantité non négligeable de métaux lourds, sous forme particulaire et même gazeuse.

Dans ce cas, il est préférable d'éliminer les matières particulaires par des techniques de séparation à sec (déflecteur, par exemple). Les particules fines sont ensuite éliminées à l'aide d'un séparateur électrostatique ou seront éliminées par un laveur en même temps que les métaux lourds gazeux.

f- La sidérurgie à l'oxygène et la coulée

La sidérurgie à l'oxygène a pour objectif d'oxyder les impuretés indésirables encore contenus dans la fonte liquide provenant du haut fourneau. Cette étape comprend le pré-traitement de la fonte, le processus d'oxydation dans le convertisseur à l'oxygène, le traitement métallurgique secondaire et la coulée.

La réduction des métaux lourds dans les fumées issues de ces installations peut se faire à l'aide d'un dépoussiérage efficace (filtre à manches ou précipitateur électrostatique) des fumées provenant du prétraitement de la fonte puis un dépoussiérage (précipitateur électrostatique à sec) ou un lavage pour les fumées de convertisseur à l'oxygène.

Les poussières et/ou boues collectées doivent être recyclées autant que possible pour réduire la mise en décharge. On notera que les poussières et les boues ont habituellement une forte teneur en zinc et d'autres métaux lourds comme le cadmium, le plomb et quantité moindre le mercure.

II.6.2.2 Les aciéries électriques et la coulée

La fusion directe de matériaux ferreux, essentiellement de ferrailles, s'effectue habituellement dans des fours électriques à arc, grand consommateur d'énergie électrique et gros producteurs de rejets à l'atmosphère, de déchets et de sous produits solides (essentiellement des poussières de filtration et des scories). Les rejets dans l'atmosphère de ces fours couvrent un large éventail de composés inorganiques : poussières d'oxyde de fer et de métaux lourds et de composés organiques tels que les organochlorés.

En effet, la refonte des ferrailles à une température de 1650°C pour élaborer l'acier, se traduit par la volatilisation des métaux lourds essentiellement le plomb et le cadmium. En sortie du four les vapeurs se réoxydent et se condensent lors du

refroidissement des fumées dans le dépoussiérage. La production de poussière est comprise entre 15 et 22 kg par tonne d'acier liquide. Ainsi, un système de dépoussiérage semble être indispensable pour éliminer les métaux lourds contenus dans les fumées issues de ce type de fours. Les filtres en tissus bien conçus sont souvent employés car ils permettent de réduire les poussières à moins de $5\text{mg}/\text{Nm}^3$ (valeur moyenne journalière) pour les installations nouvelles.

Cependant, ces dispositifs ne permettent pas de capter les métaux lourds présents dans les gaz et pour lesquels il faut utiliser un procédé de traitement des gaz comme les laveurs par exemple.

II.7. Traitement des déchets

La teneur des métaux lourds dans les fumées issues de l'incinération des déchets dépend bien sûr de la composition du déchet lui-même. Les métaux lourds se trouvent dans les différentes catégories de déchets : déchets industriels évidemment, mais aussi ménagers. Les déchets de métaux ne sont pas les seuls concernés puisqu'on retrouve les éléments en trace dans pratiquement tous les compartiments de déchets ménagers.

a) Les déchets industriels

Les métaux se trouvent de façon évidente dans les déchets industriels, avec une hiérarchie entre secteurs. Il y a les secteurs émetteurs directs, qu'il s'agisse de raffinage des métaux, de la métallurgie de l'acier, de la chimie,...; les secteurs utilisateurs de métaux lourds : huiles usagées, huiles industrielles (cadmium, plomb), tannerie (mercure), textiles (cadmium...), pneumatique (cadmium...); et les sous-produits industriels divers (solvants, déchets de peinture, rebuts de coupe ou d'utilisation...). La composition chimique des différents déchets industriels est évidemment très variable selon les produits.

b) Les déchets ménagers

La production globale d'ordures ménagères est de 26 millions de tonnes, soit 434 kg par habitant et par an. Les métaux représentent 4,1% du total, et les métaux hors aluminium et emballage 1%. Les métaux lourds se trouvent principalement dans cette fraction.

Mais en réalité, les métaux lourds, éléments naturels se retrouvent dans tous les compartiments des déchets : les papiers, les plastiques, les putrescibles (les poissons) et surtout dans les éléments fins, c'est à dire les éléments inférieurs à 2 cm dans lesquels on retrouve beaucoup de métaux lourds : les piles (au mercure et au cadmium), les capsules de surbouchage (au plomb), les débris de lampes et de thermomètres (au mercure) ainsi que les amalgames dentaires.

Le tableau ci-dessous donne la composition en métaux lourds de certains types de déchets :

Déchet	Toutes ordures ménagères confondues	Eléments finis (1)	Combustibles non classés (2)	Textiles
Plomb	795	931	184	99
Cadmium	4	4,5	14	6,8
Mercure	3	1,3	0,2	0,5

(1) Piles, thermomètres, capsules, déchets d'amalgame. (2) Bois, cuirs

Tableau 32 : Composition en mg de métaux lourds par kg de matière sèche de déchets [MIQUEL 2001].

La répartition des métaux lourds (plomb, cadmium et mercure) dans les ordures ménagères en France est donnée par l'ADEME (1993) dans le tableau suivant :

Métal lourd	Plomb (%)	Cadmium (%)	Mercure (%)
Déchets putrescibles	4	12	7
Papiers	1	5	<1
Cartons	<1	3	2
Complexes	<1	<1	<1
Textiles	<1	5	<1
Textiles sanitaires	<1	<1	<1
Plastiques	3	37	5
Combustibles	<1	13	<1
Verres	11	8	<1
Métaux	64	10	<1
Incombustibles	14	5	<1
Déchets ménagers Spéciaux	<1	1	82
TOTAL	100	100	100

Tableau 33 : Taux de métaux lourds dans les déchets [MIQUEL 2001].

II.7.1 Le traitement thermique des métaux lourds dans les déchets

Hors traitement, valorisation et recyclage, les métaux lourds étaient jusque là traités selon deux procédés principaux : la mise en décharge et l'incinération. Ces deux procédés libèrent les métaux lourds contenus dans les déchets soit par ruissellement entraînant des quantités de métaux solides ou lixiviation (dans le cas de la mise en décharge), soit par émissions aériennes (gaz) ou de rejets dans les mâchefers (dans le cas de l'incinération).

Avec les restrictions posées à la mise en décharge, bientôt réservée aux seuls déchets ultimes ne pouvant faire l'objet d'une valorisation, l'incinération est aujourd'hui le mode courant de traitement de déchets ménagers.

Le traitement thermique dégage des métaux lourds en proportions variables. Quelles que soit la technique utilisée (incinération, thermolyse ou lit fluidisé), le flux d'éléments traces se partage en trois parties :

- une partie sous forme gazeuse dans les gaz de combustion,
- une partie sous forme solide dans les cendres volantes,
- une partie sous forme solide dans le mâchefer et sur les parois du four.

Au cours du refroidissement, les gaz se condensent et les cendres se solidifient.

Les effluents gazeux chargés de poussières se scindent en deux lors du passage dans le système d'épuration, une partie allant vers le système de traitement des effluents liquides et solides, une autre partie étant rejetée à l'atmosphère.

Le comportement des métaux lourds lors de traitements thermiques dépend de leur nature (chimique et physique), et de leur environnement (température, atmosphère, temps de séjour,....).

Depuis les efforts de réduction des émissions polluantes dans de nombreuses activités, le secteur des déchets est aujourd'hui une source importante d'émission de polluants atmosphériques et notamment de métaux lourds. L'importance relative de ces émissions croît au fur et à mesure que les autres sources d'émission régressent, voire disparaissent.

Métal lourd	Emissions totales (tonnes)	Emissions industrielles totales (tonnes)	Traitement des déchets (tonnes)
Cadmium (cd)	14	12	4,7
Mercure (Hg)	36,2	29,4	22,4
Plomb (Pb)	1190	357,5	72,7

Tableau 34 : Comparaison entre les émissions atmosphériques de métaux lourds du secteur industriel et traitement des déchets en France 1998 [CITEPA].

a- L'incinération

L'incinération est un procédé de traitement qui consiste à brûler les déchets dans des fours spéciaux, adaptés aux caractéristiques de nos résidus : hétérogénéité, humidité variable et en générale élevée, pouvoir calorifique variable. C'est une oxydation des matériaux combustibles contenus dans les déchets, permettant ainsi d'éliminer les caractères de putrescibilité liés aux activités chimiques et biologiques de ce type de matériau.

Les unités d'incinération sont destinées à traiter les déchets ne pouvant être ni recyclés ni compostés, ainsi que les déchets hospitaliers banalisés, les graisses déshydratées et les ordures ménagères ne pouvant faire l'objet d'un compostage ou d'un tri-valorisation.

Ce procédé a pour effet de réduire le volume des déchets de 90% et de produire une quantité importante d'énergie. Actuellement, près de 40 % des déchets produits soit environ 20.000 tonnes par jour sont incinérés ; cette filière est en augmentation régulière.

On compte en France près de 320 unités d'incinération dont 70 sont équipées d'une récupération d'énergie, ces unités éliminent près de 60 % des déchets [KIES 1998].

