

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
GENERALITES	
I. GENERALITES SUR LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE	2
I-1. SOURCES DE POLLUTION ATMOSPHERIQUE.....	2
I-1-1. Sources mobiles :	2
I-1-2. Sources fixes :	2
I-1-3. Facteurs influençant la pollution	2
I-2. INFLUENCE AUTOMOBILE SUR LA QUALITE DE L' AIR.....	3
I-2-1. Données sur le parc automobile du Sénégal.....	3
I-2-2. Principaux polluants automobiles	3
I-3. PARTICULES EN SUSPENSION (PS)	4
I-3-1. Origine et effets sur la santé et l'environnement.....	4
I-3-2. Composition chimique des particules	5
II. PLOMB ET SES DERIVES MINERAUX.....	6
II-1. SOURCES D'EXPOSITION AU PLOMB (Pb).	6
II-2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU PLOMB	6
II-3. EFFETS DU PLOMB SUR LA SANTE	7
III. METHODES D'ANALYSE CHIMIQUE DES PARTICULES.....	8
III-1. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA).....	8
III-2. FLUORESCENCE AUX RAYONS X.....	8
III-3. ICP/MS (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA/ MASS SPECTROMETRY):	9
III-4. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE CPG/MS OU GC/MS.....	10
PARTIE EXPERIMENTALE	
I. CADRE D'ETUDE.....	11
II. ECHANTILLONNAGE.....	12
II-1. ECHANTILLONS DE PARTICULES ET MATERIEL DE PRELEVEMENT	12
II-2. ECHANTILLONS D'ESSENCE ET MATERIEL DE PRELEVEMENT	13
III. METHODES D'ANALYSES	15
III-1. ANALYSE DES PARTICULES.....	15
III-1-1. Préparation des échantillons	16

III-1-2.	Calibration de l'appareil :	16
III-1-4.	Optimisation des paramètres d'analyse	16
III-2.	ANALYSE DU PLOMB DANS L'ESSENCE :	17
IV. RESULTATS	20
IV-1.	TENEURS EN ELEMENTS DANS LES PARTICULES ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	20
IV-1-1.	Teneurs en éléments dans les particules obtenues par HVS	20
IV-1-1.	Teneurs en plomb dans les particules obtenues par LVS	24
IV-2.	TENEURS EN PLOMB DANS L'ESSENCE (mg/l).....	25
V. DISCUSSION	28
CONCLUSION	32
PERSPECTIVES :	33
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	34
ANNEXES		

ABREVIATIONS

COV : Composé Organique Volatil

CPG/MS : Chromatographie en Phase Gazeuse couplé à la Masse

CRI : Collision Reaction Interface

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HVS : High Volume Air Sampler

ICP/MS : Inductively Coupled Plasma/ Mass Spectrometry

J.s : Joule. Seconde

LVS : Low Volume Air Sampler

PS : Particules en Suspension

SAA : Spectrométrie d’Absorption Atomique

SAR : Société Africaine de Raffinage

µg/m3 : microgramme par mètre cube

Introduction

Depuis plusieurs années, l'étude des particules atmosphériques suscite un intérêt pour la communauté scientifique. En effet l'atmosphère, interface sensible au contact direct des éléments vivants, représente un milieu complexe où de nombreux éléments interagissent. Ces particules jouent non seulement un rôle considérable dans l'évolution du climat planétaire mais aussi sur la santé de l'homme [Prospero et al., 2002]. Une étude réalisée par la Banque Mondiale au Bangladesh a estimé que l'exposition aux polluants atmosphériques est la cause de près de 15000 morts prématurés et de 6,5 Millions de cas de maladies [Hossen, 2002].

Par leur présence constante dans l'air, les particules atmosphériques constituent une voie privilégiée pour le transfert des polluants vers l'homme. Leur composition chimique dépend fortement de leur origine et de leur milieu d'évolution. La pollution particulaire en milieu urbain résulte principalement du trafic automobile et des émissions industrielles. Associées à une ventilation parfois faible et des conditions de stabilité marquées, ces émissions conduisent à une qualité de l'air très médiocre qui risque de poser de sérieux problèmes de santé publique [Adriano, 2001].

La ville de Dakar concentre à elle seule plus de 80% de l'activité industrielle et plus d'un tiers de la population. Elle est suivie des villes de Thiès, Touba et Kaolack. Etant donné l'importance des quantités émises dans ces villes ; les particules atmosphériques, véhiculées par les masses d'air sont susceptibles d'exercer une influence à grande échelle.

Cependant, aucune étude n'a été menée sur la composition réelle des particules au Sénégal. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail orienté sur un ensemble d'éléments susceptibles d'être émis par les différents secteurs d'activités anthropogéniques. Plusieurs éléments chimiques tels que Al, Fe, Ba, Cu, Mn, Pb, Zn, Ca, Na, K, Mg, Cl, seront pris en considération. Certaines d'entre elles comme Na et Cl, sont caractéristiques de sources naturelles tandis que d'autres comme Pb ou Mn sont réputées pour leur origine automobile ou industrielle.

Cette étude a pour objectifs de :

- déterminer les teneurs de ces éléments chimiques dans les particules atmosphériques provenant de différents sites : Dakar, Kaolack, Thiès, Touba (milieu urbain), et Pout (site témoin).
- vérifier la suppression du plomb de l'essence au Sénégal par le dosage direct de cet élément dans l'essence prélevée des stations de distribution du pays.

I. GENERALITES SUR LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE

L'air est un mélange gazeux contenant essentiellement 78% d'Azote, 21% d'Oxygène et 1% de gaz rares. Chaque jour environ 10.000 à 20.000 litres d'air transitent par nos voies respiratoires. Cependant la dégradation de la composition de l'air, liée aux activités anthropogéniques, est source de conséquences néfastes sur l'environnement et la santé humaine [Oramip, 2006].

I-1. Sources de pollution atmosphérique

Les inventaires d'émissions posent le problème d'exhaustivité. C'est pourquoi identifier correctement les émetteurs est une étape importante dans l'élaboration de l'inventaire. Cette identification correspond également à d'autres préoccupations à savoir: la connaissance de la contribution des différents secteurs permettant la mise en place d'une politique efficace de réduction des émissions.

Ainsi on distingue principalement deux sources de pollution de l'atmosphère :

I-1-1. Sources mobiles :

En zone urbaine, elles sont dominées par la circulation automobile comparativement aux moyens de transport ferroviaire, aérien et maritime. Des études ont montré que les rejets automobiles sont de loin les plus importants et en augmentation dans le monde en corrélation à la croissance du parc automobile et au vieillissement de celui-ci [Chen et al., 2004 ; Shun-hua et al., 1999 ; Diouf et al., 2006]

I-1-2. Sources fixes :

Elles sont constituées par les centrales thermiques alimentées au fuel ou au charbon, l'incinération de déchets ; l'utilisation et le stockage de combustible, les industries, le chauffage, l'épandage des produits agricoles.

I-1-3. Facteurs influençant la pollution

Plusieurs facteurs physico-chimiques (conditions météorologiques, hauteur d'émission, présence d'autres polluants...) conditionnent les teneurs ambiantes des différents polluants, qu'ils soient directement émis (polluants primaires) ou qu'ils résultent de réactions

photochimiques plus ou moins différenciées (polluants secondaires). Ces valeurs de concentration ambiante sont mesurées par des capteurs de surveillance de la qualité de l'air. D'autres facteurs interviennent également pour caractériser l'exposition : le degré de ventilation respiratoire des personnes influencé par l'âge, le sexe, l'activité physique, le temps passé dans différents milieux au cours de la vie courante comme dans l'air extérieur dans lequel les séjours sont habituellement brefs par rapport aux milieux intérieurs, espaces clos plus ou moins bien ventilés... [SFSP, 1996].

I-2. Influence automobile sur la qualité de l'air

I-2-1. Données sur le parc automobile du Sénégal

Le réseau routier du Sénégal s'étend sur un total de 14282Km dont 4046 Km de routes revêtues. Toutes catégories de véhicules confondues, le parc automobile est estimé à 183.684 véhicules en 2000 contre 167.099 véhicules en 1999, soit une augmentation de 9,9%.

L'analyse de la structure des nouvelles immatriculations selon l'état des véhicules a permis de mettre en évidence la prédominance des véhicules neufs sur le marché de l'automobile entre 1980 et 1986, leur part étant estimée à 2/3 des immatriculations. Depuis 1987, on assiste à un vieillissement du parc, attribuable au flux important de véhicules d'occasion enregistrés durant ces dernières années. En effet, de 55,3% en 1987, la part des véhicules d'occasion dans le parc immatriculé passe à 90,5% en 2000. Leur poids annuel dans les immatriculations s'établit à 70,2% sur la période 1987-2000, chiffre comparable à celui fourni par l'étude sur le secteur automobile au Sénégal, qui estime la part du marché informel de l'automobile à 70% du marché global [DTT/DPS, 2001].

I-2-2. Principaux polluants automobiles

Le transport automobile figure parmi les principales sources de pollution au Sénégal. Les polluants rejetés dans l'atmosphère sont:

- Le Dioxyde de Carbone (CO₂) produit par l'oxydation du carbone des carburants,
- Le Monoxyde de Carbone (CO) provenant d'une combustion incomplète du carburant,
- Les oxydes d'Azote (NO_x) formés à haute température par l'oxydation de l'azote de l'air, principalement NO et NO₂,
- Les particules résultant d'une part d'une combustion incomplète (notamment par les véhicules diesel) du carburant lubrifiant, et d'autre part de phénomènes d'usure et de frottement,

- Les composés organiques volatils (COV) comprenant des hydrocarbures (alcanes, alcènes, aromatiques monocycliques...), et des composés oxygénés (aldéhydes, acides, cétones, éthers...). L'évaporation du carburant lors du remplissage du réservoir et au niveau de l'alimentation des véhicules est également source d'émission, notamment pour l'essence plus volatile que le gazole,
- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), tels que le benzo (a) pyrène, le benzo (k) fluoranthène. Ces composés lourds se retrouvent pour certains à la surface des particules, alors que les plus volatils, émis en moindre quantité, sont présents dans la phase gazeuse.
- Le dioxyde de soufre (SO_2) formé à partir du soufre contenu dans le gazole,
- Les métaux (plomb) présents dans les huiles et les carburants (essence plombée). Le CO, NO_x et les COV évoluent chimiquement dans la troposphère sous l'effet du rayonnement solaire, et sont à l'origine d'une pollution photochimique caractérisée par une production d'ozone et d'autres espèces dangereuses pour la santé et l'environnement (peroxyacétylnitrate, aldéhydes, acide nitrique, eau oxygénée, ...).

I-3. Particules en suspensions (PS)

I-3-1. Origine et effets sur la santé et l'environnement

Provenant majoritairement dans le passé des fumées issues des combustions incomplètes de charbon, les particules en suspension sont aujourd'hui principalement issues des véhicules automobiles, des industries d'énergie non nucléaire ainsi que des réactions chimiques entre gaz atmosphériques et l'humidité de l'air. Les études toxicologiques et épidémiologiques mentionnent les particules fines comme un facteur d'accroissement de maladies respiratoires chroniques et de mortalité précoce. Les grosses particules (PM10) sont retenues par les voies aériennes supérieures tandis que les plus fines (PM2.5) pénètrent profondément dans l'appareil respiratoire où elles peuvent provoquer une inflammation et altérer la fonction respiratoire dans son ensemble. Les particules ultrafines sont suspectées de provoquer également des effets cardiovasculaires. Certaines particules ont des propriétés mutagènes et cancérogènes, c'est le cas notamment de certaines particules émises par les moteurs diesel qui véhiculent certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [Hossen, 2002 ; SFSF, 1996 ; Salma et al., 2002 ; Pope III et al., 2002]

I-3-2. Composition chimique des particules

La composition chimique des particules est très variée. Parmi les éléments que l'on peut identifier dans les atmosphères polluées, se trouvent les sels, les oxydes, les composés à base d'azote et de soufre, divers métaux ainsi que des radionucléides. Parmi les éléments majeurs présentant des teneurs supérieures à $1 \mu\text{g.m}^{-3}$, on trouve fréquemment Al, C, Ca, Fe, K, Na, Mg et Si, mais il faut noter que la plupart d'entre eux sont d'origine terrigène. Des teneurs moindres en Cu, Pb, Ti et Zn sont habituellement relevées ainsi que de plus faibles encore avec le Sb, Be, Cd, Co, Cr, Mn, Ni et V. Ces différents éléments ont des sources d'émission bien caractéristiques, c'est ainsi que :

- l'Aluminium (Al), le Fer (Fe), le Calcium (Ca) et le Silicium (Si) proviennent de l'érosion éolienne des sols, des poussières de roches, de la combustion du charbon.
- Le carbone (C) est issu de la combustion incomplète des produits pétroliers. Le carbone particulaire se trouve dans les suies, le noir de charbon et ses origines sont diverses : véhicules à moteurs, fours industriels, sidérurgie, incinérateurs. Par ses excellentes propriétés d'adsorption, il peut transporter des polluants aussi bien gazeux que particulaires, et ainsi catalyser quelques réactions chimiques hétérogènes dans l'atmosphère, notamment l'oxydation de soufre (SO_2) en sulfate (SO_4)
- Le Sodium (Na) et le Chlore (Cl) proviennent des aérosols marins, de combustion des déchets.
- L'Antimoine (Sb) et Sélénium (Se) : ce sont des éléments très volatils provenant de la combustion des carburants, du charbon et des déchets.
- Le Vanadium (V) : Il provient de la combustion de produits pétroliers.
- Le Zinc (Zn) apparaît sous forme de très petites particules, provenant des combustions.
- Le Plomb (Pb) est issu des carburants à base de plomb et des déchets industriels.

II. PLOMB ET SES DERIVES MINERAUX

II-1. Sources d'exposition au Plomb (Pb)

Traditionnellement le plomb est employé dans l'imprimerie et la métallurgie (fonderie), à l'état pur ou sous forme d'alliage. Il est aussi présent dans de nombreux secteurs d'activités : fabrication et récupération d'accumulateurs. Le plomb est également utilisé comme additif dans l'essence automobile. Ces nombreux emplois montrent que l'exposition au plomb résulte majoritairement de l'activité humaine [Kirk-Othmer, 1995 ; Budavari et al., 1995.].

II-2. Caractéristiques physico-chimiques du Plomb

Le plomb est un métal qui présente une très grande stabilité dans l'environnement. Le tableau ci-dessous résume ses quelques propriétés physiques.

Tableau I : Propriétés physiques du Plomb

Densité (g/cm ³)	Nom	Masse molaire	Solubilités	T (°C) fusion	T (°C) ébullition à la pression atmosp.	Tension de vapeur	Aspect
11,35	Plomb (Pb)	207,2	-Insoluble dans l'eau -Soluble dans l'acide nitrique et l'acide sulfurique à chaud	327,4°C	1740°C	0,133kPa à 973°C 53,3kPa à 1630°C	Solide gris-bleuâtre Très mou, malléable

D'un point de vu chimique le plomb n'est pas un métal inerte mais présente une remarquable résistance à la corrosion (par formation, à la surface du métal, d'un film de produit de corrosion insoluble, imperméable et adhérent). A température ambiante, le plomb résiste bien à l'action des acides sulfurique, phosphorique, chromique, fluorhydrique, mais il est attaqué par l'acide nitrique. Il est également attaqué par l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentrés et bouillants.

De nombreux métaux forment des alliages avec le plomb fondu. Ainsi le monoxyde de plomb (PbO) s'altère lentement à la lumière ; il peut être réduit par certains métaux (Ca, Al, Mg). Le

dioxyde de plomb se décompose lentement à la lumière et se transforme en monoxyde à 290°C. A chaud il devient un oxydant puissant qui réagit (parfois de façon très brutale) avec un grand nombre de métaux.

Le chromate de plomb (PbCrO_4) réagit de façon explosive quand il est mélange avec des oxydants forts comme l'aluminium, le sodium et le potassium, les colorants azoïques...

Le sulfate de plomb (PbSO_4) réagit de façon violente avec le potassium ; il peut être complètement réduit par l'hydrogène et à chaud, par le fer, le zinc, l'aluminium [Beliles, 1994; Caillerie et al.].

II-3. Effets du Plomb sur la santé

Le plomb inorganique est absorbé par les poumons et le tractus gastro-intestinal. L'absorption cutanée est généralement faible. Les effets du plomb sur la santé de l'homme sont divers. C'est un métal très toxique qui s'accumule dans l'environnement. Plusieurs études ont montré que le plomb induit une anémie résultante de la baisse de la synthèse de l'hème. Au niveau du système nerveux, le plomb provoque une encéphalopathie et une neuropathie et entraîne chez l'enfant une baisse du coefficient intellectuel. Le plomb a des effets cancérogènes et peut provoquer une stérilité de l'homme lorsque l'intoxication est aiguë. [Karim et al., 2000 ; Hilary, 2001 ; Dally, 1988].