Lors de l'incinération des déchets, l'atmosphère est oxydante et les températures atteintes sont comprises entre 750 et 1000°C. Les métaux peuvent réagir avec des composés issus de l'incinération des déchets pour former des oxydes, des chlorures, des sulfates. Ces métaux lourds vont se répartir entre les trois flux de façon à ce que le plomb se partage entre les mâchefers (MIOM) et dans les poussières récoltées au niveau du traitement des fumées (REFIOM). Le cadmium se retrouve essentiellement dans les MIOMs, tandis que le mercure est entraîné par les fumées. Pour pouvoir respecter les normes en vigueur et éviter l'entraînement des métaux

lourds dans l'atmosphère, le traitement des fumées prévoit aujourd'hui des injections de charbon actif.

La répartition des trois métaux lourds (plomb, mercure et cadmium), dans les effluents d'une usine d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) selon le CITEPA, se fait comme suit :

Métal	Mercure (%)	Plomb (%)	Cadmium (%)
Gaz	72 – 87	1 – 5	12
REFIOM	3 – 4	12 – 37	12
MIOM	10 - 24	58 – 87	76
TOTAL	100	100	100

Tableau 35 : Répartition des métaux lourds (cadmium, mercure et plomb) dans une usine d'incinération d'ordures ménagères (UIOM).

b\ La thermolyse

Lors d'une thermolyse, l'atmosphère est réductrice et les températures sont comprises entre 450 et 600°C. dans ces conditions, les métaux sont décapés de toute substance organique (peinture, vernis, isolants...) et restent sous la forme métallique ou oxyde. En présence de quantités appréciables de composés chlorés dans les déchets, la chloruration des métaux peut être évitée grâce à l'addition de chaux ou de calcaire lors de la thermolyse où le chlore pourra être purgé par simple lavage du coke.

Le mercure et le cadmium (en moindres quantités) peuvent être entraînés par les gaz de thermolyse. C'est la raison pour laquelle le système d'épuration des fumées de gaz de thermolyse est pourvu d'une petite unité de traitement au charbon actif. Le plomb est donc récupéré à l'état métallique ou combiné dans leur état initial avec le coke de thermolyse.

La séparation mécanique de la fabrication minérale permet de récupérer les métaux présents tout en produisant un combustible solide en partie décendré. Ces métaux sont de qualité et peuvent être recyclés.

La valorisation énergétique du coke en tant que combustible de substitution doit donc tenir compte de la présence éventuelle de traces de métaux qui n'auraient pas été

séparés. En particulier, lors d'une valorisation de coke de thermolyse en cimenterie, ces métaux résiduels sont inertés dans le clinker.

II.7.2 Problèmes d'environnement posés par le traitement des déchets

Si le concept de la purification par le feu reste présent dans les esprits, il ne faut pourtant pas conclure rapidement que l'incinération conduit à une totale élimination des éléments nocifs pour l'homme et l'environnement. Au contraire, le traitement thermique est la source potentielle d'un certain nombre d'émissions polluantes dans l'air.

En effet, près de deux tiers de la masse des déchets partent en fumées c'est à dire en gaz et en poussières, quant au tiers restant, il est transformé principalement en mâchefers ou en scorie.

A titre d'exemple, les fumées d'incinération des déchets ménagers se composent essentiellement de vapeur d'eau (5% à 20%), de dioxyde de carbone, de gaz acides (chlore, acide chlorhydrique, oxyde de soufre et d'azote), de métaux lourds (cadmium, mercure et plomb) sous forme particulaire et gazeuse, d'hydrocarbures, de métalloïdes, et de poussières sèches de composition très variée [KIES 1998].

Les exigences en matière d'émissions atmosphériques des polluants contenus dans les fumées sont très strictes ainsi que les normes à faire respecter par les usines d'incinération pour leurs rejets, et pour répondre aux prescriptions en matière de normes de rejets, les fumées de combustion doivent passer par une étape d'épuration qui assure le dépoussiérage des fumées et la captation des gaz acides.

Les métaux initialement contenus dans les ordures ménagères se retrouvent pour une bonne part dans les mâchefers, des quantités importantes d'oxydes métalliques ou de métaux volatils peuvent également se retrouver à l'émission vers l'atmosphère. Parmi ces métaux rejetés à l'atmosphère, les métaux lourds sont de loin les plus dangereux.

III. TRAITEMENT DES METAUX LOURDS CONTENUS DANS LES FUMÉES :

III.1 Introduction :

Il ressort de la synthèse de cette première partie de ce chapitre que le traitement des métaux lourds passe par le traitement des fumées qu'elles soient issues de l'incinération d'ordures ménagères, de l'industrie de l'énergie, de la production et transformation des métaux, de l'industrie du ciment et du verre ou d'industries chimiques.

Les métaux lourds se volatilisent sous l'effet de la chaleur dans les fours d'incinération pour se recondenser lorsque la température rediminue. La température de condensation dépend de chaque métal. Les métaux se condensent, pour la plus grande partie, lorsque la température des fumées est redescendue sous 300 °C. Ils se déposent pour une grande partie, sur les poussières et sont éliminés avec elles lors de l'étape de dépoussiérage.

Le métal, dont la température de condensation est la plus basse est le mercure (env. 350 °C). C'est aussi l'une des raisons pour laquelle le mercure requiert une attention particulière lors de la conception d'un traitement des fumées. Pour piéger le mercure contenu dans les effluents gazeux on peut citer trois différentes manières que sont :

- l'adsorption sur charbon actif,
- la précipitation qui peut intervenir sous forme de sélénure de mercure (installations métallurgiques) ou par co-précipitation avec les carbonates et les hydroxydes métalliques,
- la condensation qui produit une phase eau-mercure qui peut rejoindre une unité de traitement par gravité.

Les métaux lourds se trouvant dans les fumées se divisent donc, en deux familles principales :

- les métaux lourds majoritairement particulaires, dont fait partie le plomb, qui sont arrêtés en quasi totalité par un filtre à manches ou un électrofiltre mais à moindre degré.
- Les métaux lourds « volatils » qui existent à la fois sous forme particulaire et sous forme gazeuse que sont le cadmium ainsi que le mercure et leurs composés.

Si la première famille, concernant le plomb et en partie les deux autres métaux, ne pose pas de problème parce qu'elle est retenue facilement par un dépoussiéreur, la seconde par contre mérite plus d'attention car les éléments volatils traversent facilement le filtre. Il faut adjoindre un adsorbant comme le charbon actif dans le réactif d'un procédé sec par exemple pour parfaire l'épuration des composés métalliques volatils comme ceux du mercure. Ces composés volatils se captent également à froid dans un procédé humide en milieu acide par condensation et formation d'ions complexes.

Les procédés de traitement des fumées sont très connus et décrits dans plusieurs ouvrages. Ces procédés sont composés de deux techniques, l'une concerne l'abattement des polluants particulaires, l'autre celles des polluants gazeux.

Dans ce qui suit nous passons en revue et d'une façon brève, les différents procédés de traitement des fumées. Nous insistons ensuite plus sur les techniques de dépoussiérage pour l'élimination du Plomb et sur les procédés d'adsorption pour l'élimination des métaux volatils comme le mercure et le cadmium. Le lecteur trouvera plus de détails sur le dépoussiérage de même que les procédés de traitement des fumées dans les travaux de S. Bicochi (1998) et C. L'Hospitalier (2000) .

Trois grandes familles de traitement cohabitent : le traitement sec, semi-humide, et le traitement humide. Leur fonction essentielle est de neutraliser les gaz acides contenus dans les fumées. Grâce au dépoussiérage qui existe dans chaque cas et aux procédés dits complémentaires, les métaux lourds sont aussi éliminés.

III.2 Les techniques de dépoussiérage :

Dans la présente étude le dépoussiérage concerne le Plomb et un peu moins le cadmium.

On distingue quatre familles principales de dépoussiéreurs qui diffèrent selon la technologie mise en œuvre pour piéger les polluants particulaires comme les métaux lourds.

- les dépoussiéreurs mécaniques regroupant les séparateurs cycloniques et les chambres de sédimentation. Ils utilisent les forces d'inertie et la gravité pour séparer les particules du flux gazeux.
- Les dépoussiéreurs à couches filtrante couramment appelé filtre à manche qui utilisent un média filtrant (tissu ou fibre).

- Les dépoussiéreurs électrostatique ou électrofiltres qui séparent les particules chargées électriquement sur des électrodes collectrices.
- Les dépoussiéreurs humides regroupant les laveurs venturi qui utilisant une pulvérisation de gouttelettes d'eau pour capter les particules.

Le choix du type de dépoussiérage dépend des paramètres, tels que débit, température, humidité de l'effluent gazeux, des caractéristiques des poussières (granulométrie, résistivité), des limites réglementaires à atteindre, des coûts d'investissement et de fonctionnement.

Les dépoussiéreurs mécaniques ne sont pas utilisés dans le traitement des fumées, ils ne seront donc pas décrits dans cette étude. Les dépoussiéreurs humides même s'ils ne sont pas utilisés eux aussi dans le traitement des fumées, ils peuvent être intéressant pour faciliter la captation les métaux lourds gazeux qui peuvent être piégés dans le liquide.

Dans le traitement des fumées, le dépoussiérage est aujourd'hui dominé par les filtres à manches et les électrofiltres. On trouve en général l'électrofiltre en amont des laveurs humides, tandis que les filtres à manches sont souvent placés en aval des procédés secs ou semi-humides.

III.2.1 Les électrofiltres :

L'électrofiltre est une technique qui repose sur des phénomènes de précipitation électrostatique. En passant dans un champ électrique, les poussières sont chargées et attirées par une électrode sur laquelle elles s'accumulent.