III. METHODES D'ANALYSE CHIMIQUE DES PARTICULES

Elles sont nombreuses et parmi elles on peut citer :

III-1. Spectrométrie d'Absorption Atomique (S.A.A)

Le principe de cette méthode d'analyse repose sur une mesure effectuée à partir d'un échantillon ramené à l'état d'atomes libres. A cette fin, la prise d'essai est portée à une température de 2000°C à 3000°C pour que les éléments présents passent sous forme de gaz à l'état atomique. Pour cette raison, on ne peut obtenir de renseignement sur les éventuelles structures présentes dans l'échantillon à froid. Le dispositif thermique est constitué soit d'un brûleur alimenté par un mélange combustible, soit par un four électrique tubulaire. Dans le premier cas, l'échantillon, qui doit être en solution aqueuse, est nébulisé avant d'être entraîné dans la flamme. Le parcours optique traverse cette flamme qui correspond, sur quelques centimètres, à une concentration des éléments présents à l'état atomique. Les mesures sont faites à des longueurs d'ondes fixes, choisies en fonction des éléments recherchés. Un faisceau de lumière monochromatique de fréquence v caractéristique de l'élément à doser est envoyé dans une vapeur atomique de cet élément. Les atomes initialement à l'état fondamental (E_0) peuvent alors passer dans un état excité (E_n) par absorption d'un quantum d'énergie égal à la différence d'énergie entre les niveaux E_0 et E_n : $\Delta E = E_n - E_0 = hv$.

h : constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)

La mesure de l'intensité lumineuse avant (I_0) et après (I) le passage dans la vapeur atomique permet de déterminer le pourcentage d'absorption. La quantité de photons absorbés est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément sur le trajet optique, donc à sa concentration selon la loi de Beer-Lambert : $\log(I_0/I) = k \cdot l \cdot C$ [Rouessac et al., 1994].

k : coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

l : épaisseur (cm) de la solution traversée

C : concentration de l'ion à doser

III-2. Fluorescence aux rayons X

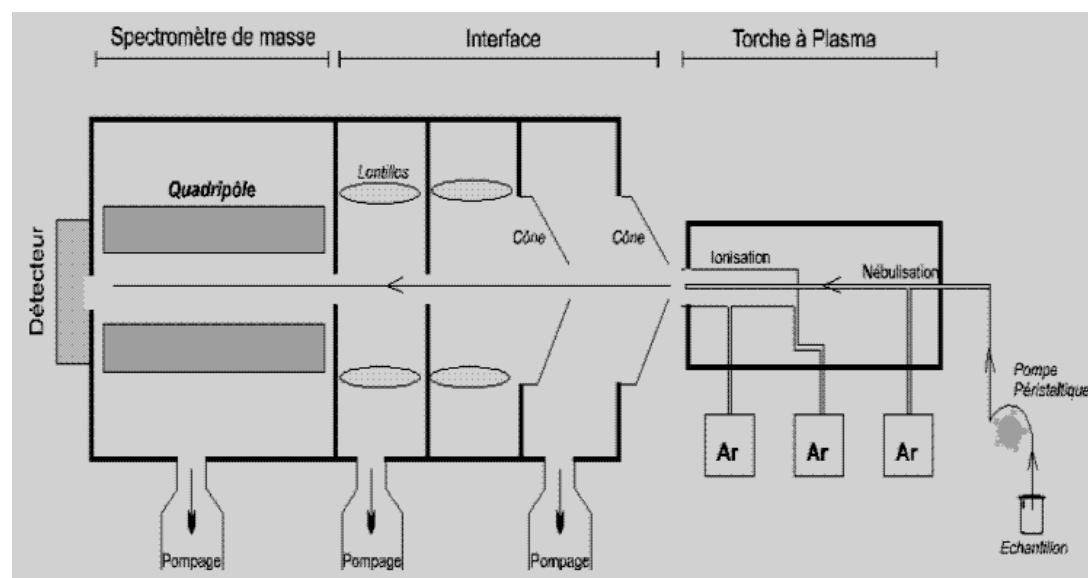
C'est une méthode d'analyse non destructive qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition de l'échantillon. L'excitation des atomes est provoquée soit par un faisceau de

rayons X, soit par bombardement avec des particules, généralement des électrons. Le caractère universel du phénomène mis en jeu et la possibilité d'examiner des échantillons sans préparation préalable expliquent le succès actuel de cette méthode. Les opérations d'étalonnage sont, par contre délicates.

III-3 ICP/MS (Inductively Coupled Plasma/ Mass Spectrometry):

C'est une méthode qui permet de doser la quasi-totalité des éléments du tableau de classification périodique dans les solutions à des teneurs très faibles (très inférieures à $1\mu\text{g/l}$). Cette technique est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse quadripolaire pour les séparer. L'échantillon est amené à la torche à plasma par l'action de la pompe péristaltique. Au contact avec l'Argon (gaz vecteur), l'échantillon est alors nébulisé puis transporté jusqu'au centre du plasma où les températures variant entre 6000 et 8000°C vont permettre l'ionisation complète de l'échantillon sous forme de cations monovalents. Une interface composée de deux cônes (un cône échantillonneur et un cône écrêteur) et d'une série de lentilles permet d'éliminer les photons et les neutrons de focaliser les cations vers le quadripôle où ils seront séparés en fonction du rapport de leur masse atomique sur la charge (m/z). Le faisceau ionique est amené sur un détecteur multiplicateur d'électrons. L'ensemble de l'appareil est sous contrôle informatique permettant de visualiser les spectres [Penicaut et al., 2006].

Figure 1 : Schéma du principe de fonctionnement de l'ICP/MS



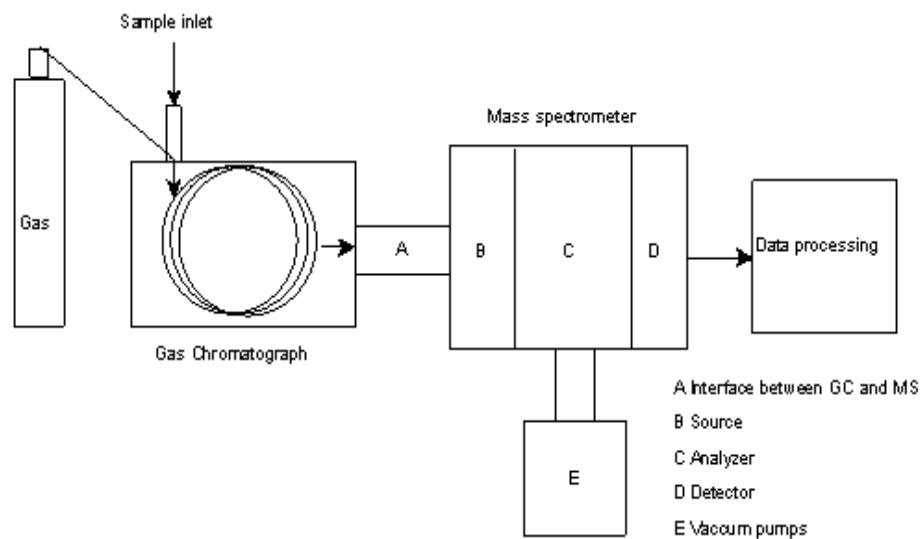
III-4. Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CPG/MS ou GC/MS

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange plus ou moins complexe de caractéristiques physico-chimiques diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans être dénaturés.

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire. Il est entraîné à travers cette phase stationnaire par un gaz porteur. Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain temps (temps de rétention) qui est fonction de l'affinité de ces molécules avec la phase stationnaire.

A la sortie de la colonne, les composés rentrent dans le détecteur : le spectromètre de masse. Cet appareil évalue en continu la quantité de chacun des constituants séparés au sein du gaz porteur grâce à la mesure de différentes propriétés physiques du mélange gazeux. Le schéma simplifié de la chromatographie en phase gazeuse est représenté sur la figure2:

Figure 2 : Schéma illustrant les différentes parties de la CPG/MS



I. CADRE D'ETUDE

Notre étude a été réalisée grâce à la collaboration entre le **laboratoire de Toxicologie et d'Hydrologie de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar** et le **Centre Commun de Mesures de l'Université du Littoral Côte d'Opale/Dunkerque**. Ainsi les prélèvements d'essences et de particules sont effectués au Sénégal dans quatre villes qui sont Dakar, Kaolack, Thiès et Touba, puis analysés en France au Centre Commun de Mesures.

Figure 3 : Carte du Sénégal montrant les 4 sites urbains



Légende :

- Sites urbains
- Site rural

II. ECHANTILLONNAGE :

II-1. Echantillons de particules et matériel de prélèvement

La méthode utilisée pour les prélèvements de particules est la filtration globale avec deux types d'appareil :

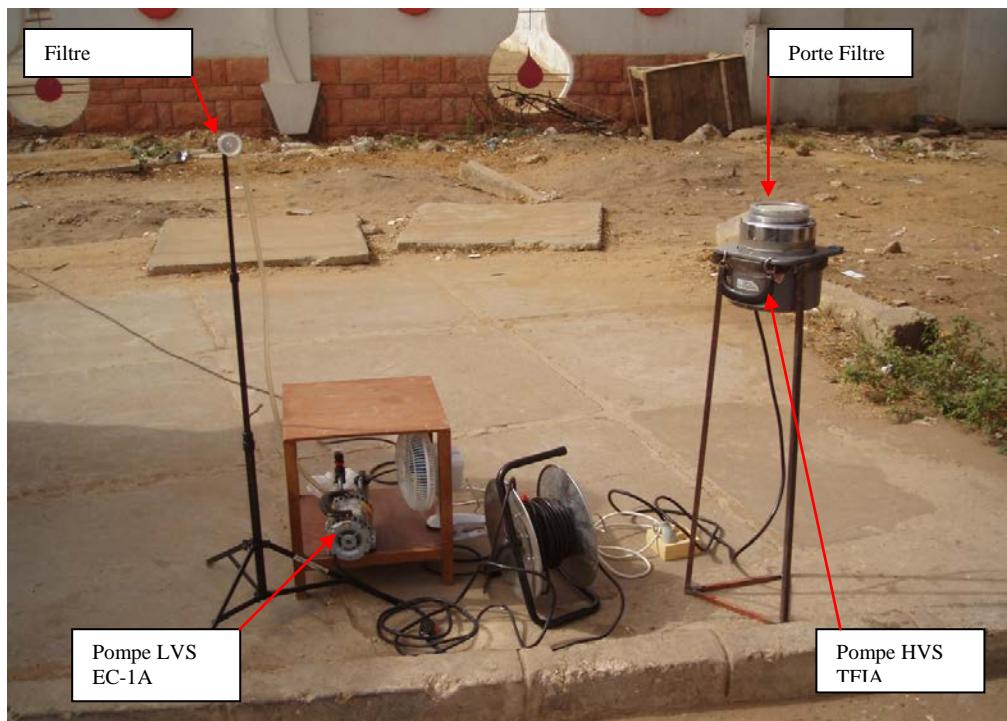
- le « High Volume air Sampler » (HVS) de type Staplex de modèle TFIA capable d'aspirer 80m³/ heure, permettant de capter des particules sur un filtre en cellulose Whatman 41 de diamètre 110mm et de porosité 0,4µm

- le « Low Volume air Sampler » (LVS) de modèle EC-1A, capable d'aspirer 15L/min utilisant des filtres Whatman de diamètre 47mm et de porosité 0,8µm.

Les pompes sont placées à environ 1,50m au dessus du sol. (Voir photo 1).

Les prélèvements sont effectués en continu pendant le jour avec un changement généralement de filtres toutes les 4 heures. L'échantillon correspond au total des particules collectées toute la journée sur 8 heures, obtenus au niveau de chaque site de prélèvement. Au total on a 8 sites de prélèvement choisis parmi les carrefours qui présentent un trafic automobile dense, à l'exception de Pout (Site témoin).

Photo1 : Systèmes de prélèvement par HVS TFIA et LVS sur le site poste Fann



La répartition des échantillons est présentée dans les tableaux II et III :

Tableau II: Echantillons particules prélevés par le HVS

Sites de prélèvement	Dates de prélèvement	Durée (en minute)	Volume d'air (en m ³)
Kaolack	26/12/06	240	320
Fann (Dakar)	03/01/07	240	320
Castor (Dakar)	04/01/07	240	320
Médina (Dakar)	08/01/07	180	240
Faidherbe (Dakar)	10/01/07	240	320
HLM (Dakar)	11/01/07	240	320
Pout	17/05/07	540	720

Tableau III: Echantillons de particules prélevés par le LVS

Sites de prélèvement	Dates de prélèvement	Durée (en minute)	Volume d'air (en m ³)
Dakar (Fann)	01/09/06	240	3,6
Dakar (RTS)	02/09/06	240	3,6
Dakar (HLM)	04/09/06	240	3,6
Dakar (Castor)	09/09/06	240	3,6
Kaolack	13/09/06	240	3,6
Touba	14/09/06	240	3,6
Thiès	20/09/06	240	3,6

II-2. Echantillons d'essence et matériel de prélèvement

Les prélèvements d'essence « Super » ont été effectués au niveau de six (06) types de stations d'essence (Total, Mobil, Shell, Elton, Touba Oil, Star Oil). Un échantillon représentatif de chaque station a été prélevé. Le prélèvement a été fait à la pompe au milieu de

chaque jet, puis l'échantillon a été réparti dans quatre (4) flacons (vial). Ils ont été ensuite conservés dans un bac isotherme pour éviter les pertes par évaporation.

Les échantillons sont répartis comme suit: 6 stations à Dakar, 3 stations à Kaolack, 2 stations à Touba, 2 stations à Thiès (Tableau IV).

Tableau IV : Echantillons d'essence

Stations	Sites	Date de prélèvement
Shell	Dakar	05/06/06
Shell	Kaolack	13/09/06
Shell	Touba	14/09/06
Shell	Thiès	21/09/06
Mobil	Dakar	10/06/06
Mobil	Kaolack	13/09/06
Total	Dakar	05/06/06
Total	Kaolack	13/09/06
Total	Thiès	21/09/06
Elton	Dakar	10/06/06
Elton	Touba	14/09/05
Touba Oil	Dakar	05/06/06
Star Oil	Dakar	10/06/06

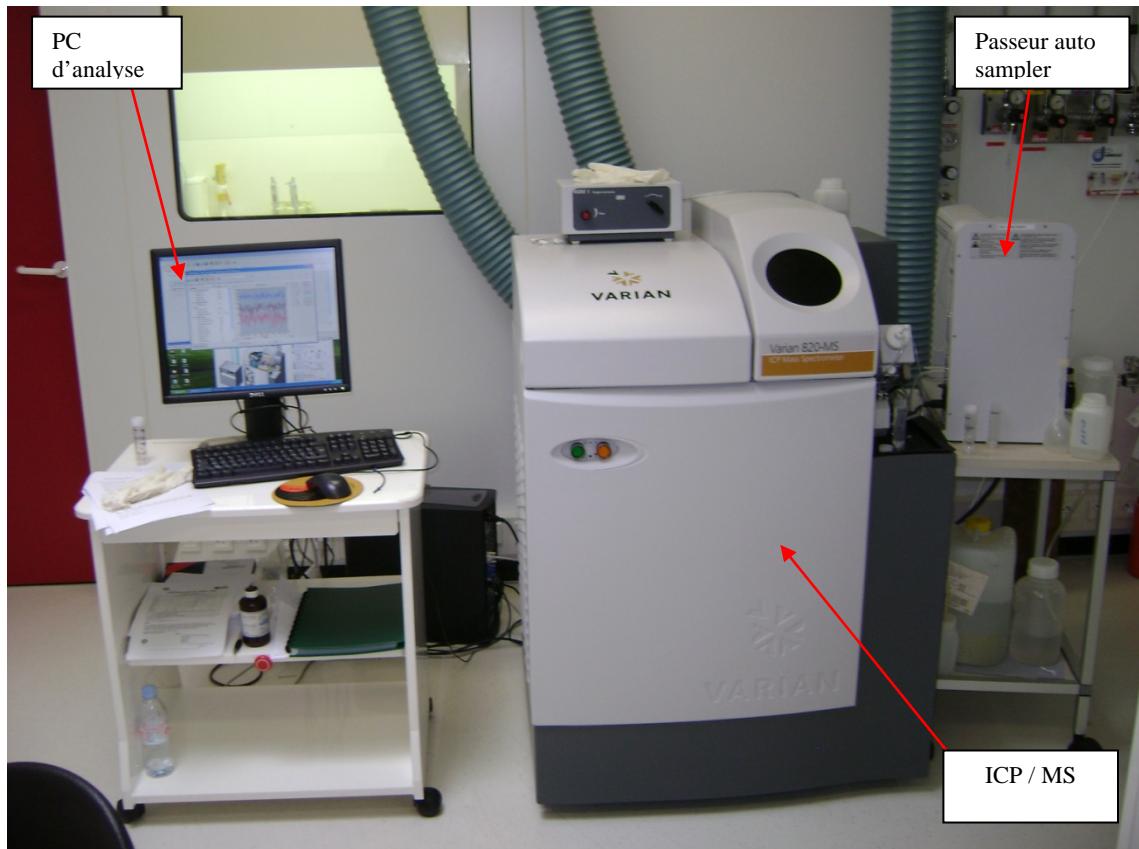
III. MÉTHODES D'ANALYSES

Deux méthodes d'analyses ont été utilisées pour cette étude : la méthode par ICP/MS (Inductively Coupled Plasma/ Mass Spectrometry) et la méthode par CPG/MS (Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse)

III.1 Analyse des particules

L'appareil qui a servi à notre analyse est l'ICP/MS ou torche à plasma couplée au spectromètre de masse. C'est un appareil de type VARIAN de model 820-MS représenté sur la photo2.

Photo2: Inductively Coupled Plasma Varian 820-MS



III-1-1. Préparation des échantillons

L'échantillon préalablement pesé est introduit dans une bombe en téflon où ils sont mis en contact avec un mélange d'acide nitrique (HNO_3 65%) et perchlorique (HClO_4 70%) dans des proportions respectives 4ml et 2ml. La bombe est ensuite introduite dans un four micro-onde (de model MSP1000 CEM) où un programme variable de paramètres (puissance, température et pression) permet de dissoudre les particules, suivant la nature de l'échantillon et du nombre d'échantillons. L'ajout d'acide fluorhydrique s'avère nécessaire pour une bonne dissolution des échantillons difficiles à digérer. Mais celui-ci sera par la suite neutralisé par de l'acide borique. A la fin de la digestion, le mélange est filtré puis dilué par de l'eau ultra pure pour avoir une concentration en acide inférieure à 5%. Cette dilution est nécessaire pour éviter d'endommager l'appareil. Le blanc d'analyse est préparé à partir d'un filtre vierge et des mêmes acides intervenants dans la préparation des échantillons puis soumis aux mêmes conditions.

III-1-2. Calibration de l'appareil :

Elle se fait par l'utilisation de standards externes (mono ou multiéléments suivant le type d'analyse) et de standards internes (proche de l'élément à analyser et généralement peu présents dans la nature : exemple : Bi pour notre analyse de Pb). Ces standards sont dilués dans une solution de HNO_3 à 2% préparé extemporanément à fin d'éviter leur altération.

III-1-3. Optimisation des paramètres d'analyse

Elle constitue l'une des étapes les plus importantes de l'analyse en ICP/ MS. Elle nécessite cependant une maîtrise du logiciel d'analyse. C'est une étape qui consiste à déterminer principalement les conditions du plasma et de l'optique ionique permettant de réduire les interférences entre les éléments. Ces conditions sont variables en fonction du type et du nombre d'éléments à déterminer. Au niveau du plasma elles reposent principalement sur la puissance, la température et le débit du gaz aérosol (Argon). Au niveau de l'optique ionique (interface) on joue sur les tensions des lentilles pour focaliser les cations vers le quadripôle. On peut également gérer les interférences à ce niveau par le fonctionnement de l'appareil en mode CRI (Collision Reaction Interface) grâce à l'utilisation d'un gaz de collision (H_2 ou He). Au niveau de l'interface nous

avons trois pompes qui assurent le vide dans cette partie pour faciliter la progression des ions vers le détecteur. Les paramètres de mesure de l'appareil sont consignés dans le tableau V.

Tableau V : paramètres de mesure de l'ICP/MS VARIAN 820-MS

Torche à Plasma : - Débit de gaz nébuliseur : 1,05L/min
- Débit de gaz auxiliaire : 1,80L/min
- Débit de gaz de gainage : 0,45L/min
- Débit de plasma : 18,00L/mn
- puissance plasma : 1,50KW

Optique ionique (volt) : - première lentille d'extraction : -2,00 ; - deuxième lentille d'extraction : -180,00
- troisième lentille d'extraction : -250,00 ;
- lentille miroir gauche : 45,00 ; - lentille miroir droit : 30,00
- nombre de scan/replicate : 20 ; - nombre de replicates/échantillon : 5

III-2. Analyse du plomb dans l'essence :

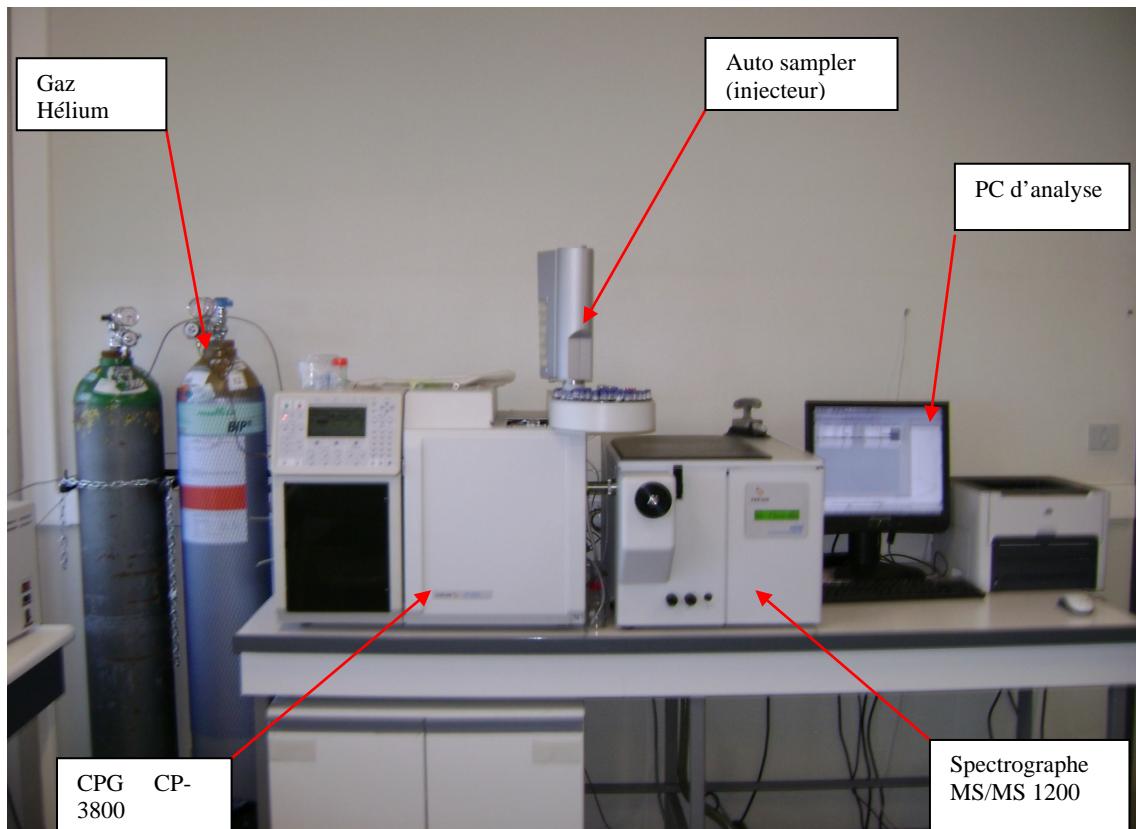
Pour déterminer et quantifier le plomb dans l'essence deux appareils ont été utilisés :

- L'ICP/MS (voir chapitre analyse de particules)

- La CPG/MS de type VARIAN le chromatographe de Modèle CP 3800 couplée au spectromètre de masse de Modèle 1200 QUADRUPOLE MS/MS (photo3). Les principes de ces deux appareils sont décrits dans les généralités.

Pour ces deux méthodes utilisées, l'essence a été diluée dans le Xylène pour l'ICP/MS et dans du Dichlorométhane pour la CPG/MS puis soumise à l'analyse.

Photo 3: CPG/ MS type VARIAN



De manière à mieux distinguer le mode de séparation des composés organiques contenus dans l'échantillon les composantes spécifiques de l'appareil GC/MS sont décrites comme suit :

-le gaz vecteur ou gaz porteur inert vis-à-vis de l'échantillon et de la phase stationnaire contenu sous pression dans une bouteille reliée à l'injecteur : dans le cas de notre étude l'hélium a été utilisé pour porter l'échantillon soumis à l'analyse le long de la colonne jusqu'au détecteur. La principale propriété des gaz vecteurs est leur insolubilité dans les liquides. Leur signal électrique n'apparaîtra pas sur le chromatogramme.

-l'injecteur automatique de type auto sampler d'une capacité de 100 échantillons : l'injection se fait à l'aide d'une seringue d'une capacité de $10\mu\text{l}$, rincée avant et après chaque utilisation avec du Dichlorométhane. Le passeur est de modèle CP-8400, les modes d'injection étant split ou splitless. Les quantités injectées varient généralement entre $0,2$ à $5,0 \mu\text{l}$.

-la colonne capillaire : elle est de modèle CP8944 VF-5ms, de 30m de long et de diamètre intérieur $0,25\mu\text{m}$ et extérieur $0,25$ mm. Elle est placée dans un four où règne une température suffisante afin de garder les solutés en phase gazeuse pendant l'analyse (programmation de

température). Elle est constituée d'un tube long (faite de silice) enroulé dans le four, garni d'un support solide inerte (zéolite) et de particules assez fines. Ce support est imprégné chimiquement d'une phase stationnaire dont l'affinité avec les composants du produit à analyser est la plus grande. En injectant un échantillon à l'entrée de la colonne, le produit est vaporisé par chauffage et la différence d'affinité des composants envers la phase stationnaire permet de retenir plus ou moins longtemps certains composants vis-à-vis des autres (temps de rétention). Le gaz porteur va véhiculer ces composants vers la source.

-le détecteur : c'est le spectromètre de masse quadripolaire utilisant principalement l'impact électronique comme mode d'ionisation. Il est constitué d'une source (où des températures élevées favorisent l'ionisation des composés), de deux filtres de masse et d'une cellule de collision. Il permet de faire les analyses suivant le mode MS/MS. C'est une analyse qui consiste à sélectionner un ion au niveau du premier filtre après son ionisation à la source, de le dissocier en fragments dans la cellule de collision (collision avec un gaz hélium) pour obtenir finalement un spectre de masse de ses transitions au niveau du second filtre permettant de déterminer sa structure. Ce mode MS/MS a été utilisé pour rechercher le plomb dans l'essence. L'ensemble de l'appareil est sous le contrôle informatique. Les conditions d'analyse sont résumées dans le tableau6.

Tableau VI : Conditions opératoires standard de la CPG/MS

GC-3800 : - Auto sampler : Volume seringue → 10µl

- Température initiale : 40°C
- Température maximale : 300°C

MS 1200 : - Source : énergie électron → -70eV

- DéTECTEUR : voltage initial→ 800-1440Volts
- Pression :
 - . Source→ 2mTorr
 - . Quadripole→ 3,736 10⁻⁷ mTorr
 - . Cellule de collision→ 0,313mTorr
- Températures :
 - . Source→ 249,4°C
 - . Quadripole→ 40°C
 - . Ligne de transfert→ 319,6°C

IV. RESULTATS

IV-1. Teneurs en éléments dans les particules ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

IV-1-1 Teneurs en éléments dans les particules obtenues par HVS

L'observation des teneurs en éléments obtenues a permis de les classer en deux groupes : les éléments majeurs dont les concentrations sont supérieures à $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ et les éléments traces dont les concentrations sont inférieures à $1\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tableau VII : Teneurs ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) des éléments majeurs analysés à Dakar

Eléments analysés	Sites de prélèvement					Moyenne
	Fann	Castor	Médina	Faidherbe	HLM	
Al	13,72	5,68	7,55	4,25	4,24	$7,09 \pm 1,55$
Ca	6,64	14,17	10,71	8,47	9,54	$9,91 \pm 2,17$
Fe	9,29	6,40	10,93	5,01	5,80	$7,49 \pm 2,31$
K	2,28	1,33	1,18	1,01	0,94	$1,35 \pm 0,18$
Mg	2,40	1,33	1,69	1,33	1,23	$1,59 \pm 0,20$
Na	0,95	0,25	1,43	0,57	0,51	$0,74 \pm 0,45$

Les résultats ont montré des valeurs qui sont homogènes dans l'ensemble des sites, cependant des teneurs importantes en Aluminium ($13,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Calcium ($14,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et Fer ($10,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ont été observées respectivement à Fann à Castor et à Médina.

Tableau VIII: Comparaison des teneurs moyennes en éléments majeurs entre Dakar, Kaolack et le site rural

Eléments analysés $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sites de prélèvement		
	Dakar	Kaolack	Site rural (Pout)
Al	$7,09 \pm 1,55$	5,32	0,73
Ca	$9,91 \pm 2,17$	4,63	1,27
Fe	$7,49 \pm 2,31$	4,84	1,21
K	$1,35 \pm 0,18$	1,30	0,25
Mg	$1,59 \pm 0,20$	1,30	0,12
Na	$0,74 \pm 0,45$	1,95	1,52

A partir de nos résultats, il apparaît que les teneurs moyennes en éléments sont beaucoup plus importantes en milieu urbain (Dakar et Kaolack) pour Al ($7,09$ et $5,32 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Ca ($9,91$ et $4,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et Fe ($7,49$ et $4,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$) qu'en milieu rural (Pout : $0,73 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $1,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $1,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$), avec les teneurs encore plus élevées à Dakar. Par ailleurs, pour les autres éléments comme le K, Mg et Na les teneurs retrouvées sont relativement homogènes et sensiblement égales au niveau des sites urbains. Cependant, contrairement aux autres éléments, la teneur la plus élevée de Na est retrouvée à Kaolack ($1,95 \mu\text{g}/\text{m}^3$), alors qu'à Dakar elle est égale à $0,74 \mu\text{g}/\text{m}^3$, plus faible que celle du site témoin égale à $1,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Figure 4 : Comparaison des teneurs en éléments entre Dakar, Kaolack et Pout

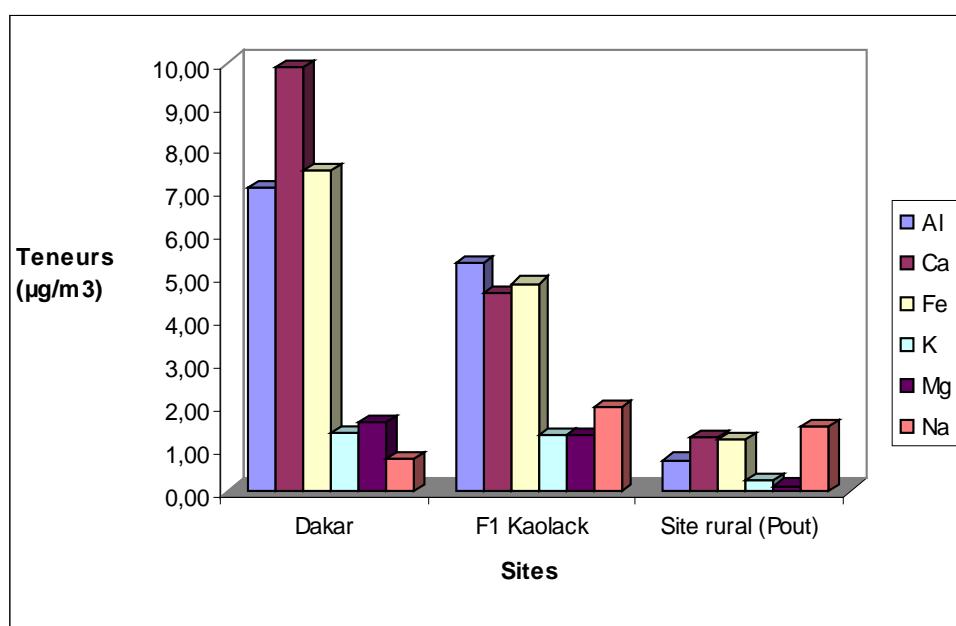


Tableau IX: Teneurs ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) des éléments traces analysés à Dakar

Eléments analysés $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sites de prélèvement					Moyenne
	Fann	Castor	Médina	Faidherbe	HLM	
As	0,002	0,003	0,007	0,005	LD	$0,004 \pm 0,002$
Ba	0,096	0,053	0,088	0,058	0,054	$0,070 \pm 0,021$
Be	LD	LD	LD	LD	LD	LD
Bi	LD	LD	LD	LD	LD	LD
Cd	LD	LD	LD	LD	LD	LD
Co	0,004	0,002	0,003	0,002	0,002	$0,003 \pm 0,001$
Cr	LD	LD	0,011	LD	LD	0,002
Cu	0,020	0,011	0,029	0,040	0,015	$0,023 \pm 0,012$
Mn	0,163	0,067	0,095	0,059	0,051	$0,087 \pm 0,047$
Mo	LD	LD	0,001	LD	0,001	LD
Ni	0,011	0,007	0,012	0,037	0,006	$0,014 \pm 0,014$
Pb	0,010	0,016	0,045	0,025	0,011	$0,021 \pm 0,014$
Se	LD	LD	LD	LD	LD	LD
V	0,026	0,021	0,036	0,068	0,017	$0,034 \pm 0,020$
Zn	0,029	0,147	0,074	0,072	0,078	$0,080 \pm 0,049$

LD : Limite de détection

Les teneurs sont dans l'ensemble homogènes pour chaque élément au niveau de tous les sites. Certains éléments sont en dessous de la limite de détection (LD). Les teneurs en Mn et en Zn respectivement de $0,087 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et de $0,080 \mu\text{g}/\text{m}^3$ présentent les valeurs moyennes les plus élevées.