Un électrofiltre est constitué sous sa forme élémentaire la plus simple d'un tube métallique dans l'axe duquel se trouve une barre mince formant une deuxième électrode isolée. Cette électrode dite « émissive » est raccordée à un générateur de haute tension négative et le tube est relié au pôle positif lui-même raccordé à la terre. La fumée circule à l'intérieur du tube et, sous l'influence du champ électrique, les poussières sont précipitées sur la paroi interne du tube.

Un deuxième type plus courant, et surtout destiné à traiter des gros débits de gaz, est constitué de plaque verticales parallèles , entre lesquelles sont tendus des électrodes émissives. La fumée circule horizontalement entre ces rangées de

plaques et les poussières sont collectées de même sur la surface de ces plaques, dites « collectrices »

Dans les deux cas les poussières doivent être détachées par frappage mécanique et recueillies dans une trémie, puis évacuées de façon à permettre un fonctionnement continu de l'appareil.

Cher à l'investissement pour les petites et moyennes unités, l'électrofiltre a trouvé de nombreuses applications dans les grandes installations en raison de sa faible perte de charge et donc une consommation en énergie inférieure à celle du filtre à manche. Cependant le rendement d'épuration est moins bon puisqu'il ne se forme pas de gâteau.

Actuellement les électrofiltres pâtissent d'une moindre efficacité pour la captation des métaux lourds. En effet le temps de séjour du charbon actif est trop court pour pouvoir atteindre les nouvelles réglementations.

III.2.2 Les dépoussiéreurs à tissu : Les filtres à manches :

Les dépoussiéreurs à tissu appartiennent à la famille des séparateurs à couche filtrante dont la particularité est de filtrer la poussière sur elle-même.

Les filtres à manches sont constitués de manches filtrantes en feutre ou en tissu suspendues dans un caisson. Les gaz qui pénètrent dans le caisson vont traverser les manches. Les poussières sont alors retenues sous forme d'une couche appelée gâteau, à la surface du média filtrant. Le tissu support ne joue le rôle de filtre, que le temps de formation de la couche filtrante de poussière. Le gâteau de filtration, une fois constitué est alors capable de filtrer des particules beaucoup plus fines, de l'ordre du dixième de microns. En outre si un réactif a été utilisé en amont comme le charbon actif, il poursuit son travail dans le gâteau.

L'efficacité de la couche filtrante est telle que l'émission de poussières peut être ramenée à quelques mg/Nm^3 et souvent moins de $1 \text{ mg}/\text{Nm}^3$. Ce bon résultat est peu dépendant de la granulométrie contrairement aux autres familles de dépoussiéreurs dont le rendement, est au contraire, très dépendant de la taille des particules.

Le filtre à manche est couramment utilisé pour récupérer le charbon actif utilisé dans le traitement des métaux lourds.

Les dépoussiéreurs à couche filtrante sur un support tissu offrent le domaine d'utilisation le plus large dans toutes sortes d'industries. C'est l'appareil qui permet d'atteindre les meilleures performances de rejet de poussières : moins de 1 mg/ Nm³ dans une très large plage de concentration d'entrée jusqu'à plusieurs centaines de g/Nm³.

La principale limitation provient de la tenue en température du support de filtration, limitant l'emploi à moins de 260 °C. Mais il existe maintenant d'autres supports tels que les fibres céramiques ou les tamis métalliques éventuellement qui permettent de réaliser des appareils à haute température.

Globalement le renforcement de la réglementation des rejets de poussières et le souci de préserver au mieux l'environnement, conduit non seulement pour le dépoussiérage, mais plus généralement pour la majorité des procédés de traitement des effluents gazeux chargés, à une utilisation de plus en plus large des filtres à manches dans l'industrie.

Cela dit, si l'investissement s'avère inférieur à celui de l'électrofiltre, son exploitation reste plus onéreuse.

III.3 Procédés de traitement des fumées:

III.3.1 Le procédé sec :

L'épuration par voie sèche consiste à injecter dans les fumées un solide permettant de neutraliser les gaz acides. En général c'est la chaux sous forme de solide finement divisé qui est utilisée. La technique employée pour réaliser le contact gaz-solide est spécifique à chaque procédé. Ce procédé est relativement simple puisqu'il se compose grossièrement d'un réacteur de contact suivi d'un filtre à manche (figure 16). L'investissement est donc faible et le besoin en main d'œuvre réduit. Par contre pour atteindre les performances attendues par la réglementation, une consommation importante de réactifs est nécessaire ce qui implique une grande quantité de résidus. Il existe cependant des installations fonctionnant avec recirculation des résidus. Quant à l'avantage du procédé sec est le fait qu'il suffit d'un simple ajout de charbon actif, sans toucher à l'architecture du procédé, pour traiter le mercure et le cadmium à condition que le procédé soit équipé d'un filtre à manches et que la température soit inférieure à 200°C. Le plomb étant éliminé avec les poussières.

Une variante de ce procédé, intéressante pour notre étude, est le procédé sec refroidi appelé aussi procédé semi-sec. En effet dans ce procédé les effluents gazeux sont refroidis par de la vapeur d'eau avant que la chaux ne soit injectée, ce qui améliore son efficacité tout en gardant un résidu sec. Il permet en outre de capter les métaux lourds gazeux (notamment le mercure) mais en proportion limitée par condensation sur les particules solides.

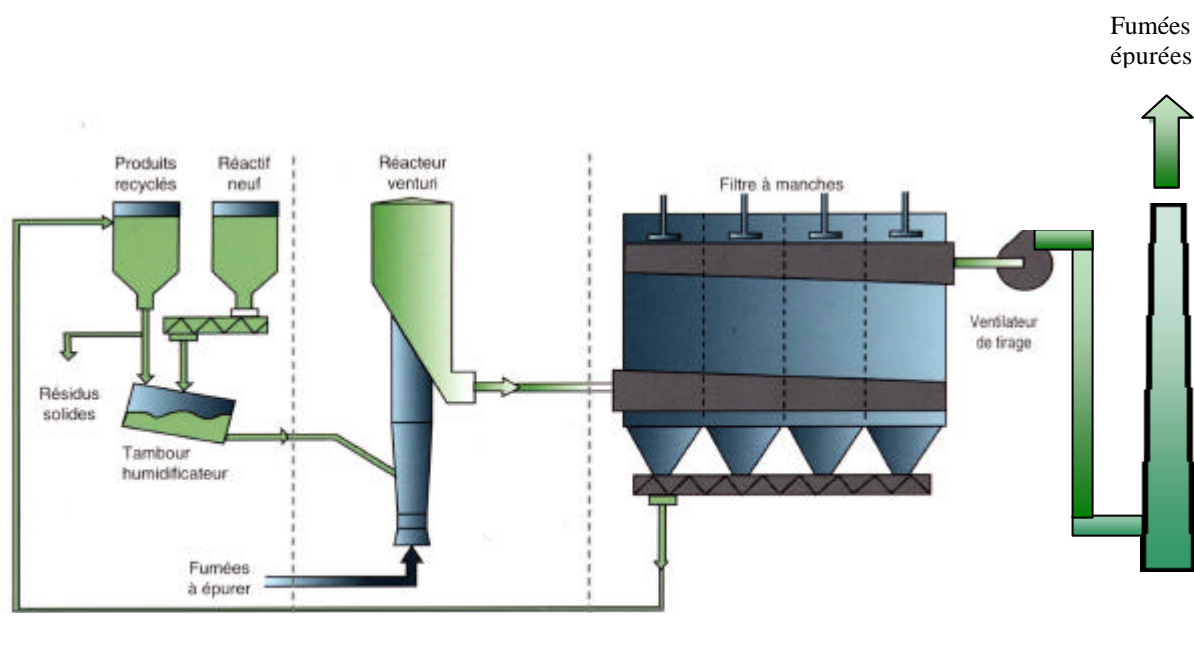


Figure 16 : schéma d'un procédé sec

III.3.2 Le procédé semi-humide:

Dans les traitements semi-humides, la chaux est préalablement mélangée à de l'eau. Le lait de chaux formé est injecté/pulvérisé dans un réacteur/contacteur ; les réactions de neutralisation ont lieu en deux étapes : gaz/liquide puis gaz/solide en partie basse du réacteur, après vaporisation de l'eau.

L'objectif du procédé semi-humide est double :

- assurer la séparation et la neutralisation des polluants acides,
- refroidir les gaz pour atteindre des températures optimales pouvant atteindre 150°C, ce qui est favorable à la captation des métaux lourds volatils (Hg et Cd).

Les variantes de ce procédé proviennent du mode de pulvérisation du liquide dans la tour de réaction :

- pulvérisation biphasique, à l'air comprimé : la solution est injectée à l'aide d'air comprimé et forme ainsi de fines gouttelettes,
- pulvérisation mécanique par atomiseur rotatif : la solution est pulvérisée sous forme de fines gouttelettes par effet centrifuge

Les particules de lait de chaux réagissent dans un premier temps par un contact gaz-liquide avec les gaz acides contenus dans l'effluent gazeux. Elles sont ensuite séchées par la chaleur du gaz et la réaction de neutralisation se termine par un contact solide-gaz.

Comme pour le procédé sec, le traitement semi-humide permet l'injection du charbon actif qui agit dans la phase sèche sur les métaux lourds sans surcoût de filtration.

Il faut toutefois noter que sur certains traitements semi-humides, la période de neutralisation à sec est assez longue pour que le charbon actif soit injecté dans le réacteur comme dans le procédé sec.

Le tableau ci-dessous concernant la teneur en métaux lourds dans les fumées d'UIOM après traitement par voie semi-humide et filtre à manches, est donné à titre d'exemple. On remarque que les valeurs obtenues sont au dessous des normes prévues par l'arrêté du 25 janvier 1991. Par contre la directive européenne 2000/76/CE est loin d'être respectée et ceci quel que soit le métal concerné par la présente étude ce qui nécessite un traitement complémentaire.

Métaux lourds	Teneur après traitement (mg/Nm ³)
Gazeux	
Hg gazeux	0,134
Cd gazeux	0,022
As gazeux	0,031
Particulaire et gazeux	
Hg + Cd	0,195
As + Ni	0,06
Total particulaire	
Cu +Pb +Cr + Mn	1,1

**Tableau 36 : teneur en métaux lourds après traitement semi-humide et filtre à manches
(Source : Bicocchi,1998)**

Sur la figure 17 ci-après, est représenté le schéma du procédé semi-humide. Ce dernier comprend essentiellement une tour de pulvérisation suivi d'un filtre à manches destiné à recueillir le résidu sec constitué par le mélange des poussières contenues dans les fumées et des produits de réaction.

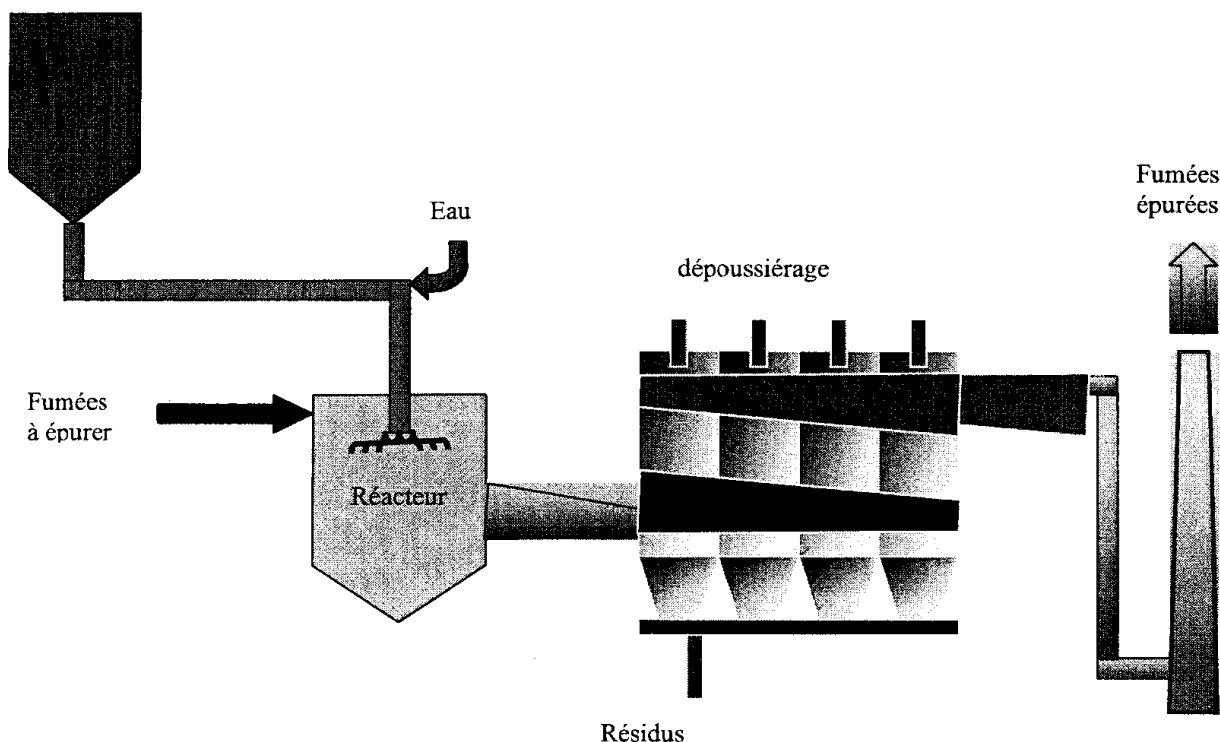


Figure 17 : schéma d'un procédé semi-humide

III.3.3 Le procédé humide:

Le principe du procédé humide est de capter les polluants en favorisant un contact intime entre les gaz et une solution de lavage, elle même pulvérisée à l'intérieur d'un laveur, les gaz étant préalablement refroidis jusqu'à une température de 65 °C. Contrairement aux autres procédés et afin d'éviter l'encrassement du système de lavage, dans le procédé par voie humide, le dépoussiérage se trouve avant le lavage des gaz (figure 18).

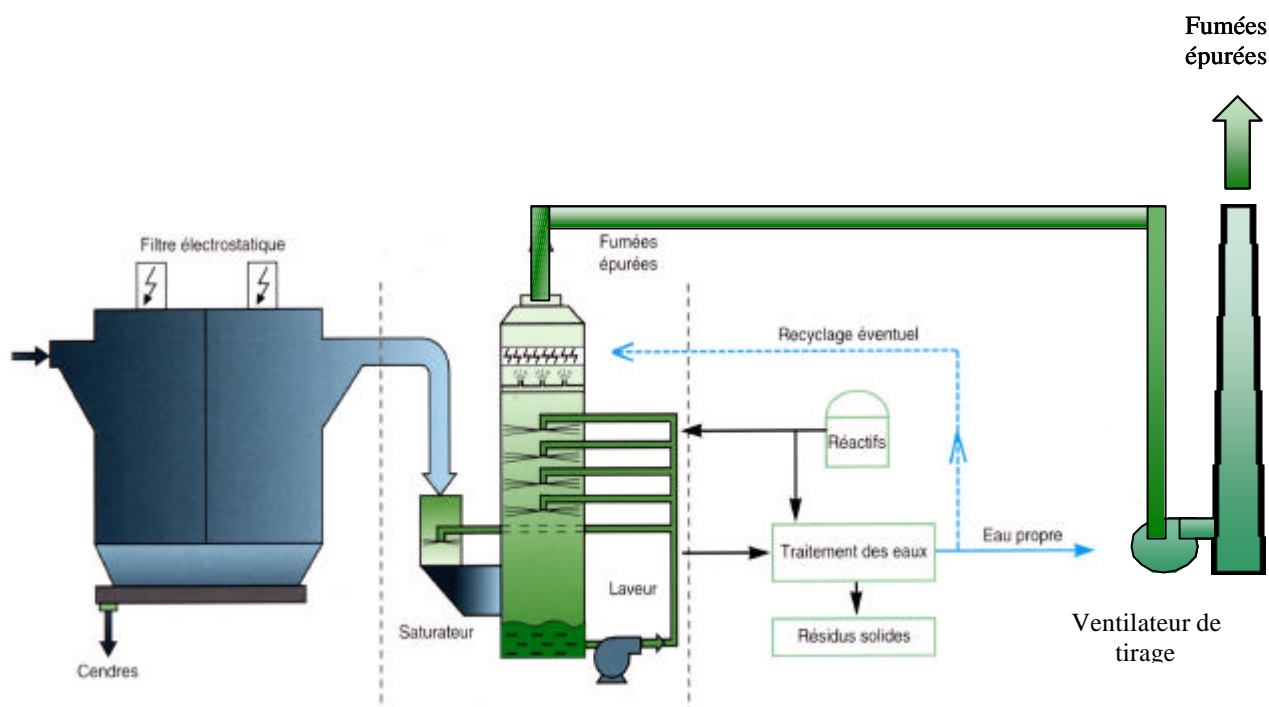


Figure 18 : schéma d'un procédé humide

Le système de lavage situé donc après un dépoussiéreur (électrofiltre ou un filtre à manches), a pour objectifs de :

- compléter le dépoussiérage opéré dans l'électrofiltre,
- capter les métaux (Hg et Cd gazeux) condensés lors du refroidissement,
- capter les gaz acides par absorption.

Pour le lavage des gaz acides on utilise souvent deux étages de lavage ; le premier, appelé étage acide, permet un captage des gaz acides très solubles comme HCl. L'acidité peut être limitée par l'addition de neutralisant. Le second, étage basique, capte les gaz peu solubles comme SO_2 en injectant un réactif neutralisant dans le liquide de lavage dont le pH est maintenu proche de la neutralité voire basique.

Le liquide aqueux utilisé est souvent de la chaux, la magnésie ou la soude.

Les laveurs sont principalement des laveurs à pulvérisation, à garnissage, ou à plateaux. Le premier type est moins sujet aux dépôts de matières solides. Il peut de ce fait être utilisé pour traiter le cas échéant des gaz chargés en poussières, et surtout, accepter des liquides de lavage éventuellement chargés.

Le laveur est l'élément principal dans un procédé humide et l'absorption gaz-liquide est le phénomène qui permet l'épuration. Parmi les métaux lourds, seuls le mercure et éventuellement le cadmium sont présents de manière significative sous forme gazeuse. Ce sont donc les deux métaux concernés par l'absorption. Le mercure qui se présente essentiellement sous forme de vapeur d' HgCl_2 est soluble dans une liqueur de lavage sous réserve que celle-ci soit très acide. Dans le cas contraire le mercure est instable et ne peut être capté.