Tableau X : Comparaison des teneurs moyennes en éléments traces entre Dakar, Kaolack et le site rural

Eléments analysés $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sites de prélèvement		
	Teneur moyenne à Dakar	Kaolack	Site rural (Pout)
As	0,004 \pm 0,002	0,001	0,004
Ba	0,070 \pm 0,021	0,059	0,010
Be	LD	LD	LD
Bi	LD	0,003	LD
Cd	LD	LD	LD
Co	0,003 \pm 0,001	0,001	LD
Cr	0,002	LD	LD
Cu	0,023 \pm 0,012	0,027	0,002
Mn	0,087 \pm 0,047	0,058	0,035
Mo	LD	0,001	LD
Ni	0,014 \pm 0,014	0,006	0,002
Pb	0,021 \pm 0,014	0,055	0,044
Se	LD	LD	0,001
V	0,034 \pm 0,020	0,014	0,005
Zn	0,080 \pm 0,049	0,066	LD

Pour tous les éléments traces, les teneurs sont plus élevées en milieu urbain (Dakar et Kaolack) qu'en milieu rural (Pout), les teneurs maximales étant observées à Dakar.

Cependant la teneur maximale en plomb est retrouvée à Kaolack ((0,055 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) contre 0,021 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à Dakar).

Tableau XI: Teneurs en éléments majeurs dans les sols

Eléments analysés mg/kg	Sites de prélèvement		
	Fann	Faidherbe	Pout
Al	215	524	279
Ca	9 261	16 143	969
Fe	15 791	8 133	14 617
K	390	452	336
Mg	929	1 089	49,4
Na	669	730	150

Les analyses des échantillons de sols figurés dans le tableau XI ont montré une présence plus marquée des éléments majeurs. Les teneurs retrouvées dépassent 100 mg/kg. Les plus faibles

teneurs sont retrouvées avec l'Al et les plus fortes avec le Ca (9 261 mg/kg à Fann et 16 143 mg/kg à Faidherbe) et le Fe (15 791mg/kg à Fann et 8 133mg/kg à Faidherbe).

Tableau XII: Teneurs en éléments traces dans les sols

Eléments analysés mg/kg	Sites de prélèvement		
	Fann	Faidherbe	Pout
As	6,39	6,24	7,97
Ba	103	85,9	71,5
Be	0,100	0,159	0,154
Bi	0,063	0,170	0,024
Cd	0,185	0,221	0,211
Co	6,31	3,40	4,75
Cr	70,1	26,7	74,8
Cu	61,14	44,26	6,20
Mn	189	94	118
Mo	1,26	0,379	0,397
Ni	29,8	14,6	8,38
Pb	66,3	252,6	4,96
Se	0,150	0,192	LD
V	39,8	21,1	54,3
Zn	117	130	33,8

LD : Limite de détection

IV-1-2. Teneurs en plomb dans les particules obtenues par LVS

Tableau XIII : Concentrations en Pb dans les particules des régions

Villes	Kaolack	Touba	Thiès
Plomb (µg/m3)	0,045 ± 0,009	0,021 ± 0,098	0,026 ± 0,007

Tableau XIV : Concentrations en Pb dans les particules à Dakar

Sites	Fann	RTS	HLM	Castor	Moyenne
Plomb (µg/m3)	0,018	0,036	0,003	0,080	0,034 ± 0,033

Les concentrations moyennes en plomb retrouvées au niveau des différents sites ont révélé des teneurs dans l'atmosphère plus importantes à Kaolack ($0,045\mu\text{g}/\text{m}^3$) que sur les autres sites : hors de Dakar [Touba ($0,021\mu\text{g}/\text{m}^3$), Thiès ($0,026\mu\text{g}/\text{m}^3$)] et Dakar ($0,034\mu\text{g}/\text{m}^3$)(tableaux XIII et XIV).

IV-2. Teneurs en plomb dans l'essence (mg/l)

Le carburant a été analysé par deux types d'appareil : L'ICP/MS et la CPG/MS.

Pour la CPG/MS, les teneurs ont été déduites de la droite d'étalonnage déterminée à partir du chromatogramme du standard plomb tétraéthyle.

**Figure 5 : Chromatogramme du standard du plomb tétraéthyle
(Transition 237>208)**

Print Date: 25 Jul 2007 18:42:29

Chromatogram Plots

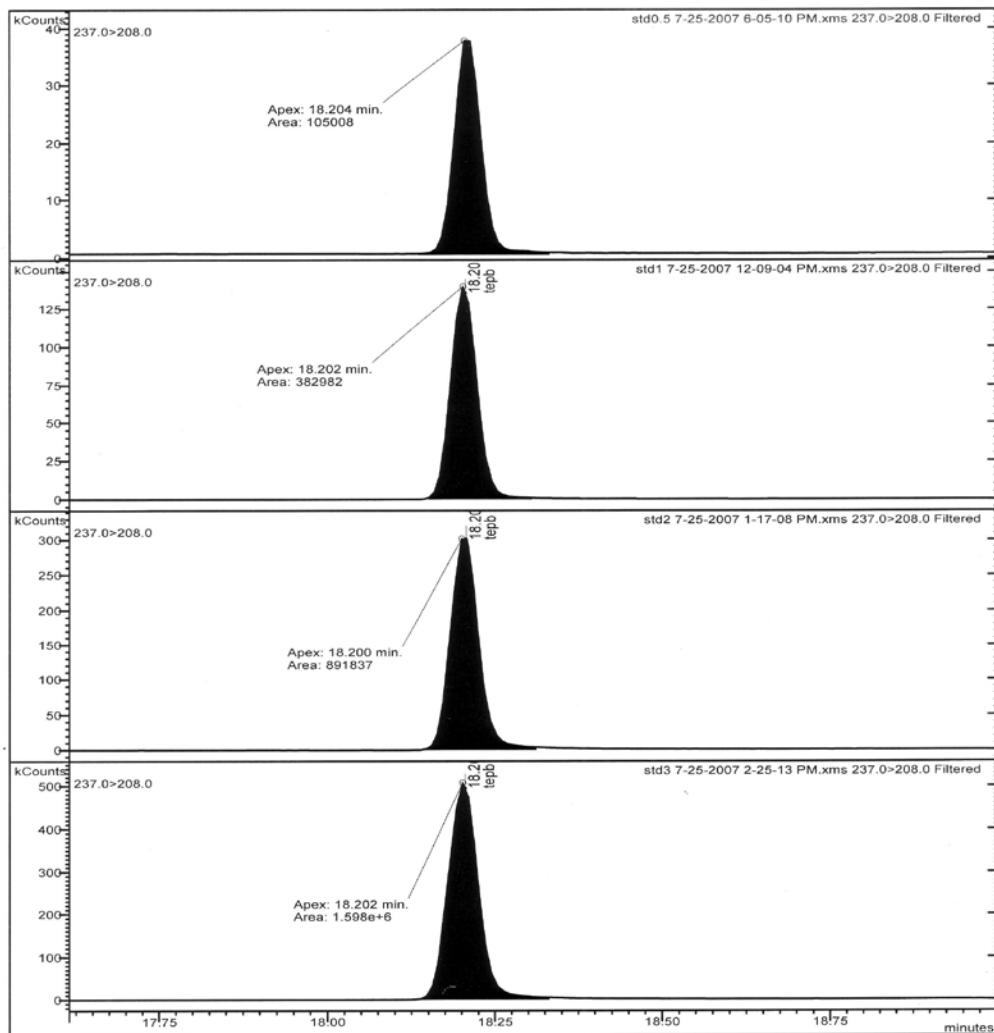
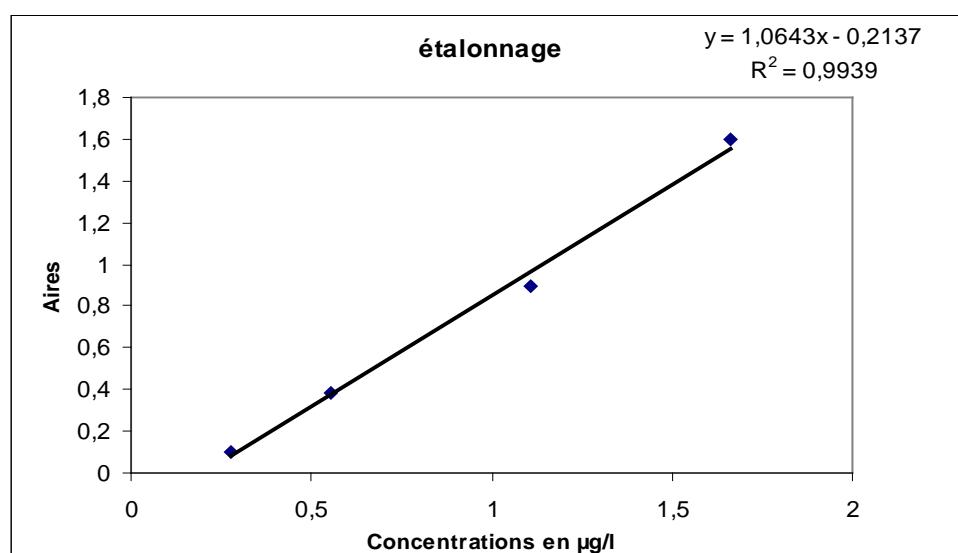


Tableau XV : Aires des différentes transitions du standard de PlombTétra éthyle en fonction de la concentration (TEP)

Concentrations TEP ($\mu\text{g/ml}$)	0,277	0,554	1,108	1,662
237>208	105008	382982	891837	$1,598 \cdot 10^6$
237>209	32066	163343	346962	601296
295>208	17092	99985	219896	367045
295>237	25183	171227	368629	590447
295>267	10020	62288	134437	221958

Les courbes de toutes les transitions sont présentées en annexe 3.

Figure 6 : Courbe d'étalonnage par la transition 237>208



La transition 237>208 présente le R^2 le plus proche de 1, donc elle constitue la meilleure transition pour déterminer les teneurs en plomb dans l'essence par CPG.

Tableau XVI : Teneurs en plomb obtenues par ICP/MS dans les échantillons de carburant prélevés dans la ville de Dakar

Stations	Shell	Mobil	Total	Elton	Touba Oil	Star Oil
Teneurs (mg/L)	0,010	0,039	0,019	0,057	0,021	0,021

Les teneurs en Plomb retrouvées dans la ville de Dakar sont relativement faibles et sensiblement voisines les unes des autres suivant les différentes stations de prélèvement. La valeur la plus élevée a été retrouvée au niveau de la station Elton (0,057mg/l) et la plus faible au niveau de la station Shell (0,010 mg/l).

Tableau XVII : Teneurs en plomb obtenues par ICP/MS dans les échantillons de carburant prélevés dans les autres villes

Villes	Kaolack			Thiès		Touba	
	Shell	Mobil	Total	Shell	Total	Shell	Elton
Teneurs (mg/L)	0,081	0,096	2,290	0,363	1,634	0,096	0,039

Cependant, les teneurs en plomb sont plus élevées dans les stations situées au niveau des sites hors de Dakar, notamment au niveau de la ville de Kaolack (2,90mg/l) où l'on trouve les teneurs les plus élevées en plomb dans le carburant.

Tableau XVIII : Teneur en plomb dans les villes par CPG/MS

Echantillons	Shell Thiès	Total Thiès	Total Kaolack
Teneurs (mg/l)	0,246	1,013	2,680

Avec la CPG/MS, les teneurs retrouvées sont plus élevées que celles obtenues par ICP/MS dans les sites hors de Dakar, avec toujours la teneur la plus élevée au niveau de la ville de Kaolack (2,68mg/l).

V. DISCUSSION

Cette étude effectuée dans différentes villes du Sénégal [Dakar, Kaolack, Thiès, Touba (milieu urbain), et Pout (site rural)] où le trafic automobile est d'intensité variable avait pour objectifs d'une part de déterminer les teneurs de certains éléments chimiques dans les particules atmosphériques provenant de ces différents sites ; et d'autre part de vérifier si la suppression du plomb de l'essence au Sénégal était effective.

Deux méthodes de prélèvements ont été utilisées : la méthode par HVS et la méthode par LVS. La comparaison de ces méthodes permet de constater une sensibilité plus élevée pour la HVS. En effet son volume de prélèvement est de 80m³/heure contre 0,9m³/heure pour la LVS. De même les filtres de la HVS sont de porosité plus petite (0,4µm contre 0,8µm pour la LVS, ce qui justifie les teneurs en éléments plus élevées au niveau des analyses faites sur les filtres de la pompe HVS.

Outre ces deux méthodes de prélèvement, deux méthodes d'analyses ont également été utilisées : L'ICP/MS et la CPG/MS. La sensibilité de l'ICP/MS est plus élevée que celle de la CPG/MS car sur tous les échantillons d'essences analysés en ICP/MS, des teneurs en plomb ont été observées alors qu'avec la CPG/MS elles n'ont été observées que sur trois échantillons (tableaux XVI, XVII, XVIII). Néanmoins ces deux méthodes sont complémentaires. L'ICP/MS permet des mesures quantitatives avec une sensibilité élevée et un temps d'analyse très court (environ 3min/échantillon) mais elle ne précise pas la structure moléculaire de l'élément. La CPG/MS par contre permet de déterminer la structure moléculaire, le temps d'analyse étant plus long (plus de 30min/échantillon) et la sensibilité plus faible.

Les résultats obtenus ont montré une répartition très variée de la composition chimique des particules d'une ville à une autre. La majorité des particules proviennent, à l'échelle globale du sol, du milieu marin et des éruptions volcaniques [Dordevic et al, 2005]. De nos jours les émissions anthropogéniques constituent la plus grande part de pollution de l'atmosphère (urbanisation, trafic automobile, activités industrielles et rejets domestiques) [Ahmed et al, 2006 ; Antonio et al, 2001]. Ainsi des teneurs plus élevées des éléments majeurs tels que l'Aluminium, le Calcium, et le Fer (tableau VIII) peuvent s'expliquer notamment par la concentration des activités industrielles, la densité du trafic automobile... Cela se confirme par le fait que les teneurs maximales sont observées à Dakar où ces paramètres de pollutions sont plus marqués. Les fortes teneurs en Fer (10µg/m³) obtenues à Médina (Dakar) pourraient se justifier par les nombreuses activités métallurgiques (ateliers de soudure) et mécaniques développées dans la zone (Tableau VII). Le Sodium, plus présent à Kaolack, résulterait du rejet de cet élément dans l'atmosphère par le milieu marin. En effet Kaolack constitue l'un des principaux sites de production de sel au Sénégal.

Le tableau IX met en évidence les éléments à l'état de trace. Leurs teneurs sont généralement plus élevées à Dakar qu'au niveau des autres sites (tableau X). En effet les industries et les véhicules contribuent grandement au rejet de ces éléments dans l'atmosphère : c'est le cas du Plomb, du Zinc. Les sources de plomb dans l'atmosphère sont nombreuses, mais l'apport principal de cet élément dans l'atmosphère est de loin attribué à

l'utilisation de l'essence plombée [David et al. 2004 ; Hinichs et al. 2002]. De nombreux éléments traces analysés tels que le Béryllium (Be), le Cadmium (Cd), le Sélénum (Se) sont en dessous de la limite de détection (LD).

Les teneurs importantes en éléments obtenues après l'analyse des sols de Fann (Dakar), Faidherbe (Dakar) et Pout (tableau XI et XII), permettent de confirmer l'influence du sol dans la qualité de l'air. Ces éléments arrivent dans l'atmosphère par le vent mais aussi par les poussières occasionnées par les frottements de véhicules.

Les résultats de l'analyse du plomb dans les particules prélevées par le « Low Volume air Sampler » à Dakar et dans les autres villes (Kaolack, Thiès et Touba) montrent des teneurs moyennes plus importantes à Kaolack que sur les autres sites ($0,045 \mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 0,009$ à Kaolack contre $0,034 \mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 0,033$ à Dakar) (tableau XIII et XIV). Ces résultats confirment ceux obtenus avec le « High Volume air Sampler » dans le tableau X ($0,055 \mu\text{g}/\text{m}^3$ contre $0,021 \mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 0,014$ à Dakar) puisque pour cette méthode de prélèvement les teneurs en plomb sont également plus élevées à Kaolack.

Les résultats de l'analyse du plomb dans l'essence par ICP/MS ont révélé la présence du plomb dans le carburant distribué au Sénégal. Les concentrations sont variables d'une ville à une autre et d'une station à une autre (tableaux XVI et XVII). Des teneurs importantes ont été obtenues au niveau des prélèvements effectués en dehors de Dakar notamment à Total Kaolack avec $2,290 \text{ mg/l}$. Cela justifierait les teneurs plus élevées en plomb dans les particules car il a été démontré un rapport étroit entre les teneurs en plomb dans le carburant et celles obtenues dans l'atmosphère [Diouf et al, 2006]. Des concentrations importantes en Plomb ont été également relevées à Thiès dans les stations Shell et Total dont les teneurs sont respectivement $0,363 \text{ mg/l}$ et $1,634 \text{ mg/l}$.