Malgré ses excellentes performances par rapport aux autres procédés et les faibles quantités de réactifs nécessaires, le niveau de captation des métaux lourds reste insuffisant vis à vis de la nouvelle norme européenne 2000/76/CE. Le respect de cette directive nécessite l'utilisation de techniques complémentaires de traitement avec injection de charbon actif qui font l'objet du paragraphe suivant. L'adaptation de ce procédé à la réglementation européenne actuelle concernant les métaux dans les fumées est plus difficile par rapport aux autres procédés. En effet pour adapter un procédé humide, il faut réchauffer les gaz en sortie du laveur pour atteindre les 100 à 120 °C nécessaires à la réaction avec le charbon actif, injecter le charbon actif et ajouter un filtre à manches. Le surcoût peut paraître prohibitif et l'exploitation demande de l'énergie qui ne pourra plus être valorisée par l'unité d'incinération.

III.3.4 Traitement complémentaire par adsorption sur charbon actif

Les valeurs limites de plus en plus contraignantes en ce qui concerne les émissions des métaux lourds montrent les limites des procédés de traitement des fumées conventionnels. Il est donc nécessaire de leur ajouter une unité supplémentaire et particulièrement adapté à la captation des métaux lourds. Le procédé d'adsorption sur charbon actif répond à cette préoccupation.

L'adsorption est un phénomène de captation physique du polluant. Le support de cette adsorption de par sa géométrie et les caractéristiques de sa surface, présente des aspérités appelées « sites » qui ont la faculté de retenir les particules de polluant. L'efficacité de ce capteur se mesure donc au nombre de « sites » qu'il présente encore à sa surface spécifique.

Même si le but principal de l'adsorption sur charbon actif est de capter les composés organiques tels que les dioxines et furanes, elle permet de finir la captation des métaux lourds et plus particulièrement le mercure. Un charbon actif dopé par des produits soufrés (Na_2S par exemple) est particulièrement approprié.

L'autre adsorbant dont l'utilisation s'est étendue au traitement des fumées, est le coke de lignite. En effet le coke de lignite présente une capacité d'adsorption élevée (surface spécifique importante) et en plus il coûte 10% moins cher que le charbon actif.

Parmi les techniques utilisées pour l'adsorption comme complément à un traitement des fumées on peut citer :

- l'adsorption en lit mobile,
- l'adsorption par transport,
- l'adsorption par lit fluidisé circulant.

III.3.4.1 L'adsorption en lit mobile :

Le principe de l'adsorption en lit mobile est de faire traverser une couche de charbon actif par des fumées à traiter. Le réacteur à lit mobile se trouve en général en bout de chaîne de traitement et ne nécessite pas de système de dépoussiérage.

Au cours du passage dans le charbon actif, les métaux lourds sont liés par adsorption et extraits du flux gazeux.

Le réacteur est généralement du type contre-courant. Une quantité déterminée d'adsorbant est extraite et remplacée par de l'adsorbant neuf à chaque fois que la concentration maximum de polluants est atteinte.

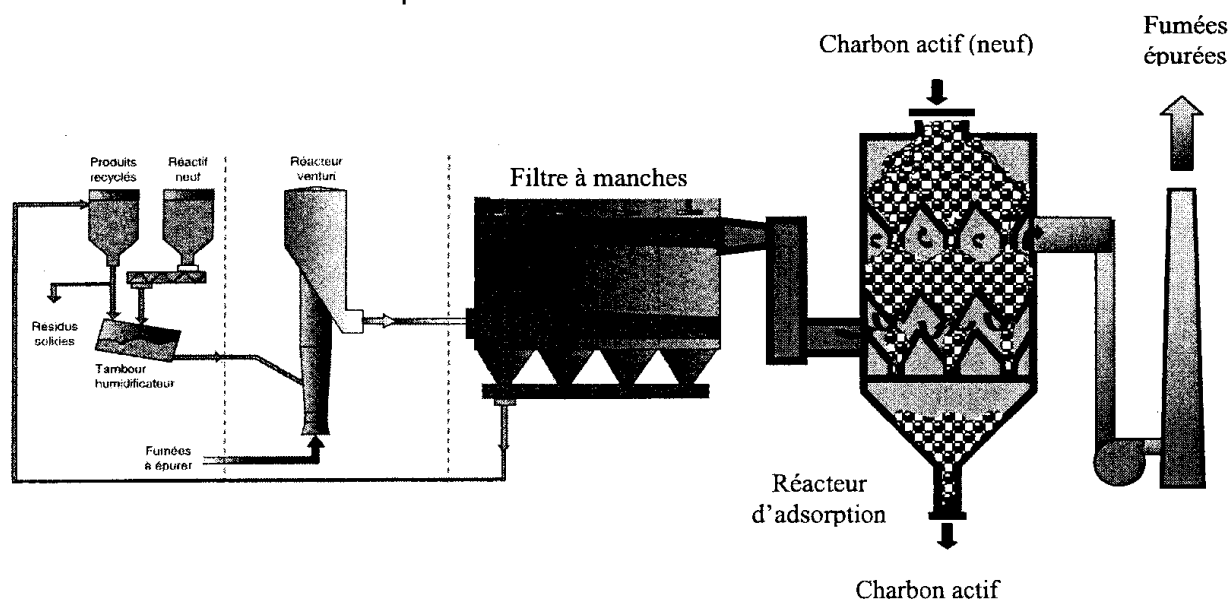


Figure 19 : Exemple de schéma d'un procédé d'adsorption associé à un procédé sec

III.3.4.2 L'adsorption par transport :

Dans ce type de procédé, les fumées à traiter sont mélangées à une faible quantité de charbon actif proportionnelle au débit.

En prenant soin de s'assurer de :

- l'introduction du charbon actif et d'additif dans le sens du flux des fumées de manière à bénéficier d'un temps de séjour suffisant pour permettre l'élimination des polluants,
- d'une répartition uniforme du charbon actif et de l'additif sur toute la section de la gaine des fumées, du choix d'une granulométrie appropriée pour le charbon actif.

Des dispositifs d'atomisation appropriés permettent d'injecter le charbon actif. Grâce au mélange intensif de l'adsorbant avec la phase gazeuse, les métaux lourds sont adsorbés par le charbon actif tout le long du parcours de la fumée (réacteur de transport) jusqu'au filtre à manches où le charbon actif chargé est à son tour capté. Ce système très largement mis en application à ce jour a démontré ses qualités et son efficacité. Il ne nécessite pas l'installation d'une unité supplémentaire, contrairement au lit mobile et au lit fluidisé circulant, par contre il présente l'inconvénient d'être assez coûteux à l'exploitation.

III.3.4.1 L'adsorption en lit fluidisé circulant :

Le procédé de captation des polluants en lit fluidisé circulant (LFC) est une évolution du réacteur de transport.

Un réacteur de type lit fluidisé est placé en amont du filtre à manche et l'injection du réactif est effectuée dans ce réacteur. Là les fumées sont brassées de manière intense avec du charbon actif de faible granulométrie dosé en conséquence, puis, de par la vitesse des fumées, évacuées de la tête de l'adsorbeur.

Après captation des poussières dans le filtre à manches placé en aval, la matière est renvoyée dans l'adsorbeur à lit fluidisé ; ce processus se répète plusieurs fois côté matière solide de manière à obtenir des temps de séjour de ces matières solides très importants.

Ce type de réacteur présente l'avantage :

- d'un temps de séjour prolongé dans le réacteur,
- de l'effet de filtration sur lit (gâteau de filtration sur manches).

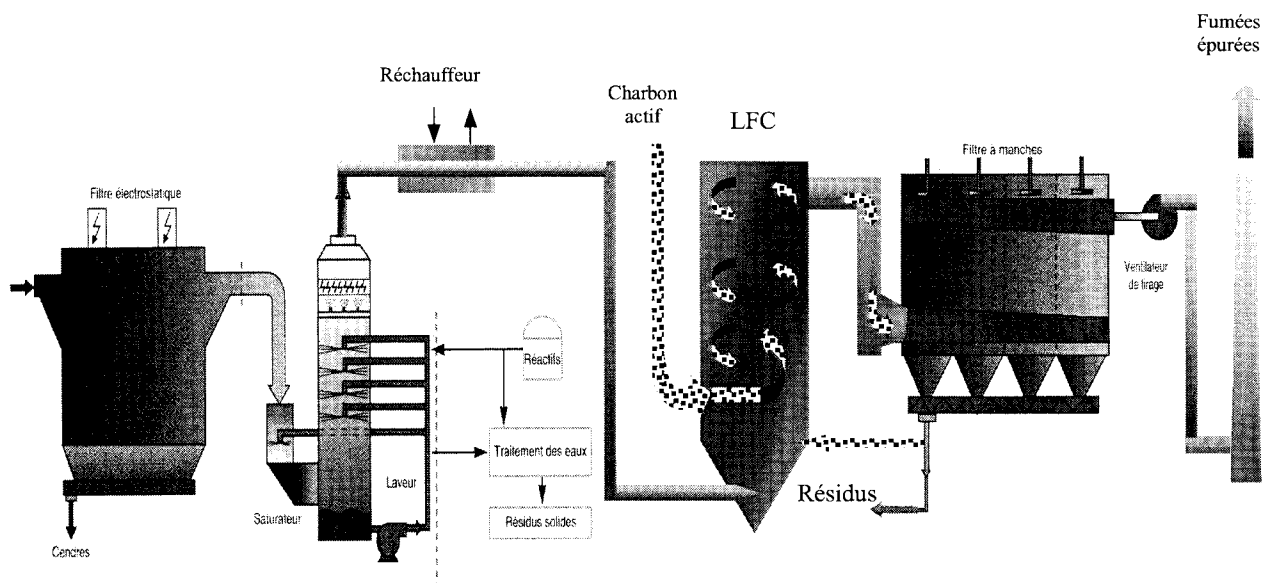


Figure 20 : Exemple de schéma d'un procédé d'adsorption associé à un procédé sec

IV. CONCLUSION :

La plupart des industries rejettent des métaux lourds dans l'atmosphère, ce qui montre l'importance des procédés de traitement des fumées. Mais pour éviter le tout incinération l'accent est mis sur l'importance des méthodes de pré-séparation avant incinération, non seulement pour contribuer à un abaissement de ces rejets dangereux, mais également pour améliorer la combustion. En effet, des essais pratiqués aux Etats-Unis, ont montré qu'un bon tri pouvait amener 22% d'amélioration du rendement de la combustion, 17% de plus de mâchefer (contenant 48% de plomb en plus et 13% de plus de cadmium) et 45% de cendres volantes en moins. Simultanément, le taux d'émission à l'air du mercure baissait de 76% et celui du plomb de 41% [Hubert 1990].