En CPG/MS les teneurs en Plomb obtenues dans le carburant confirment celles obtenues en ICP/MS au niveau de ces trois échantillons présentant des teneurs plus en ICP/MS (Total Kaolack $2,680 \text{ mg/L}$, Total Thiès $1,013 \text{ mg/L}$, Shell Thiès $0,246 \text{ mg/L}$) avec des concentrations qui sont très proches. Le plomb est présent sous forme de plomb tétraéthyle (TEP) qui apparaît à un temps de rétention de $18,25 \text{ min}$ environ comme indiqué sur les chromatogrammes en annexe 4. Pour les autres échantillons les teneurs sont en dessous de la limite de détection de l'appareil.

D'autre part nous avons remarqué dans certains échantillons la présence d'un autre composé qui présente les mêmes ions caractéristiques que le plomb tétraéthyle (TEP) et qui apparaît à un temps de rétention à $18,6 \text{ min}$ en GC/MS (Mobil Dakar, Elton Dakar, Touba Oil, Star Oil) comme indiqué dans les chromatogrammes en annexe 5. Donc il est probable

que le plomb soit présent également dans l'essence sous une autre forme moléculaire. Notons qu'en plus du plomb tétraéthyle, $Pb(C_2H_5)_4$ généralement utilisé comme dérivé organique, il y a le plomb tétraméthyle, $Pb(CH_3)_4$ qui présente les mêmes propriétés de volatilité et de solubilité [INSERM, 1999].

Ces teneurs en plomb obtenues permettent d'affirmer qu'au Sénégal l'essence contribue encore au rejet du plomb dans l'air. Cependant les concentrations obtenues par les deux méthodes d'analyses sont faibles, en comparant la valeur maximale obtenue au niveau de l'échantillon de Total Kaolack (2,680mg/l) aux seuils en plomb dans l'essence recommandés à l'issue de la conférence de Dakar de Juin 2001 sur l'élimination du plomb dans l'essence en Afrique Sub-Saharienne, soit une baisse d'environ 99% entre 2001 et 2006 (tableau XIX en annexe 2).

Deux raisons fondamentales pourraient justifier cette présence encore aujourd'hui de plomb dans l'essence :

- La première raison est soit la SAR (Société Africaine de Raffinage) continue à produire de l'essence plombée avec des teneurs très faibles,

- La seconde est soit le plomb est éliminé de l'essence mais les réservoirs anciens qui ont servi à l'essence plombée traînent encore des résidus de cet élément qui se révèlent dans les analyses effectuées.

La deuxième raison serait beaucoup plus probable à cause des teneurs à l'état de traces obtenues. Les teneurs assez faibles de plomb dans l'air résulteraient du fait que l'essence ne constitue plus la principale source d'émission de plomb au Sénégal puisque de nombreuses études ont démontré le rapport entre le plomb dans l'essence et sa concentration dans l'air [Caprio et al., 1974 ; Chengy et al., 1997 ; Costa et al., 1997 ; Diouf et al., 2006 ; Heinze et al., 1998 ; Lanphear et al., 1998]. En effet, l'expérience américaine au cours de ces 20 dernières années montre que les mesures de réduction de l'essence plombée peuvent énormément faire baisser le taux de plomb dans le sang des enfants. Ainsi de 1976 à 1993, le pourcentage d'enfants américains de 1 à 15 ans ayant une plombémie supérieure au taux acceptable a baissé de 7 % à 4 %. De même une étude menée à Bruxelles a montré que la concentration en plomb dans l'air ambiante est passée de 2700ng/m³ en 1975 à 1600ng/m³ en 1981 à la suite de la limitation de la teneur en plomb dans l'essence à 0,4g/l. Cette concentration va ensuite baisser à 580ng/m³ en 1987 avec 0,15g/l dans l'essence. Avec la suppression du plomb dans l'essence la teneur va chuter à 50ng/m³ en 2000 soit 50 fois moins qu'en 1975 [IBGE, 2000]. Au Sénégal en 2001 avec 0,8g/l de teneur en plomb dans l'essence, la plombémie chez les enfants Sénégalais vivant en milieu urbain s'élevait en

moyenne à 106,6 μ g/L, un taux supérieur à celui recommandé par le CDC en 1991 (de 100 μ g/L), depuis lors les teneurs dans l'essence ne cessent de décroître comme l'indique le tableau en annexe 2.

A l'issue de cette étude, la valeur maximale de plomb dans l'air est de 55 ng/m³. Cette teneur proche de celle obtenue à Bruxelles (50ng/m³) après l'élimination du plomb dans l'essence est largement en dessous du seuil limite fixé par l'OMS (500 ng/m³). Ceci montre que le Sénégal a respecté ses engagements pris à l'issue de la conférence de Dakar en Juin 2001 sur « l'élimination du plomb dans l'essence en Afrique Sub-saharienne » à savoir réduire progressivement la teneur en plomb pour produire de l'essence sans plomb à partir de Janvier 2005.

Conclusion

Notre étude nous a permis de constater une composition chimique des particules très diverse avec des teneurs en éléments qui varient d'un site à un autre. Les concentrations des éléments sont plus élevées en milieu urbain qu'en milieu rural. Les teneurs les plus importantes aussi bien en éléments majeurs qu'en éléments traces ont été généralement obtenues à Dakar et Kaolack [Al (7,09 et 5,32 μ g/m³), Ca (9,91 et 4,63 μ g/m³), Fe (7,49 et 4,84 μ g/m³), Zn (0,080 et 0,066 μ g/m³), Mn(0,087 et 0,058 μ g/m³)] contrairement à Pout (Al : 0,73 μ g/m³; Ca : 1,27 μ g/m³; Fe : 1,21 μ g/m³; Zn : 0 μ g/m³ et Mn : 0,035 μ g/m³). En effet les agglomérations urbaines connaissent aujourd'hui une triple croissance : celle des populations, celle des activités économiques (industries...) et celle du trafic automobile. La résultante environnementale de ces croissances est la pollution atmosphérique qui affecte une population de plus en plus nombreuse et pose un véritable problème de Santé Publique.

Les deux méthodes d'analyse utilisées sont complémentaires. L'ICP/MS permet des mesures quantitatives avec une sensibilité élevée et un temps d'analyse très court (environ 3min/échantillon) mais elle ne précise pas la structure moléculaire de l'élément. La CPG/MS quant à elle permet de déterminer la structure moléculaire, le temps d'analyse étant plus long (plus de 30min/échantillon) et la sensibilité plus faible.

Les teneurs en plomb dans l'essence témoignent que le carburant contribuerait encore à l'apport de cet élément dans l'atmosphère au Sénégal, mais de façon faible. Les multiples effets toxiques du plomb sur la population constituent une raison fondamentale pour poursuivre son élimination complète dans le carburant. De plus le plomb nuit au bon fonctionnement du pot catalytique, une technique largement utilisée aujourd'hui et qui permet

de réduire significativement les rejets dans l'environnement de trois types de polluants : NOx, CO, COV.

Les teneurs en plomb retrouvées dans le carburant et celles obtenues dans les particules prouvent que le Sénégal est bien dans la dynamique d'élimination du plomb dans le carburant et que la consommation de l'essence sans plomb est donc effective.

Perspectives

Ce travail constitue une première approche de l'étude des particules atmosphériques en milieu urbain au Sénégal. Leurs multiples effets toxiques sur les populations et l'environnement nécessitent une poursuite de l'étude dans ce sens en intégrant les paramètres météorologiques. Il est indispensable de situer les véritables sources d'émissions de ces éléments par des prélèvements à différents sites : milieu industriel, milieu urbain et en milieu rural mais également étendre les prélèvements sur les deux saisons (saison sèche et saison des pluies). Il faut également déterminer les effets toxicologiques de ces polluants. Nous envisageons d'approfondir cette étude en Thèse en intégrant tous ces paramètres. La réalisation de cette étude aiderait les pouvoirs publics à mettre en place une politique efficace pour l'amélioration de la qualité de l'air en milieu urbain.

BIBLIOGRAPHIE

ADRIANO D.C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments : Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, second ed. Springer, New York, p 867

AHMED F., ISHIGA H. Trace metal concentrations in street dusts of Dhaka city, Bangladesh
Atmospheric Environment 40 (2006) 3835-3844

ANTONIO J., FERNANDEZ E., MIGUEL T. R., FRANCISCO J., BARRAGAN R., JUAN C., JIMENEZ S. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain)
Atmospheric Environment 35 (2001) 2595-2601

BANQUE MONDIALE, REGION AFRIQUE. Conférence régionale sur l'élimination du plomb dans l'essence en Afrique Sub-saharienne.
Rapport final, Juin 2001:139p.

BELILES R.P.-The Metals.in : CLAYTON G.D., CLAYTON F.E (eds) Patty's Industrial hygiene and toxicology, éd., vol. II, part C. New York, John Wiley and sons, 1994, pp. 405-407.

BUDAVARI et COLL. (eds)- The Merck Index, 12e éd. Whitehouse Station (NJ) Wiley
Interscience Publ., 1995, pp. 922-925.

CAILLERIE J.-L., WILMOTTE F. Plomb et alliages de plomb. In : Techniques de l'ingénieur, Traité Métallurgie, M.510-1 à 13

CAPRIO R.J, MARGUIS HL, JOSE LOW MM. Lead absorption in children and its relationship to urban traffic densities. Arch. Environ. Health 1974 : 195-197

CHENGY, WILLET WC, SCHAWARTZ J, SPRAROW D, WEISS HUT. Relation of Nutrition to Bone and Blood Lead Levels in Middle-age to Elderly men. The Normative Aging Study. Am. J. Epidemiol 1997 ; 147 : 1162-1174

CHEN J., TAN M., LI YULAN., ZHANG Y., LU W., TON Y., ZHANG G., LI YAN. A lead isotope record of Shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particulates during the period of out-of-lead gasoline. Atmospheric Environment 39 (2005) 1245-1253

CHEN T. B., WONG J.W.C, ZHOU H.Y., WONG M.H, 1997. Assessment of trace metal distribution and contamination in surface soils of Hong Kong. Environmental pollution 96 (1) 61-68

CENTERS FOR DISEASE CONTROL. Preventing lead poisoning in young children. CDC 1991

COSTA CA, TRIVELATO G.C, PINTO A.M.P, BECHARA E.J.H (1997). Correlation between plasma 5-aminolevulinic acid concentrations and indicators of oxidative stress in Lead exposed workers. Clin. Chem. ; 43(7) ; 1196-1202

DALLY S., 1988. Plomb et santé : quelques données cliniques récentes. Document pour médecin de travail. Fiche médico-technique 33 TC25, 1988.

DAVID W., STHEPHANE R, YVON L.M., GHISLAINE G., ALAIN C., CATHERINE G., 2004. The origin of atmospheric particles in Paris : a view through carbon and lead isotopes. Atmospheric Environment 38, 953-961.

De MIGUEL E., LLAMAS J.F., CHACON E., BERG T., LARSSEN S., ROYSET O., VADSET M., 1997. Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust : unleaded petrol and urban lead. Atmospheric Environment 31 (17), 2733-2740.

DIOUF A., GARCON G., THIAW C., DOIP Y., NDIAYE B., THIAW C., FALL M., KANE-BARRY O., BA D, HAGUENOER JM., SHIRALI P. Environmental lead exposure and its relationship to traffic density among Senegalese children : a cross-sectional study. Human experimental toxicology (2006 Nov) 25 (11) : 637-644

DIRECTION DES TRANSPORTS TERRESTRES, DIRECTION DE LA PRÉVISION ET DE LA STATISTIQUE. Division des études et projection macroéconomique Décembre 2001 : 35-8

DORDEVIC D., MIHAJLIDI-ZELIC A., RELIC D. Differentiation of the contribution of local resuspension from that of regional remote sources on trace elements content in the atmospheric aerosol in the Mediterranean area

HEINZE I., GROSS R., STEHLE P., DILLO D., (1998). Assessment of Lead exposure in school children from Jakarta. Environ- Healthy Perspect. ; 106(8) ; 499-501

HILARY A.G., 2001. The biological chemistry of lead. Current opinion in Chemical Biology 5, 223- 227

HINICHES J., DELIWIG O., BRUMSACK H. J., 2002. Lead in sediments and suspended particulate matter of German Bight : natural versus anthropogenic origin. Applied Geochemistry 17, 621-632.

HOSSEN M., 2002. Bangladesh environment facing the 21st century, second ed. Society for Environment and Human Development (SEHD), Dhaka, pp. 207-216.

IBGE (2000) : « Qualité de l'air en Région de Bruxelles- Capitale » Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement- Mesure à l'Immission- Annexe- 54p.

INSERM : EXPERTISE COLLECTIVE. Plomb dans l'environnement. Quels risques pour la santé ? Les éditions INSERM 1999, 461p

KARIM M.M., ISLAM M., HOQUE M.S., Current status, comprehensive management tool, and state-of-art solution for air quality in Bangladesh. Bangladesh environment 2000 (an outcome of ICBEN-2000). Bangladesh Poribesh Andolon (BAPA), Dhaka, pp. 1-28

KIRK-OTHMER- Encyclopedia of Chemical Technology, 4^e éd, vol. 15. New York, Willey Interscience Publ., 1995, pp. 69-157.

LANPHEAR B.P., BURGOON D.A., RUST S.W., EBERLY S., GALKE A.
Environmental Exposures to lead and urban children's blood lead levels.
Environ. Res ; 1998 ; 76 : 120-130

LEVELS OF LEAD IN URBAN SOILS FROM SELECTED IN A CENTRAL REGION OF PHILIPPINES. Environ. Sci. Pollution Res int ; 2006May ; 13(3) : 177-18

ORAMIP (Observatoire Régional de l'Air en Midi-Pyrénées)
Effet des polluants sur l'environnement et la santé
<http://www.oramip.org/html/301.air.php> (28/08/2006)

PENICAUT B., BONNEFOY C., MOESCH C., LACHATRE G.,
Inductively Coupled Plasma Spectrometry : Perspectives in analysis and biology.
2006, Vol64, Numéro 5, pp. 312-327

POPE III C.A., BRUNETT R.T., THUN M.N., CALLE E.E., KREWESKI D., ITO K., THURSTON G.D., 2002. Lung cancer, cardio pulmonary mortality and long term exposure to fine particulate air pollution. J Am. Med. Assoc. 287(9), 1132-1141.

PROSPERO J.M., GINOUX P., TORRES O., NICHOLSON S.E., GILL T.E., 2002.
Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the nimbus 7total ozone mapping spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Reviews of Geophysics* 40 (1), 1002.

ROUESSAC F. et ROUESSAC A. Analyse chimique ; Méthodes et techniques instrumentales modernes 1994, p. 19- 54

SABLIER M.- Couplage Chromatographique CG/SM/SM PE 1487 (2-10)

SALMA I., BALASHAZY I., WINKLER-HEIL R., HOFMANN W., ZARAY G., 2002.
Effect of particule mass size distribution on the deposition of aerosols in the human respiratory system. *Aerosol science* 33, 119-132.