Très dynamique depuis plusieurs années, l'activité des dépoussiéreurs et système d'épuration des fumées devrait poursuivre sa croissance tant dans le domaine industriel avec notamment l'installation de dépoussiéreurs dans l'industrie du ciment que dans le domaine de l'incinération d'ordures ménagères.

En fonction des nouvelles législations, on a vu évoluer les procédés avec filtres à manches et les réactifs comme les adsorbants de type charbon actif, mais aussi des procédés de plus en plus efficace dans les trois voies classique à savoir les procédés secs, semi-humides et humides. Concernant les métaux, la tendance aujourd'hui, est à la filtration par filtre à manches associé à un traitement par adsorption.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

ABDELGHANY, N., SCHUMACHER, M. C., SLATTERY, M. L., WEST, D. W., LEE, J. Occupation, cadmium exposure and prostate cancer. *Epidemiology*, 1990, vol. 1, p 107-115.

ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). Les ordures ménagères en France : synthèse des données existantes. Rapport d'études POLDEN-INSAVALOR, 1996.

ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). 1996 TLVs and BEIs, Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for Chemical Substances and Physical Agents, 1996.

ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) – Ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement. *La qualité de l'air en France en 1995/1996 – Données et références*. Paris : ADEME Editions. 1998, 164 p.

AGHTM (Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux). *Aspects analytiques du plomb dans l'environnement*. Paris : Technique et Documentation, 1996, 483p.

ALKEMADE, C. T., MILATZ, J. W. M. *Appl. Sci. Res. Sect.* , 1955, B4, p 298.

ALMERAS, D. Etude des risques et de l'exposition de la population au cadmium. Thèse Sci. : Université Claude Bernard (Lyon 1), Faculté de pharmacie et Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 1994, 139 p.

AMDUR, M. O., DOUL, J., KLAASSEN, C. D. *Lead*. In : Cassarret and Doull's Toxicology, 5^e édition. New York : McGraw Hill, 1996.

Amouroux , D Tessier E., Pecheyran C., Donard OFX, *Analytica Chimica Acta*, 1998, 377, p 241-254

ANDERSEN, O., BERNARD, A., GOYER, R. A., JAKUBOWSKI, M., NOMIYAMA, K., NORDBERG, G. F. Panel discussion on renal effects of cadmium exposure. In Cadmium in the human Environment : Toxicity and carcinogenicity, Lyon : IARC Sci. Publ., 1992, vol. 118, p 359-363.

ANDERSEN, O., NIELSON, J. B., NORDBERG, G. F. Factors affecting the intestinal uptake of cadmium from the diet. In Cadmium in the human Environment : Toxicity and carcinogenicity, Lyon : IARC Sci. Publ., 1992, vol. 118, p 173-187.

APOSTOLI, P. Criteria for the definition of reference value for toxic metals. *Sci. Total Environ.*, 1992, vol. 120, p 23-27

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Draft toxicological profile for Cadmium. Atlanta : US Department of Health & Human Services, 1997.

Barghigani C, Ristori T, Corttopassi M, *Environ Technol*, 1991, 12, 935-941

BERLIN, M., BLANKS, R., CATTON, M., KAZANTZIS, G., MOTTET, N. K., SAMIULLAH, Y. Birth weight of children and cadmium accumulation in placentas of female nickel-cadmium (long life) battery workers. *In* Cadmium in the human environment : toxicity and carcinogenicity, Lyon : IARC Sci. Publ., 1992, vol. 118, p 257-262.

BERNARD, D., ROELS, H., BUCHET, J. P., CARDENAS, A., LAUWERYS, R. Cadmium and health : the Belgian experience. *In* Cadmium in the human environment : toxicity and carcinogenicity, Lyon : IARC Sci. Publ., 1992, vol. 118, p 15-23.

BLOOM N.S., *Can J Fish Aquat Sci.*, 1992, 49, 1010-1017

BLOOM N. ET FITZGERALD WF, 1988 ; Tseng et al., 1998 7, 8 rap biblio).

BOEGLIN, J. C. Traitements et destination finale des boues résiduelles. *Traité Génie des Procédés*. Paris : Editions Techniques de l'ingénieur, 2000, vol. J4, J3944, p 1-23.

BOFFETA, P. Methodological aspects of the epidemiological association between cadmium and cancer in humans. *In* Cadmium in the human environment : toxicity and carcinogenicity, Lyon : IARC Sci. Publ., 1992, vol. 118, p 425-434.

BOUDENE, C. Ces métaux lourds en question. *Pollution Atmosphérique*, 1993, n° 336, p 56-62.

BOULET, M. *Rejets atmosphériques : Mettre en place des mesures efficaces*. *Chimie Magazine*. Septembre 1997, n° 153, p 45-48.

BREDER R ET FLUCHT R, *Sci. Tot Environ*, 1984 40-231

CABRIDENC, R. La pollution par les métaux et leurs risques pour l'environnement. Apport de la spéciation à l'évaluation des risques toxiques des métaux pour l'homme et l'environnement. Chimie et Ecologie. 26 mai 1993, p 157-164.

CADMIUM ASSOCIATION, Cadmium Council. Technical notes on cadmium : cadmium production, properties and uses. 1991.

CADMIUM ORGANIZATION. All the information on cadmium [On-line]. Etats-Unis, avril 2001, Available from internet : <URL : <http://www.cadmium.org>>.

CAI, S. W., YUE, L., HU, Z. N., ZHONG, X. Z., YE, Z. L., XU, H. D., LIU, Y., JI, R., ZHANG, W., ZHANG, F. Cadmium exposure and health effects among residents in an irrigation area with a dressing wastewater. Sci. Total Environ., 1990, vol. 90, p 67-73.

CALLERIE, J. L., WILMOTTE, F. *Plomb et alliages de plomb*. Traité de Métallurgie. Paris : Editions Techniques de l'ingénieur, 1993, vol MB5, M510, p1-14.

CARR, D., S. Cadmium and cadmium alloys. Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology. New York : John Wiley & Sons, vol. 4, 1992.

CHIMIE ET ECOLOGIE. Impact des métaux lourds sur l'homme et l'environnement-influence de la spéciation - Le cas du plomb. Pais : Chimie Ecologie, 1998, 73p.

CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique). *Emissions dans l'air en France métropole – métaux lourds*. Paris : CITEPA. 1999, 15p.

CLEVENGER, T. E., SAIWAN, C. KOIRTYOHANN, S. R. Lead speciation of particles on air filters collected in the vicinity of a lead smelter, Environmental science and Technology, 1991, vol. 25, p 1128-1133.

CLOUD J., Communication journée technique sur le mercure, 29 septembre 2000, Pau, France.

COMISSION EUROPEENNE. Le cadmium : mythe ou menace ?. Le Courrier ACP, Janvier – Février 1990, n° 119, 5p.

CONSEIL d'HYGIENE PUBLIQUE de France. Pb, Cd, Hg dans l'alimentation : évaluation et gestion du risque. Paris : Lavoisier TEC&DOC. 1998.

COOK, M. E., MORROW, H. Anthropogenic sources of cadmium in Canada, national workshop on Cadmium transport into plants. Canadian Network of Toxicology Centres, Ottawa (Canada), du 20–21 juin 1995.

CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. 77 ème Edition, Floride : CRC Press Inc.

CRISTANO-HERRERO, T., LORENZO-MARTIN, L. F. Evaluation of cadmium levels in fertilized soils. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1993, vol. 50, p 61-68.

DECRET n° 88-120 du 1^{er} février 1988 relatif à la protection des travailleurs exposés au plomb métallique et à ses composés. Journal Officiel. 5 février 1988.

DELANDRE, J. R. Les réseaux de mesure de la pollution atmosphérique. T.S.M. Mars 1991, n° 3, p 118-120.

DEMICHELE, S. G. *Nutrition of lead*. Comp Biochem Physiol, 1984, 78, p 401-408.

DESPUJOLS, J. *Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X*. Traité Analyse et caractérisation. Paris : Editions Techniques de l'ingénieur, 2000, vol PE4, P2695, p1-18.

DIRECTIVE 1999/30/CE du conseil du 22 avril relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant.