-SFSP (1996) : « La pollution atmosphérique d'origine automobile et santé publique ». Bilan de 15ans de recherche internationale. Société Française de Santé Publique : 251p

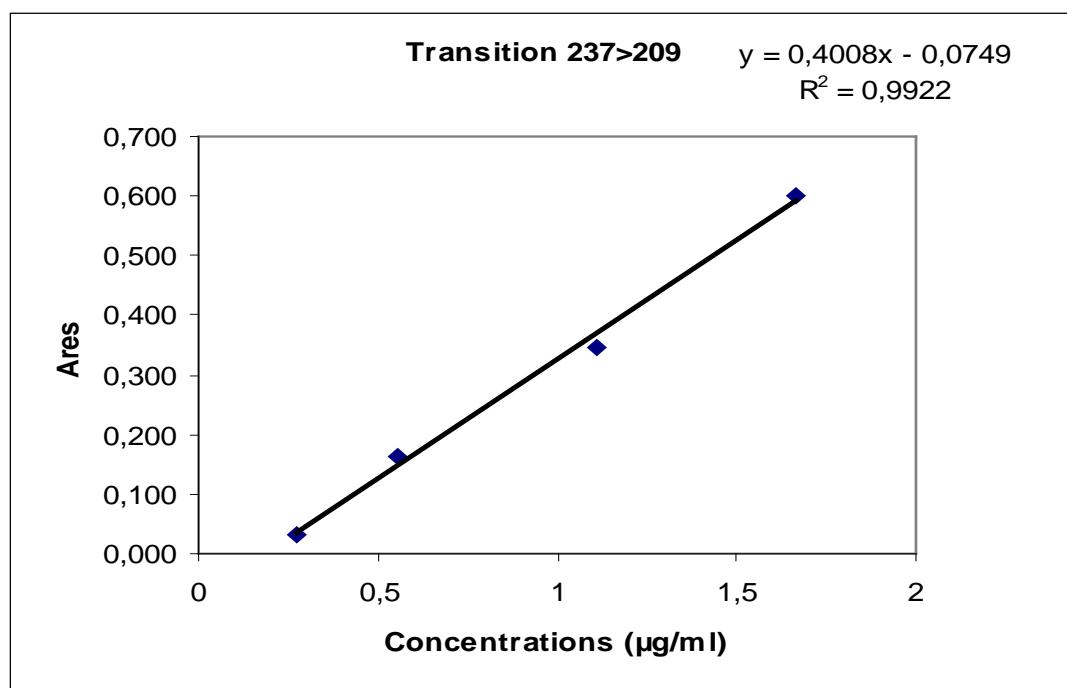
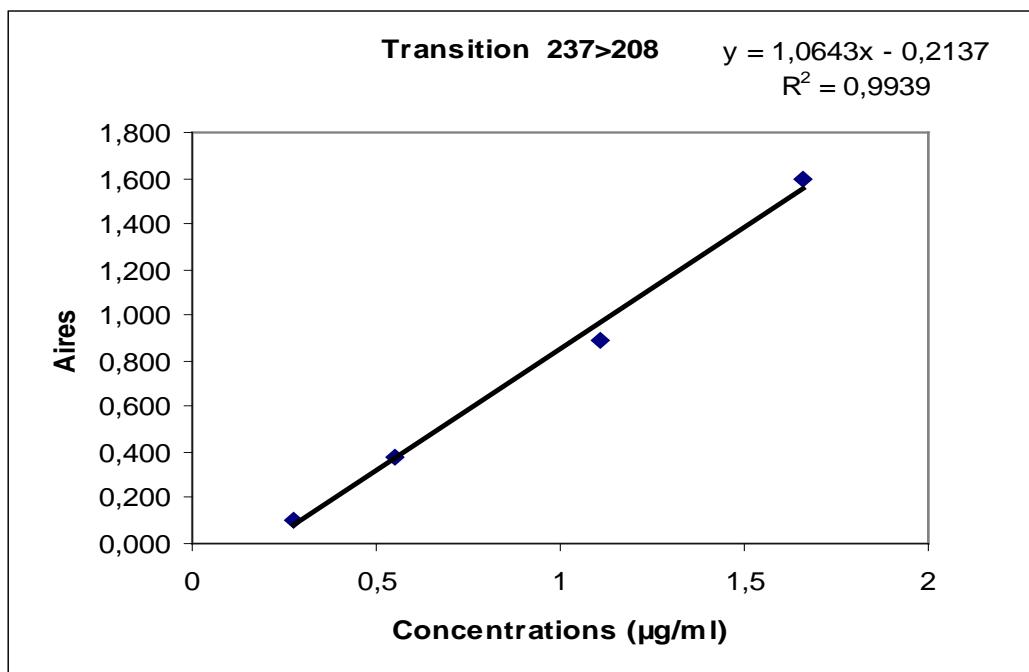
SHUN-HUA Y, ZHOU W., SONG J., PENG B-C., YUAN D., LU Y-M., QI P-P.,
Toxicity and health effects of vehicule emissions in Shanghai
Atmospheric Environment 34 (1999) 419-429

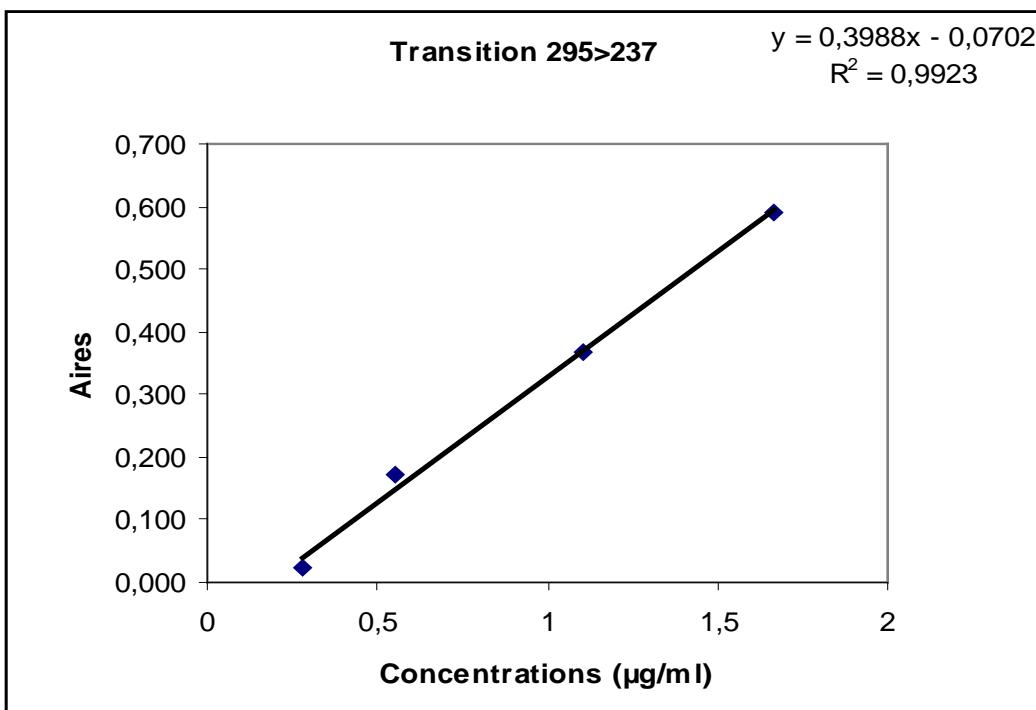
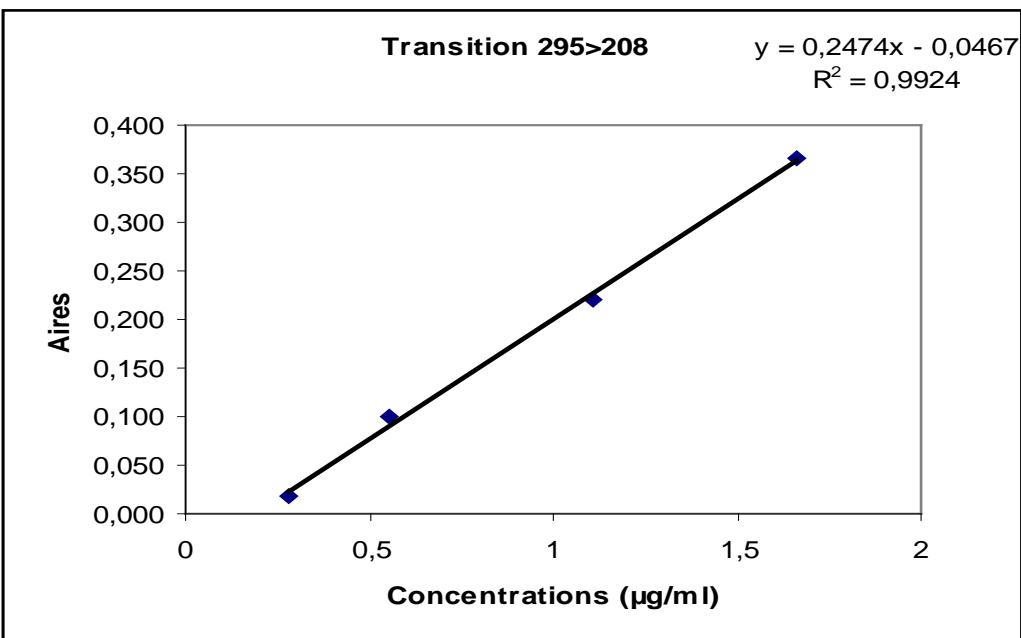
SUCHAROVA J. ; SUCHARA I. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : Comparaison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures
Analytica Chimica Acta 576 (2006) 163-176

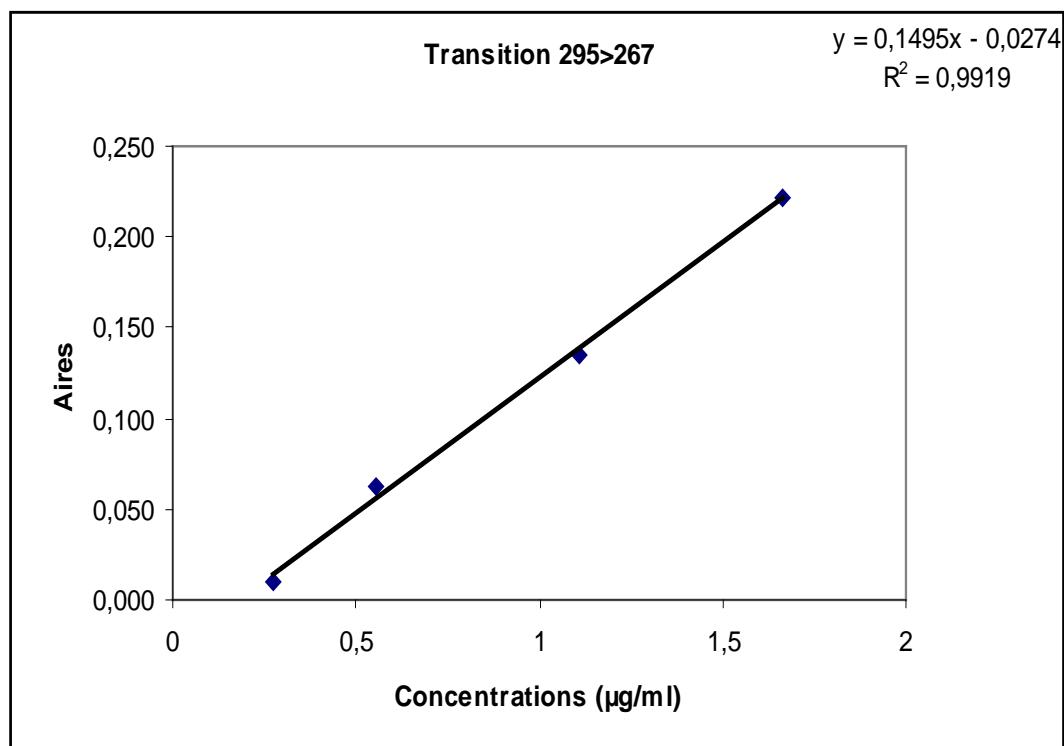
TRANCHANT J.- Chromatographie en phase gazeuse PE 1485 (1-7)

ANNEXES

ANNEXE 1 : COURBES D'ETALONNAGES







ANNEXE 2 :

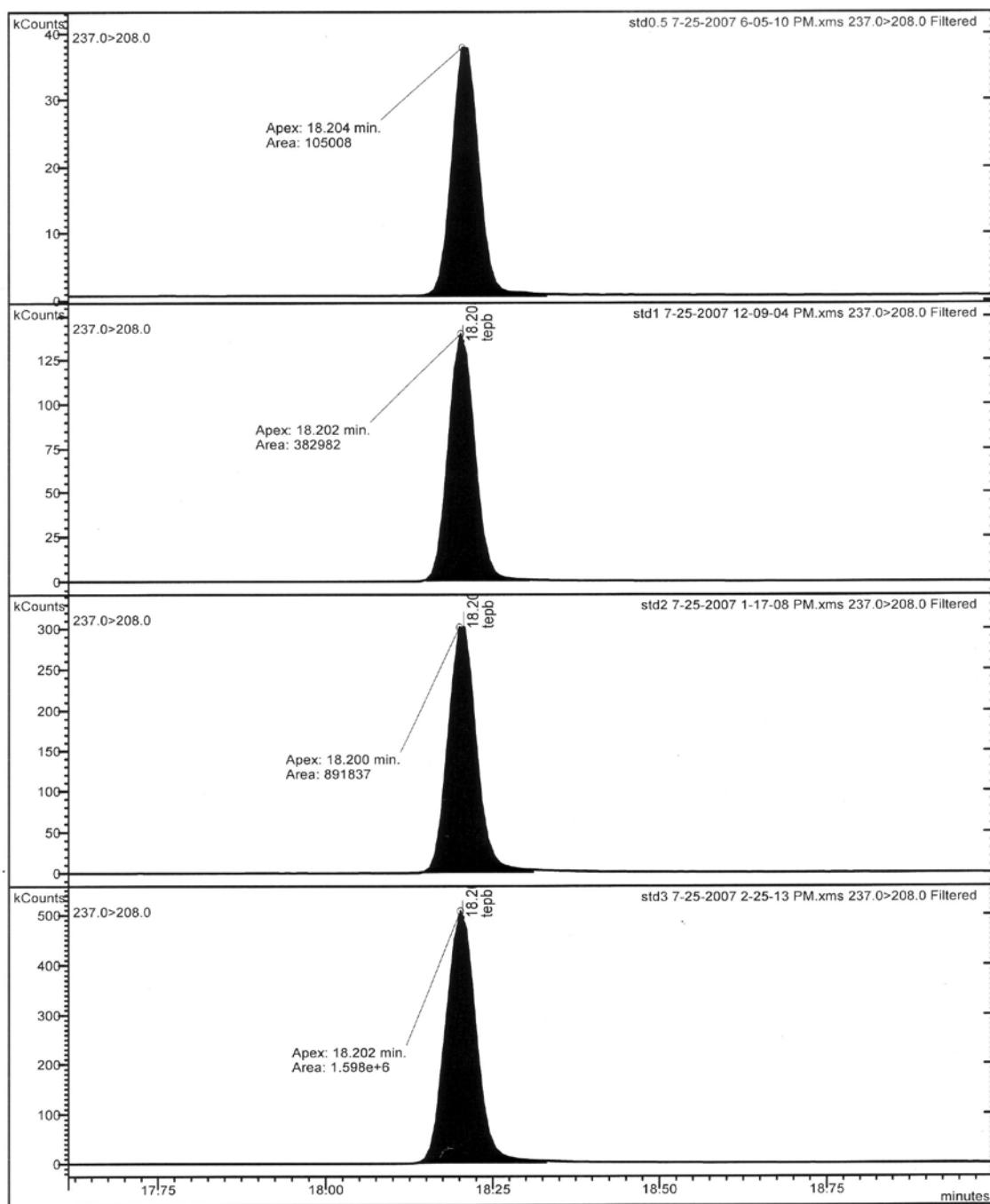
Tableau XIX : COMPARAISON DES TENEURS EN PLOMB OBTENUES ENTRE 2001 ET 2006
(The World Bank Clean air Initiative in Sub-Saharan African Cities 2001)

ANNEES	Teneurs en plomb dans l'essence
2001	0,8g/l
2002	0,4g /
2003	0,2g/l
Valeur maximale obtenue en 2006	0,00268g/l
Valeur minimale obtenue en 2006	0,00001g/l

**ANNEXE 3 : CHROMATOGRAMMES DU STANDARD (std) DU PLOMB TETRA ETHYLE (TEP)
POUR CHAQUE TRANSITION ET EN FONCTION DE LA CONCENTRATION**