DONARD OFX ET M. ASTUC, *Analusus Magazine*, 1997, M14-M17

DONARD, O.F.X. ET RITSEMA R, *Environment Analysis: techniques, applications and De JONGHE WRA, CHAKRABORTI D, ADAMS FC, Anal Chem*, 1980, 52, p1974-1977

DVGW (DEUTSCHER VEREIN DES GAS-UNDWASSERFACHES). *Daten und informationen Zn Wasserinhaltsstoffen*. Partie 1. Allemagne : E.V. édition, 1985.

Ebinghaus R., Jennings SG., Schroeder WH., Berg T., Donaghy T., Guentzel J., Kenny C., Koock HH., Kvietkus K., Landing W., Muhleck T., Munthe J., Prestbo EM., Schneeberger D., Slemr F., Sommar J., Urba A., Wallschlager Xiao, *Atmospheric Environment*, 1999, 33, 3063-3073

ELINDER, C. G. Cadmium uses, occurrence, and Intake. Cadmium and health : a toxicological and epidemiological appraisal. Floride : CRC Press Inc., 1985.

ELINDER, C. G. Health hazards from environmental or occupational exposure to cadmium. Acta Pharmacol. Toxicol, 1986, suppl. au vol. 59, p 24-30.

ELINDER, C. G. Cadmium as an environmental hazard. In Cadmium in the human environment : toxicity and carcinogenicity. Lyon : IARC Sci. Publ., 1992, vol. 118, p 123-132.

ELICHEGARAY, C. *Pollution atmosphérique*. Traité Environnement. Paris : Editions Techniques de l'ingénieur, 2000, vol G1, G1500, p1-8.

EPA (United States Environmental Protection). 1994 Toxics release inventory – public data release. Washington : U.S EPA Office of Pollution Prevention and Toxics, 1996.

EUROPEAN COMMISSION DG Environment, Ambient Air Pollution by AS, CD, and NI compounds, Position Paper, Octobre 2000

FELDMAN J., HIRNER AV, Intern J Anal Chem, 1995, 60, 339-359

FERRY, N., NESSMANN, C., GIRARD, F., LAFOND, J., MOREAU, T., BLOT, P., LELOUCH, J., HUEL, G. Environmental exposure to cadmium and human birthweight. Toxicology, 1993, vol. 79, p 109-118.

FITZGERALD W.F., MASON R.P., VANDAL G.M., Water Air Soil Pollut, 1991,56, p745-768

FOULKES, E. C. Hanbook of experiemntal pharmacology : Cadmium. New York : Springer-Verlag, 1986, Chapitre 3, Absorption of cadmium, p 75-100.

FRIBERG, L., NORDBERG, G. F., VOUK, V. B. *Handbook on the toxicology of metals*. 2^{ème} Edition. Amsterdam : Elsevier, 1986.

GOYER, R. A. Mechanisms of lead and cadmium nephrotoxicity. Toxicol. Lett., 1989, vol. 46, p 153-162.

GRIMALDI, F., VANDAELE, S., MULS, E., BASCOU, H., ARFI, C., HENRY, A., GOUEZO, F., VIALA, A. Etude de la pollution de l'air à l'intérieur de deux locaux d'enseignement à Marseille, Pollution Atmosphérique, 1992, n° 135, p 43-53.

GRIMALDI, F., BASCOU, H., VIALA, A. Action du comité de Marseille-Provence de l'APPA en matière d'étude des polluants métalliques de l'atmosphère, Pollution Atmosphérique, 1993, n° 139, p 98-103.

HAIKEL Y ET VOEGEL J-C Risques toxiques potentiels des vapeurs de mercure libérées par les amalgames dentaires – éditions techniques- Encycl. Med. Chir. 1993 4p.

HERBERT A., SEMINEL M., Procédé nouveau pour la maîtrise du dépoussiérage et du traitement des gaz provenant de l'incinération des déchets, La Technique Moderne, Mars-Avril 1990, p 41-44.

HOSPITALIER C. BICOCHI S, Etat de l'art et comparaisons technico-économiques des techniques de dépoussiérage. Contrat record N°99-0218/1A

KNOCHE R., MARTINIER X., Valorisation thermique du déchet : réduire le volume des émissions polluantes dégagées dans l'atmosphère, La Technique Moderne, p 33-37.

IKEDA, M. Biological monitoring of the general population for cadmium. In Cadmium in the human environment : toxicity and carcinogenicity. Lyon : IARC Sci. Publ., 1992, vol. 118, p 65-72.

INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité). Cadmium et composés minéraux. Tirés à part des cahiers de notes documentaires – Hygiène et Sécurité du Travail, 1997, FT 60, 6p.

INSERM (Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale). *Plomb dans l'environnement : quels risques pour la santé*. Paris : INSERM, 1999, p 461.

ISNARD, H. *Toxicité du plomb et saturnisme infantile*. TSM, Février 1994, n° 2, p 70-72.

INRS (Institut de Recherche et de Sécurité). *Plomb et composés minéraux*. Tirés à part des Cahiers de notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail, 1^{er} trimestre 1998, n° 170-FT n° 59, 8p.

INRS (Institut de Recherche et de Sécurité). *Mercuriels et composés minéraux*. Tirés à part des Cahiers de notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail, 1^{er} trimestre 1997, FT 55, 6p.

JENSEN, A., BRO-RASMUSSEN, F. Environmental cadmium in Europe. Rev. Environ. Contam. Toxicol, 1992, vol. 125, p 101-181.

JENSEN, A., BRO-RASMUSSEN, F. Environmental contamination in Europe. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 1992, vol. 125, p 101-181.

KALCHER, K., KERN, W, PIETSCH, R. Cadmium and lead in the smoke of a filter cigarette. Sci. Total Environ, 1993, vol. 128, p 21-35.

KASUYA, M., TERANISHI, H., AOSHIMA, K., KATOH, T., HORIGUCHI, H., MORIKAWA, Y., NISHIJO, M., IWAKA, K. Water pollution by cadmium and onset of Itai-Itai disease. Water Sci. Technol., 1992, vol. 25, p 149-156.

KRELOWSKA-KULAS, M. Metal content in certain food products. Die Nahrung, 1991, vol. 35, p 363-367.

KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, 315.

KIES F. K., Epuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères, Diplôme d'Etudes Approfondies, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1998.

LAUWERYS, R., BERNARD, A., ROELS, H., BUCHET, J. P., CARDENAS, A., GENNART, J. Ph. Health risk assessment to long term exposure to chemicals : application to cadmium and manganese. Arch. Toxicol., 1992, vol. 15, p 97-102.

LAUWERYS, R. R. Health maintenance of workers exposed to cadmium. New york : Cadmium Council Inc., 1986.

LASKUS, L, LAHMAN, E. *Continuous lead measurments in ambient air using an automatic filter changer*. 8th World Clean Air Congress, 1989, vol. 3, p 137-141.

LEYGONIE, R. Les métaux lourds dans l'air. Pollution Atmosphérique, 1993, vol. 139, p63-74.

LEYGONIE, R. *Les métaux lourds dans l'air : sources, émissions, mesure, effets*. Pollution atmosphérique, Juillet-septembre 1993, p 64-88.

LIJNEN, P., NICK, L., SAINT-REMY, A., ROELS, H., RONDIA, D., SARTOR, F., THIJS, L. Effects of exposure to cadmium on calcium metabolism : a population study. *Am. J. Epidemiol.*, 1991, vol. 134, p 257-267.

LIVARDJANI F Toxicologie du mercure,Thèse de Doctorat, CHU Strasbourg, Mars 1996

Livardjani F., Heimbürger R., MJF Leroy, Jaeger A., Lugnier AA., *Analisis*, 1995, 23, 392-397

MARLIÈRE F., INERIS, Méthodologie de prélèvement et d'analyse du mercure dans l'air ambiant, 1997, 42p.

MARLIÈRE F., INERIS, Mercure dans l'air ambiant, Evaluation d'analyseurs, campagnes de mesures, 1998, 42p.

MATHE F., ROBACHE A., GALLOO J. C., Prélèvements des particules en vue de l'analyse des métaux, Rapport LCSQA, Ecole des Mines de Douai, étude n° 5, 1999.

MEYER G.A et LEE K.W., *Process control and quality*, 1994, 6, p187-194

MINISTERES de l'AMENAGEMENT et de l'ENVIRONNEMENT. *Principaux rejets industriels en France, bilan de l'année 1996*. Paris, 1997.

MILLET, M., WORTHAM, H, SANUSI, A., MIRABEL, P. *Analyse des brouillards en milieu urbain : II. Acides organiques et métaux lourds*. Pollution atmosphérique. Juillet-septembre 1995, p 31-36.

MIQUEL G., Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, rapport n° 261 du sénat, avril 2001, p.366.

MORLOT, M. Aspects analytiques du plomb dans l'environnement. *TSM*, Février 1994, n° 2, p 79-87.

NORDBERG, G. F. Application of the critical effect and critical concentration concept to human assessment for cadmium. *In Cadmium in the human environment : toxicity and carcinogenicity*. Lyon : IARC Sci. Publ., 1992, vol. 118, p 3-14.

NORME AFNOR NF X 43-021. Qualité de l'air. Air ambiant. Prélèvement sur filtre des matières particulaires en suspension dans l'air ambiant. Appareillage automatique séquentiel. Paris : AFNOR Editions. 1984, 6p.