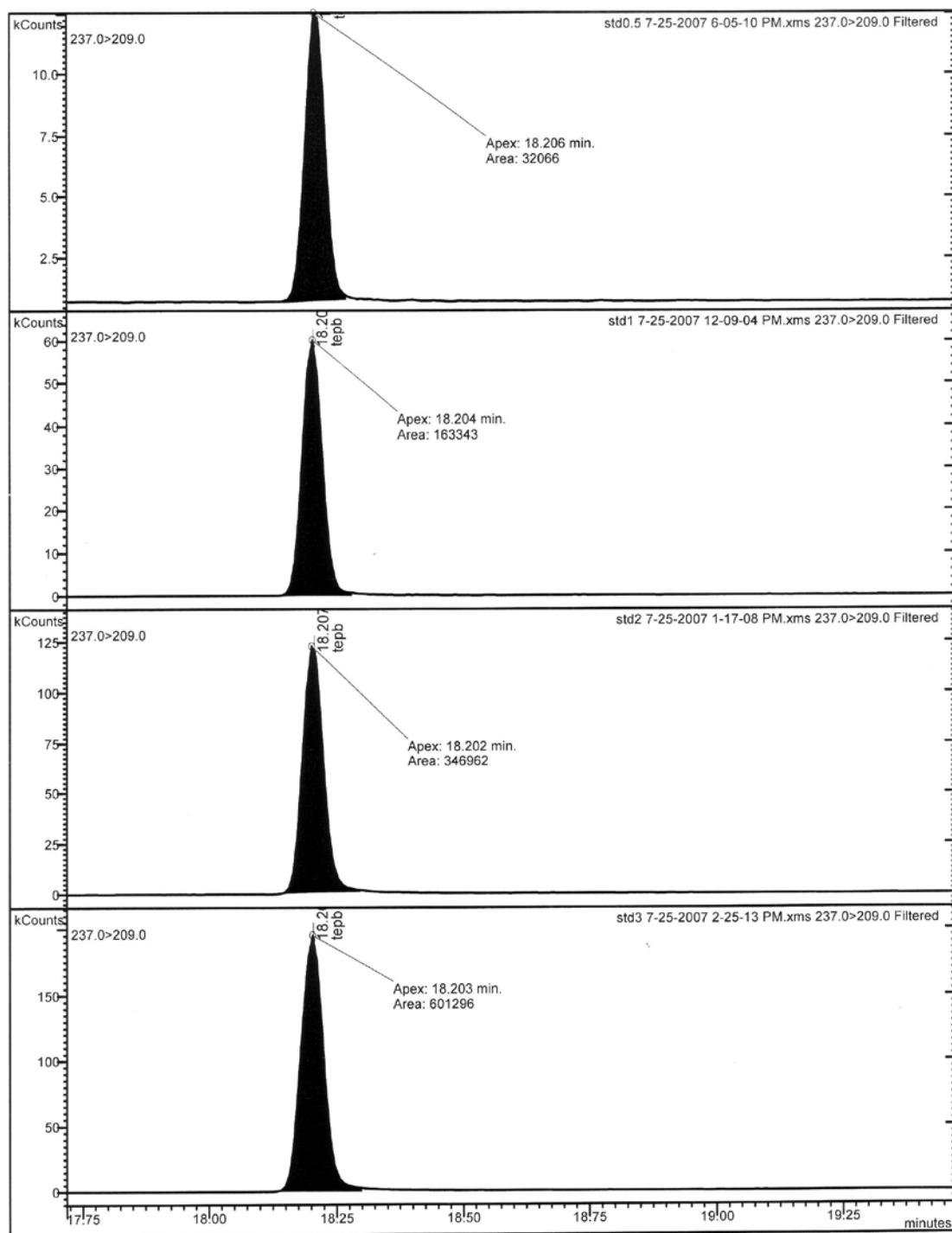
Print Date: 25 Jul 2007 18:42:29

Chromatogram Plots

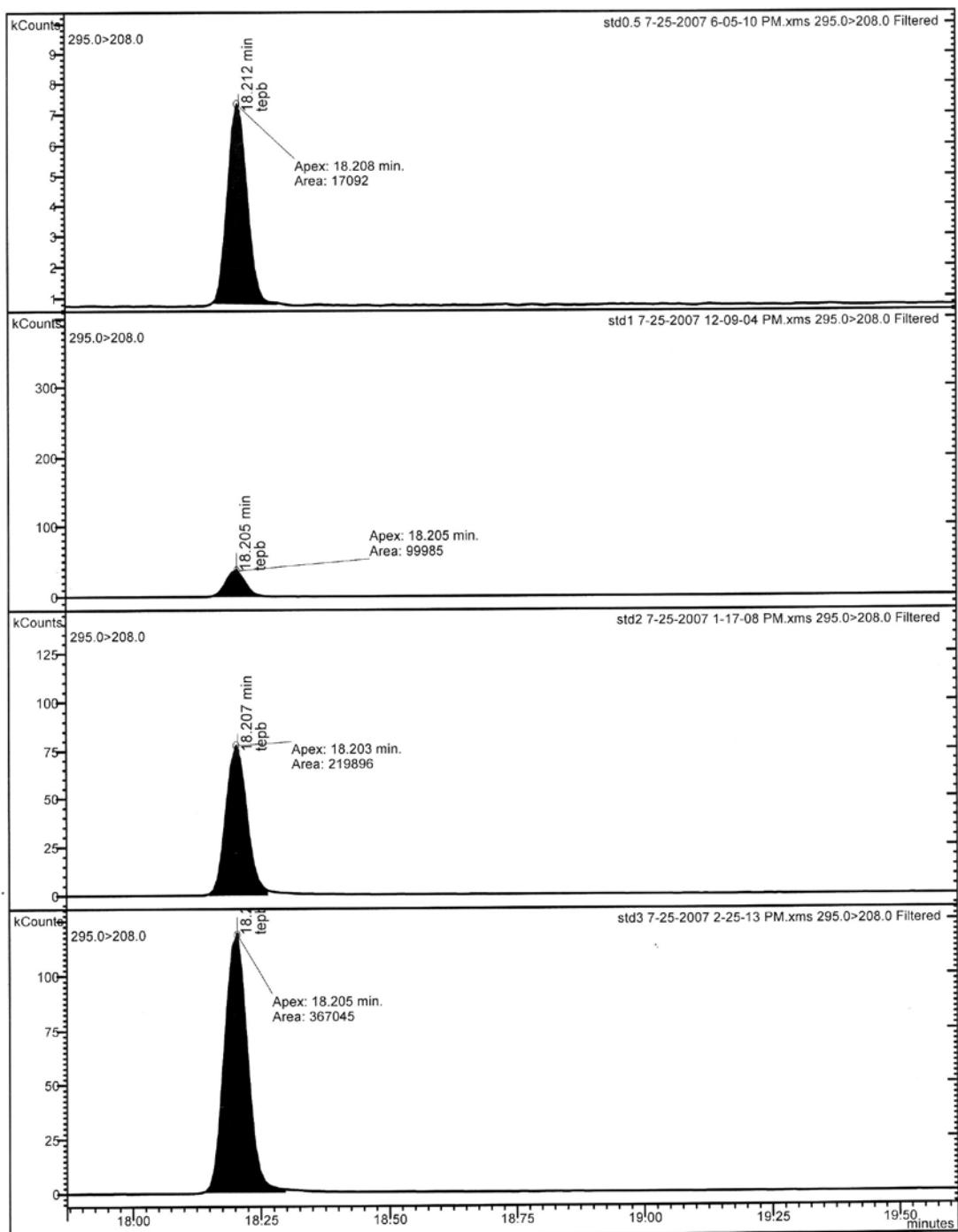


Print Date: 25 Jul 2007 18:52:14

Chromatogram Plots

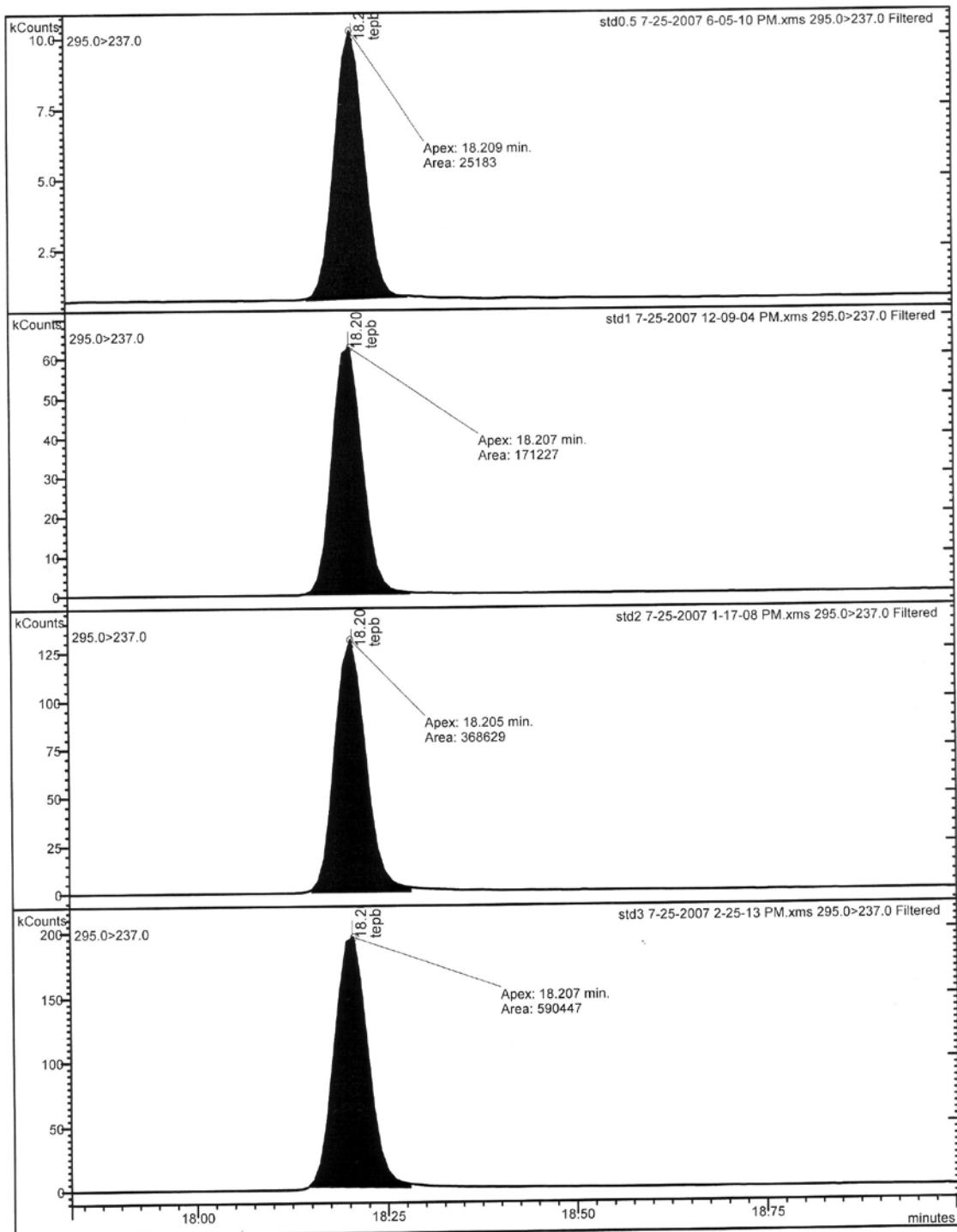


Chromatogram Plots



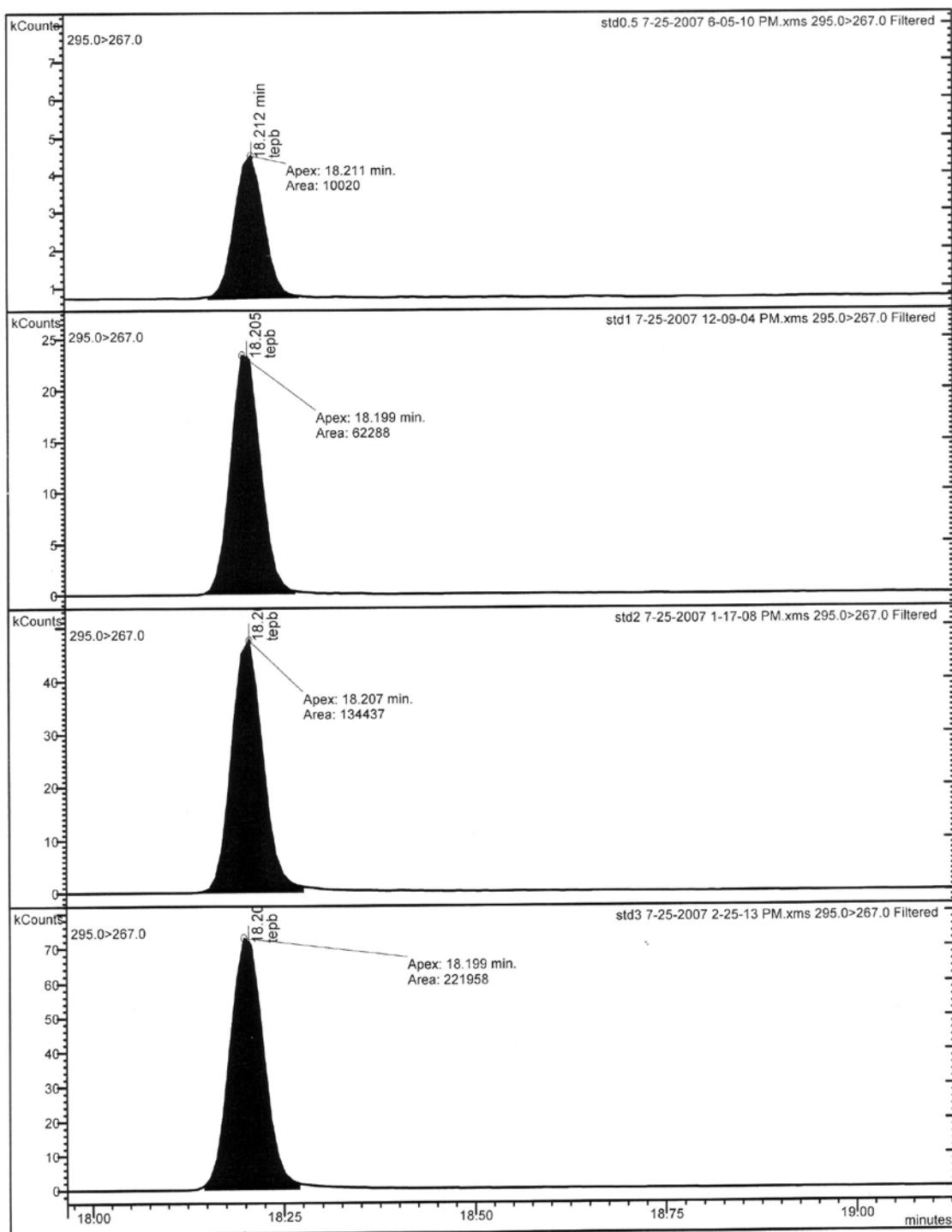
Print Date: 25 Jul 2007 18:57:23

Chromatogram Plots



Print Date: 25 Jul 2007 18:58:42

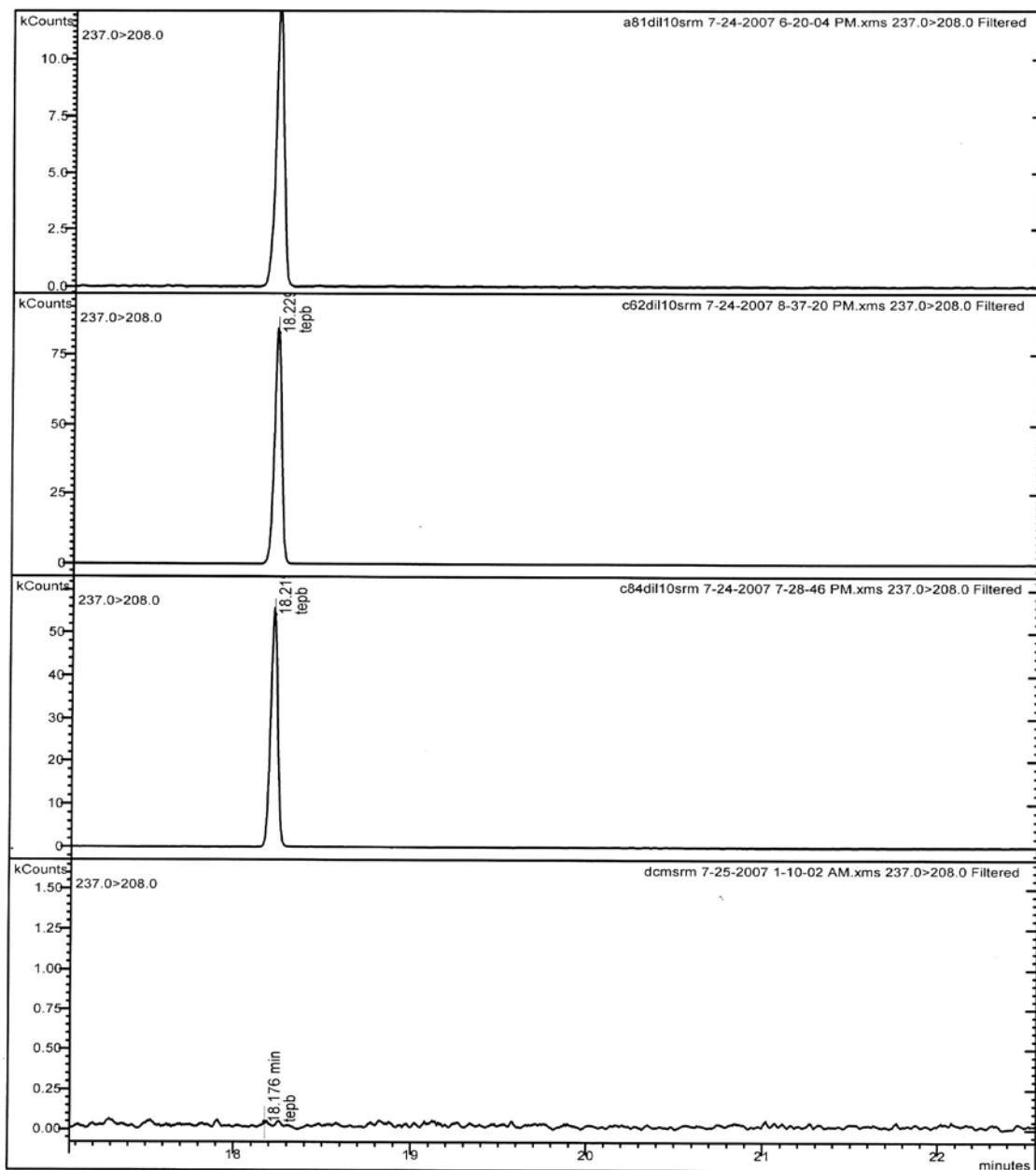
Chromatogram Plots



**ANNEXE 4 : CHROMATOGRAMMES DES ECHANTILLONS D'ESSENCES SHELL THIES (a8),
TOTAL KAOACK (c6), TOTAL THIES (c8) ET LE DICHLOROMETHANE (dmc)**

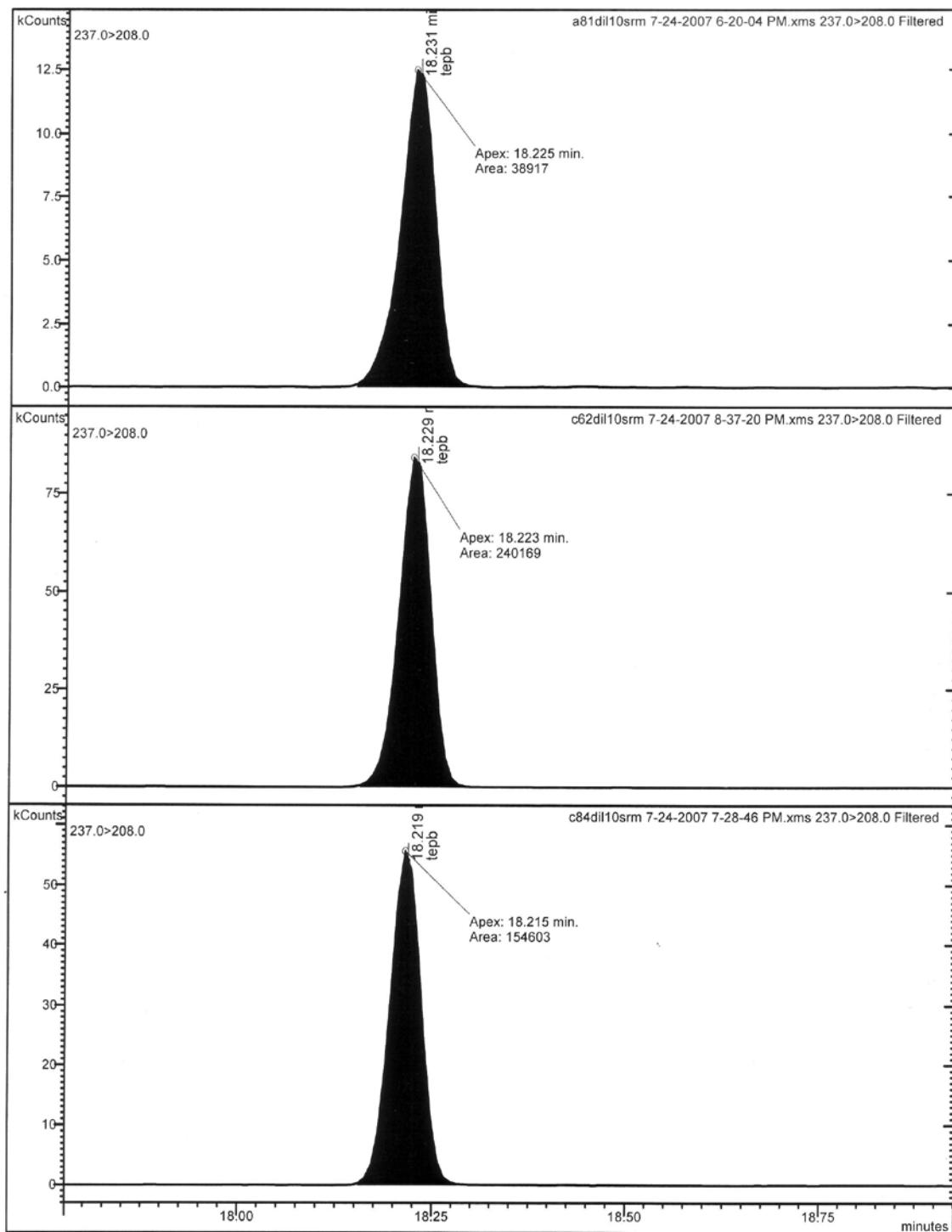
Print Date: 26 Jul 2007 19:10:36

Chromatogram Plots



Print Date: 26 Jul 2007 19:03:45

Chromatogram Plots

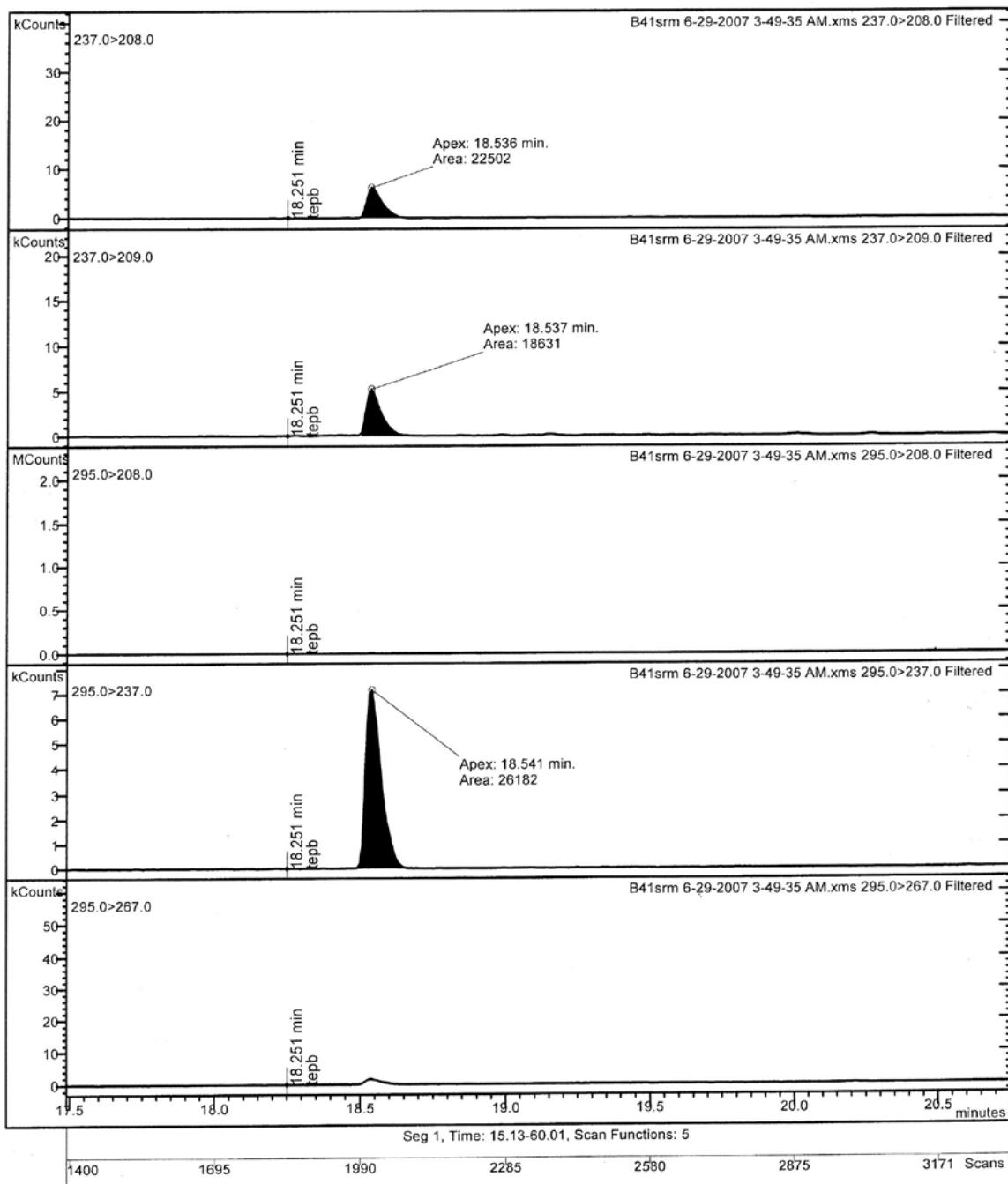


ANNEXE 5 : CHROMATOGRAMMES INDIQUANT L'APPARITION D'UN AUTRE COMPOSE LIANT LE Pb A 18,5MINUTES [MOBIL DAKAR B4, ELTON DAKAR (D4), TOUBA OIL (F1), L, STAR OIL (G1)]

Print Date: 10 Jul 2007 17:04:12

Chromatogram Plots

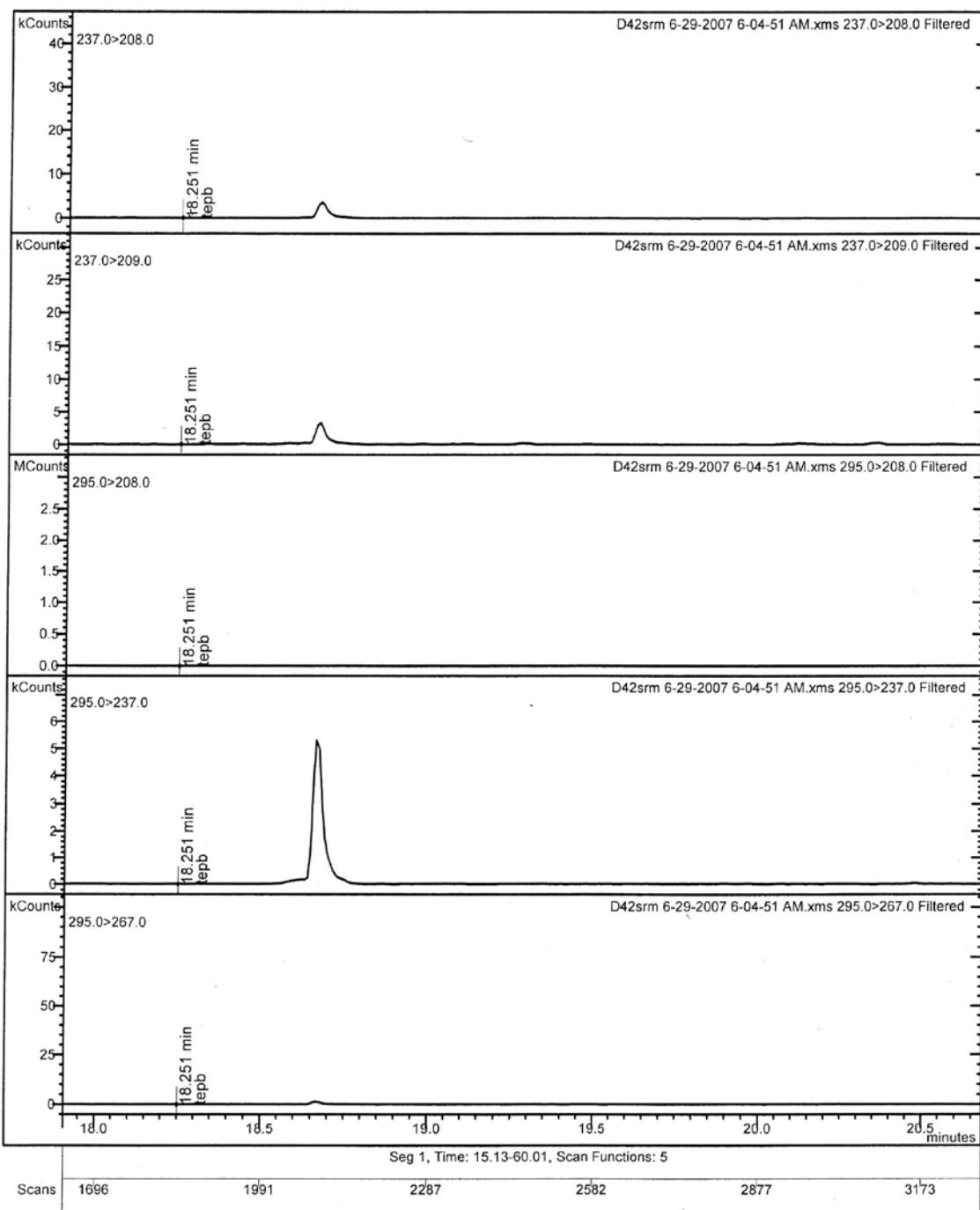
File: ...\\essaisfabrice\\essence\\essenceserie\\b41srm 6-29-2007 3-49-35 am.xms
 Sample: B41srm Operator: fc
 Scan Range: 1 - 26470 Time Range: 15.13 - 60.01 min. Date: 6/29/2007 3:49 AM



Print Date: 10 Jul 2007 17:08:22

Chromatogram Plots

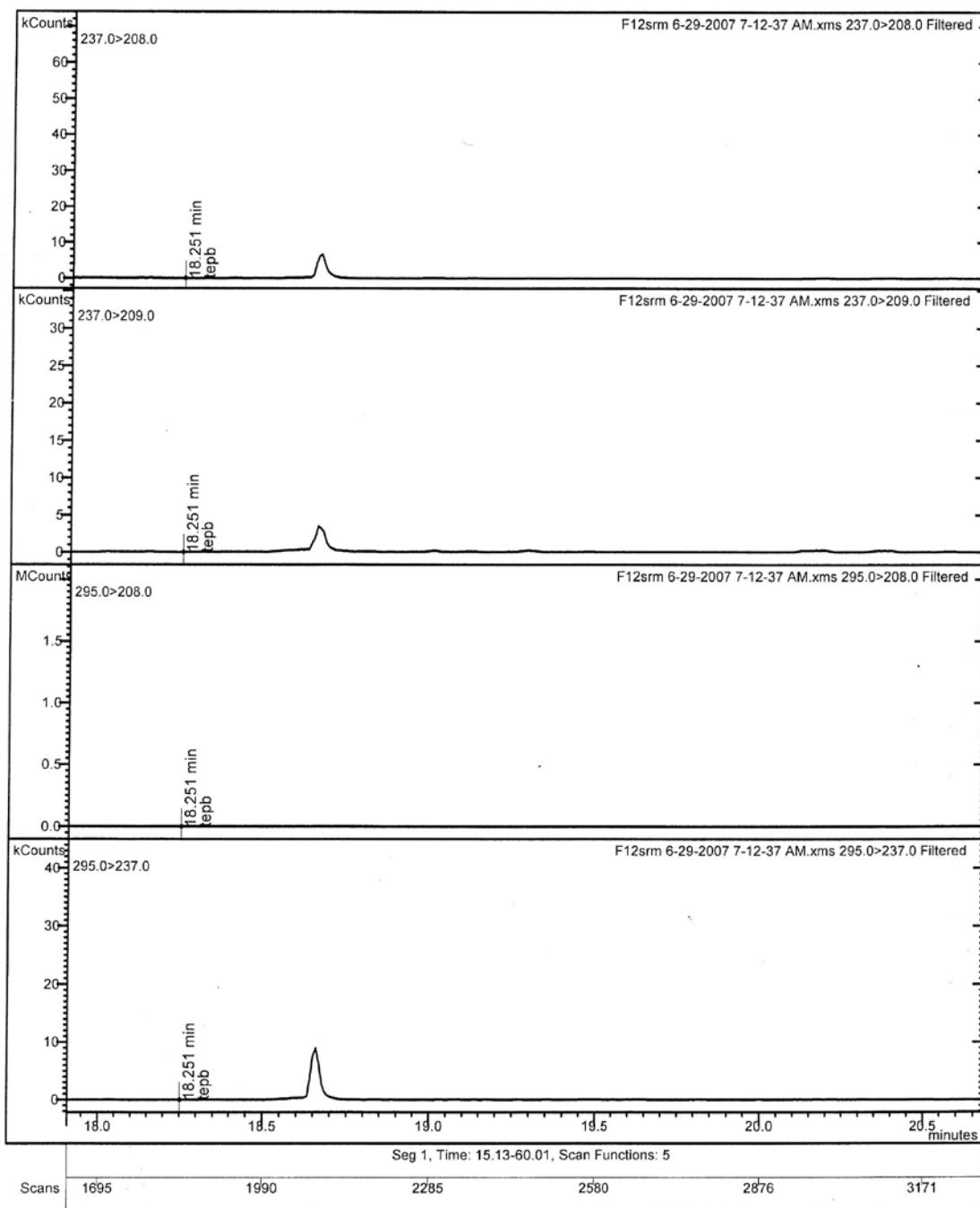
File: ...\\essaisfabrice\\essence\\essenceserie\\d42srm 6-29-2007 6-04-51 am.xms
Sample: D42srm
Scan Range: 1 - 26480 Time Range: 15.13 - 60.01 min.
Operator: fc
Date: 6/29/2007 6:04 AM



Print Date: 10 Jul 2007 17:09:22

Chromatogram Plots

File: ...\\essaisfabrice\\essence\\essenceserie\\f12srm 6-29-2007 7-12-37 am.xms
Sample: F12srm Operator: fc
Scan Range: 1 - 26470 Time Range: 15.13 - 60.01 min. Date: 6/29/2007 7:12 AM



Sample: G12smr
Scan Range: 1 - 26470 Time Range: 15.13 - 60.01 min.

G12smr 6-29-2007 1-34-09 am.xms

Operator: fc
Date: 6/29/2007 1:34 AM