NORME AFNOR NF X 43-026. Qualité de l'air. Air ambiant. Détermination du plomb dans les aérosols. Spectrométrie d'absorption atomique. Paris : AFNOR Editions. 1990, 9p.

NORME AFNOR NF X 43-027. Qualité de l'air. Air ambiant. Détermination du plomb dans les aérosols. Spectrométrie de fluorescence X. Paris : AFNOR Editions. 1993, 24p.

NORME AFNOR NF X 43-275. Qualité de l'air. Air des lieux de travail – Dosage par Spectrométrie d'absorption atomique (flamme) d'éléments présents dans les particules d'aérosols. Paris : AFNOR Editions. 1992, 20p.

NORME ISO 9855. Air ambiant. Dosage du plomb dans les particules d'aérosols collectées sur des filtres. Méthode par spectrométrie d'absorption atomique. Paris : AFNOR Editions. 1993, 7p.

NORME AFNOR NF X 43-100. Qualité de l'air. Définitions des fractions de tailles des particules pour l'échantillonnage lié aux problèmes de santé. Paris : AFNOR Editions.
NORME ISO 7708. Qualité de l'air. Définitions des fractions de taille des particules pour l'échantillonnage lié aux problèmes de santé. Paris : AFNOR Editions, 1996, 14p.

NRIAGU JO., Nature, 1989, 338, p 47-49

NRIAGU, J. O. Cadmium in the environment : Cadmium in the atmosphere and in precipitation. New York : John Wiley & Sons, 1988, part 1 : Ecological cycling, p 71-114.

NRIAGU, J. O. et DAVIDSON, C. I. *Toxic metals in the atmosphere*. New York : John Wiley & Sons. Vol. 17, 1986.

NRIAGU, J. O., PACYNA, J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature, 1988, vol. 333, n° 12, p 134-139.

OBERDORSTER, G. Airborne cadmium and carcinogenesis of the respiratory tract. Scand. J. Work. Environ. Health, 1986, vol. 12, p 523-527.

OBERDORSTER, G. Pulmonary deposition, clearance and effects of inhaled soluble and insoluble cadmium compounds. *In* Cadmium in the human environment : toxicity and carcinogenicity. Lyon : IARC Sci. Publ., 1992, vol. 118, p 189-204.

OCDE (Organisation de Coopération et Développement Economique). Risk reduction monograph n° 5 : Cadmium OECD Environment Directorate, 1994.

OLIER, J. P. *Surveillance du plomb particulaire atmosphérique en sites urbains*. Pollution atmosphérique, Janvier-mars 1990, p 31-37.

PAGE, A. L., EL-AMAMY, M. M., CHANG, A. C. Handbook of experimental pharmacology : Cadmium. New York : Springer-Verlag, 1986, Chapitre 2, Cadmium in the environment and its entry into terrestrial food chain crops, p 33-74.

PASCAL, P. Nouveau traité de chimie minérale. Tome V : Zinc, Cadmium, Mercure. Paris : Masson et Cie, 1962, p 331-432.

PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale*. Tome VIII (Germanium, Etain, Plomb). Paris : Masson et Cie Editeurs. 1963, p 469-773.

PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale*. Tome V (Zn, Mercure, Cadmium). Paris : Masson et Cie Editeurs. 1963.

PECHEYRAN C, *Analusus magazine*, 1997, 25, n°2, M41-M44

Pécheyrans C, Quetyel CR., Martin Lecuyer FM., Donard OFX, *Analytical chemistry*, 1988, 70, p2639-2645

PERDRIX, E. Spéciation des particules atmosphériques. Etude n°4, Ecole des Mines de Douai, Département De Chimie et Environnement, Décembre 2000, p 1-33.

PIRRONE N. KEELER GJ., NRIAGU JO., *Atmospheric Environment*, 1996, 30, 17, p 2981-2987.

PROFUMO, A., SPINI, G., CUCCA, L., ZECCA, E. Sequential extraction procedure for speciation of inorganic cadmium in emissions and working areas, *Talanta*, 1998, vol. 47, p 605-612.

POLLOK EN. *Atomic Spectroscopy*, 1980, 1, 78-79

QUEVAUVILLER P., *Analusus Magazine*, 1997, M14-M17

RADZIUK B., THOMASSEN Y., VAN LOON JC., CHAU YK, *Anal Chim Acta*, 1979, 105, p255-262

SCHACH-BOOS V. , *Evaluation de l'exposition au mercure des chirurgiens dentistes*, Thèse de Doctorat, CHU Strasbourg, Mai 2000

SCHIERLING P, SCHALLER KH *Atomic Spectrosc*, 1981, 2, 91-92

SELRTZER MD et GREEN RB, *Process control and quality*, 1994, 6, p37-46

SEUX, R. et DAB, W. *Evaluation de l'exposition au plomb et stratégie de prévention*. TSM, Février 1994, n° 2, p 73-78.

SFC (Société française de Chimie). *Cadmium 97* [On-line]. France, 1997, 6p. Available from internet <URL : <http://www.sfc.fr/Donnees/metaux/cd/texcd.htm>>.

SFSP (Société française de Santé Publique). *L'incinération des déchets et la santé publique : bilan des connaissances récentes et évaluation du risque*. Collection santé & société, 1999, n°7, p65-69.

SFSP (Société française de Santé Publique). *L'incinération des déchets et la santé publique : bilan des connaissances récentes et évaluation du risque*. Collection santé & société, 1999, n° 7, 367p.

SQUINAZI, F. *Le plomb dans les vieilles peintures. Du saturnisme professionnel au saturnisme infantile*. TSM, Février 1994, n° 2, p 88- 93.

STAESSEN, J., AMERY, A., BERNARD, A., BRAUX, P., BUCHET, J. P., BULPITT, C J., CLAEYS, F., DE PLAEN, P., DUCOFFRE, G., FAGARD, R., LAUWERYS, R.,

STAESSEN, J., AMERY, A., BERNARD, A., BUCHET, J. P., CLAEYS, F., DE PLAEN, P., DUCOFFRE, G., FAGARD, R., LAUWERYS, R., LIJNEN, P., NICK, L., ROELS, H., RONDIA, D., SARTOR, F., THIJS, L. *Effects of cadmium exposure on the cardiovascular system and on calcium metabolism : results of a cross-sectionnal population study*. In *Cadmium in the human environment : toxicity and carcinogenicity*. Lyon : IARC Sci. Publ., 1992, vol. 118, p 263-269.

STAESSEN, AMERY, A., J., BRUAUX, P., CLAEYS, F., DE PLAEN, P., DUCOFFRE, G., LAUWERYS, R., ROELS, H., RONDIA, D., SARTOR, F. The relationship between blood pressure and environmental exposure to lead and cadmium in Belgium. *Environ. Health Persp.*, 1988, vol. 78, p 127-129.

STEIN E., COHEN Y., WINER A., *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1996, 26,1, p 1-43

TRASSY C, *Spectros Europe*, 1996, 8, p20-26

Torsi G et al; Palmisano F, Désimono E, Rinaldi R *Annali Chimica*, 1982, 72, 365 373

US DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Occupational health guideline for cadmium dust (as cadmium). Washington, D.C. : U.S. Government Printing Office, 1978, p 1-6.

VAHTER, M., NERMELL, B., AKESSON, A. Bioavailability of cadmium from shellfish and mixed diet in women. *Toxicol. Applied Pharmacol.*, 1996, vol. 136, p 332-341.

VAN ASSCHE, F. J., CIARLETTE P. Environmental exposure to cadmium in Belgium : decreasing trends during the 1980s. *Heavy Metals in the Environment*, 1993, vol. 1, p 34-37.

VAN ASSCHE, F. J. A stepwise model to quantify the relative contribution of different environmental sources to human cadmium exposure. *NiCad 98*, République Tchèque, 21-22 septembre, 1998.

VANDEGANS, J., KERSABIEC, A. M., HOENIG, M. *Spectrométrie d'absorption atomique*. Traité Analyse et caractérisation. Paris : Editions Techniques de l'ingénieur, 1997, vol P4, P2825, p1-27.

VEAUX, C., ZUNDEL, T., RENTZ, O. Bilan intégré des émissions et installations de combustion de métaux lourds en Alsace et dans le Bade-Wurtemberg. *Pollution atmosphérique*, Janvier-mars 1997, p 88-97.

VERHILLE B. , Communication Journée technique du mercure, 29 septembre 2000, Pau, France

VERON, C. Les mécanismes de contamination de la chaîne alimentaire par le cadmium principalement la chaîne trophique Air-Sol-Végétaux-Homme. Ann. Fals. Exp. Chim., 1990, vol. 83, p 201-214.

VIALA, A., GOUEZO, F. Action sur la santé de l'homme, des métaux lourds (Pb, Cd, V, Hg) en suspension aérienne aux faibles concentrations. Pollution Atmosphérique, 1988, vol. 83, p201-214.

VIDELAINE-TRAXEL I. Fumées : disparités des normes de rejet suivant les secteurs d'activité. Communication personnelle. L'air que nous respirons. Congrès de Pau 6-9 mars 2001.

VO Schmitt, CM Tseng, R Lobinski et OFX Donard Analusus Magazine, 1997, M30-M32

WALSH, A. Spectrochim. Acta. 1955, 7, p108.

WILLIAM F, FITZGERALD GARY A. Anal Chim 1979 51 1714-1720

WHO (World Health Organization). Environmental health criteria 134 – Cadmium International programme on chemical safety (IPCS) Monograph, 1992.